IEC 60666

Edition 2.0 2010-04

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE

colour inside

Detection and determination of specified additives in mineral insulating oils

Détection et dosage d'additifs spécifiques présents dans les huiles minérales isolantes

INTERNATIONAL
ELECTROTECHNICAL
COMMISSION

COMMISSION
ELECTROTECHNIQUE
INTERNATIONALE

PRICE CODE
CODE PRIX

V

ICS 17.220.99, 29.040.10

ISBN 978-2-88910-244-0

® Registered trademark of the International Electrotechnical Commission
Marque déposée de la Commission Electrotechnique Internationale

CONTENTS

FOREWORD 4
INTRODUCTION 6
1 Scope 7
2 Normative references 7
3 Methods for the determination of anti-oxidant additives 7
3.1 Determination of phenolic and amine-based antioxidants by infrared (IR) spectrophotometry – Method A 7
3.1.1 Introductory remark 7
3.1.2 Equipment, materials and solvents 8
3.1.3 Sample preparation 8
3.1.4 Calibration 8
3.1.5 Analysis 9
3.1.6 Calculation 9
3.1.7 Precision 10
3.1.8 Repeatability 10
3.1.9 Reproducibility 10
3.1.10 Report 10
3.2 Determination of 2,6-di-tert-butyl-para-cresol by IR spectrophotometry – Method B 10
3.2.1 Calibration 11
3.2.2 Sample test – New or used oil 11
3.2.3 Precision 11
3.2.4 Repeatability 11
3.2.5 Reproducibility 11
3.2.6 Report 12
3.3 Determination of 2,6-di-tert-butyl-para-cresol (DBPC) by high performance liquid chromatography (HPLC) 12
3.3.1 Introductory remark 12
3.3.2 Materials and equipment 12
3.3.3 Reagents and solvents 12
3.3.4 Solid-liquid extraction 12
3.3.5 Analysis of the extract 12
3.3.6 Calculation 13
3.3.7 Precision 13
3.3.8 Repeatability 13
3.3.9 Reproducibility 13
3.3.10 Report 13
3.4 Determination of phenolic inhibitors by gas chromatography – Mass spectrometry (GC-MS) 14
3.4.1 Summary of method 14
3.4.2 Example of instrument parameters 14
3.4.3 GC accessories 14
3.4.4 Calibration standard solutions 14
3.4.5 Internal standard solutions 14
3.4.6 Preparation of samples and calibration standards 15
3.4.7 Analytical procedure 15
3.4.8 Calculation of results 15
3.4.9 Precision 16

3.4.10 Report 16
Annex A (informative) Detection of anti-oxidant additives by thin layer chromatography (TLC) 17
Annex B (informative) Analysis method for determination of passivators in mineral oils by high performance liquid chromatography (HPLC) 22
Annex C (informative) Determination of pour point depressants by gel permeation chromatography 30
Bibliography 32

Figure A.1 – Typical infrared spectrum to determine DBPC content 19
Figure A.2 – Typical infrared spectrum with 0,3 % DBPC 20
Figure A.3 – Typical HPLC chromatogram to determine DBPC content 21
Figure B.1 – UV spectra of TTAA (in blue) and BTA (in red) 26

Table B.1 – Examples of separation conditions 26
Table B.2 – Repeatability 29
Table B.3 – Reproducibility 29

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

DETECTION AND DETERMINATION OF SPECIFIED ADDITIVES IN MINERAL INSULATING OILS

FOREWORD

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

International Standard IEC 60666 has been prepared by IEC technical committee 10: Fluids for electrotechnical applications.

This second edition cancels and replaces the first edition, published in 1979, and constitutes a technical revision.

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

– a change in the title from "Detection and determination of specified anti-oxidant additives in insulating oils" to "Detection and determination of specified additives in mineral insulating oils". The previous edition only addressed the detection and determination of anti-oxidant additives, with particular regard to the DBPC, phenolic inhibitors and anthranilic acid;
– more advanced methods for the determination of such anti-oxidant additives;
– new Annexes B and C which provide methods for the determination of two additives different from the anti-oxidants. In particular, Annex B contains a method for the determination of the concentration in used and unused insulating mineral oils of passivators of the family of derivatives of benzotriazole. Annex C contains a method

for the qualitative identification of pour point depressants used in some commercially available paraffinic oils to improve their low temperature properties.

