IEC 62697-1

Edition 1.0 2012-08

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE

colour inside

Test methods for quantitative determination of corrosive sulfur compounds in unused and used insulating liquids – Part 1: Test method for quantitative determination of dibenzyldisulfide (DBDS)

Méthodes d'essai pour la détermination quantitative des composés de soufre corrosif dans les liquides isolants usagés et neufs – Partie 1: Méthode d'essai pour la détermination quantitative du disulfure de dibenzyle (DBDS)

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

COMMISSION ELECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

PRICE CODE
CODE PRIX

V

ICS 29.040

ISBN 978-2-83220-305-7

Warning! Make sure that you obtained this publication from an authorized distributor.
Attention! Veuillez vous assurer que vous avez obtenu cette publication via un distributeur agréé.

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

CONTENTS

FOREWORD 5
INTRODUCTION 7
1 Scope 9
2 Normative references 9
3 Terms, definitions and abbreviations 9
3.1 Terms and definitions 9
3.2 Abbreviations 13
4 Sampling 13
5 Procedure 13
5.1 Principle 13
5.2 Significance and use 13
5.3 Interferences 14
5.3.1 Co-eluting compounds 14
5.3.2 Electron capture detector (ECD) 14
5.3.3 Atomic emission detector (AED) 14
5.3.4 Mass spectrometer (MS) 14
5.3.5 MS/MS 14
5.3.6 Interference from the matrix 14
5.4 Apparatus 15
5.4.1 Balance 15
5.4.2 Gas chromatography system 15
5.4.3 Data system 16
5.5 Reagents and materials 16
5.5.1 Purity of reagents 16
5.5.2 Gases 16
5.5.3 Solvents 16
5.6 Standard materials 16
5.6.1 Dibenzyl disulfide (DBDS) 16
5.6.2 Diphenyl disulfide (DPDS) 16
5.6.3 Blank oil 16
5.7 Standard solutions 17
5.7.1 Stock solution 17
5.7.2 Internal standard (IS) solution 17
6 Instrument set-up 17
6.1 Gas chromatograph 17
6.1.1 General 17
6.1.2 Carrier gas 17
6.1.3 Injector 17
6.1.4 Separation parameters 17
6.1.5 ECD detection 18
6.1.6 AED detection 18
6.1.7 MS detection 18
6.1.8 MS/MS detection 18
6.2 Calibration 19
6.2.1 General 19
6.2.2 Calibration procedure 19

6.2.3 Response factor determination (ECD and AED) 19
6.2.4 Response factor determination (MS) 19
6.2.5 Response factor determination (MS/MS) 20
6.3 Analysis 20
6.3.1 Sample pre-treatment 20
6.3.2 Sample injection 20
6.3.3 Chromatographic run 20
6.3.4 Peak integration 20
6.4 Calculations 21
6.4.1 ECD and AED 21
6.4.2 Mass spectrometer (MS) 21
6.4.3 MS/MS 21
6.5 Results 21
7 Precision data 21
7.1 Detection limit 21
7.2 