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

FDIS	Report on voting
10/803/FDIS	10/807/RVD

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

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

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

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

IMPORTANT – The 'colour inside' logo on the cover page of this publication indicates that it contains colours which are considered to be useful for the correct understanding of its contents. Users should therefore print this document using a colour printer.

INTRODUCTION

General caution, health, safety and environmental protection

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

The mineral oils which are the subject of this standard should be handled with due regard to personal hygiene. Direct contact with eyes may cause slight irritation. In the case of eye contact, irrigation with copious quantities of clean running water should be carried out and medical advice sought.

Some of the tests specified in this standard involve the use of processes that could lead to a hazardous situation. Attention is drawn to the relevant standard for guidance.

This standard involves mineral oils, chemicals and used sample containers. The disposal of these items should be carried out in accordance with current national legislation with regard to the impact on the environment. Every precaution should be taken to prevent the release into the environment of mineral oil.

DETECTION AND DETERMINATION OF SPECIFIED ADDITIVES IN MINERAL INSULATING OILS

1 Scope

The methods described in this International Standard concern the detection and determination of specified additives in unused and used mineral insulating oils.

The detection methods may be applied to assess whether or not a mineral insulating oil contains an additive as specified by the supplier.

The determination methods are used for the quantitative determination of additives known to be present or previously detected by the appropriate detection method.

2 Normative references

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

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

IEC 60475, *Method of sampling liquid dielectrics*

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

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS 36
INTRODUCTION 38
1 Domaine d'application 39
2 Références normatives 39
3 Méthodes de détection des additifs antioxydants 39
3.1 Détermination des antioxydants phénoliques et à base d'amine par spectrophotométrie infrarouge (IR) – Méthode A 39
3.1.1 Remarques introductives 39
3.1.2 Equipement, matériaux et solvants 40
3.1.3 Préparation de l'échantillon 40
3.1.4 Etalonnage 40
3.1.5 Analyse 41
3.1.6 Calcul 42
3.1.7 Précision 42
3.1.8 Répétabilité 42
3.1.9 Reproductibilité 42
3.1.10 Rapport 43
3.2 Dosage du 2,6-di-tert-butyl-para-crésol par spectrophotométrie IR – Méthode B 43
3.2.1 Etalonnage 43
3.2.2 Essai sur prélèvements – Huile neuve ou usagée 43
3.2.3 Précision 43
3.2.4 Répétabilité 44
3.2.5 Reproductibilité 44
3.2.6 Rapport 44
3.3 Dosage du 2,6-di-tert-butyl-para-crésol (DBPC) par chromatographie liquide à haute performance (CLHP) 44
3.3.1 Remarques introductives 44
3.3.2 Matériaux et équipement 44
3.3.3 Réactifs et solvants 44
3.3.4 Extraction solide-liquide 45
3.3.5 Analyse de l'extrait 45
3.3.6 Calcul 45
3.3.7 Précision 45
3.3.8 Répétabilité 45
3.3.9 Reproductibilité 46
3.3.10 Rapport 46
3.4 Dosage des inhibiteurs phénoliques par chromatographie en phase gazeuse – Spectrométrie de masse (GC-MS) 46
3.4.1 Résumé de la méthode 46
3.4.2 Exemple de paramètres d'instruments de mesure 46
3.4.3 Accessoires GC 47
3.4.4 Solutions relatives à l'étalon 47
3.4.5 Solutions étalons internes 47
3.4.6 Préparation des échantillons et des étalons 47
3.4.7 Procédure analytique 47
3.4.8 Calcul des résultats 48
3.4.9 Précision 48

3.4.10 Rapport 48
Annexe A (informative) Détection d'additifs antioxydants par chromatographie en couche mince (CCM) 49
Annexe B (informative) Méthode d'analyse pour le dosage des passivants dans les huiles minérales par chromatographie liquide à haute performance (CLHP) 54
Annexe C (informative) Dosage des abaisseurs de point d'écoulement par chromatographie par perméation de gel 62
Bibliographie 64

Figure A.1 – Spectre infrarouge typique en vue de déterminer la teneur en DBPC 51
Figure A.2 – Spectre infrarouge typique avec 0,3 % DBPC 52
Figure A.3 – Chromatogramme CLHP typique en vue de déterminer la teneur en DBPC 53
Figure B.1 – Spectre UV du TTAA (en bleu) et de BTA (en rouge) 58

Tableau B.1 – Exemples de conditions de séparation 58
Tableau B.2 – Répétabilité 61
Tableau B.3 – Reproductibilité 61

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

_____

DÉTECTION ET DOSAGE D'ADDITIFS SPÉCIFIQUES PRÉSENTS DANS LES HUILES MINÉRALES ISOLANTES

AVANT-PROPOS

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

La Norme internationale CEI 60666 a été établie par le comité d'études 10 de la CEI: Fluides pour applications électrotechniques.

Cette seconde édition annule et remplace la première édition publiée en 1979 et constitue une révision technique.

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

– un changement dans le titre de « Détection et dosage d'additifs antioxydants spécifiques présents dans les huiles isolantes » à « Détection et dosage d'additifs spécifiques présents dans les huiles minérales isolantes ». L'édition précédente ne traitait que de la détection et la détermination des additifs antioxydants, avec un accent sur le DBPC, les inhibiteurs phénoliques et l'acide anthranilique;
– des méthodes plus évoluées pour la détermination de tels additifs antioxydants;
– les nouvelles Annexes B et C, qui donnent des méthodes pour la détermination de deux additifs différents de l'anti-oxydant. En particulier, l'Annexe B contient une

méthode pour la détermination de la concentration, dans les huiles minérales isolantes neuves et usagées des passivants de la famille des dérivés de benzotriazole. L'Annexe C contient une méthode pour l'identification qualitative des améliorants de point d'écoulement utilisés dans certaines huiles paraffiniques disponibles sur le marché pour améliorer leurs propriétés à basse température.

Le texte de cette norme est issu des documents suivants:

FDIS	Rapport de vote
10/803/FDIS	10/807/RVD

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

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

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

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

IMPORTANT – Le logo "colour inside" qui se trouve sur la page de couverture de cette publication indique qu'elle contient des couleurs qui sont considérées comme utiles à une bonne compréhension de son contenu. Les utilisateurs devraient, par conséquent, imprimer cette publication en utilisant une imprimante couleur.

INTRODUCTION

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

La présente Norme internationale n'est pas censée aborder tous les problèmes de sécurité associés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur de la norme d'établir les pratiques sanitaires et de sécurité appropriées et de déterminer l'applicabilité des limites réglementaires avant utilisation.

Il est recommandé de manipuler les huiles minérales qui font l'objet de la présente norme dans le respect de l'hygiène des personnes. Un contact direct avec les yeux peut provoquer une légère irritation. Dans le cas d'un contact oculaire, il convient d'effectuer un lavage avec une grande quantité d'eau courante propre et de consulter un médecin.

Certains des essais spécifiés dans la présente norme impliquent des opérations pouvant conduire à une situation dangereuse. L'attention est attirée sur la norme applicable à des fins de guide.

La présente norme inclut les huiles minérales, les produits chimiques et les récipients d'échantillons usagés. Il convient d'éliminer ces éléments conformément à la législation nationale en vigueur pour ce qui concerne l'impact sur l'environnement. Il convient de prendre toutes les précautions pour éviter de rejeter ces huiles minérales dans l'environnement.

DÉTECTION ET DOSAGE D'ADDITIFS SPÉCIFIQUES PRÉSENTS DANS LES HUILES MINÉRALES ISOLANTES

1 Domaine d'application

Les méthodes décrites dans la présente Norme internationale concernent la détection et le dosage d'additifs spécifiques dans les huiles minérales isolantes neuves et usagées.

Les méthodes de détection peuvent être appliquées pour vérifier si une huile isolante minérale contient ou non un additif comme le déclare le fournisseur.

Les méthodes de dosage sont utilisées pour le dosage quantitatif des additifs préalablement décelés par la méthode de détection appropriée.

2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

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

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

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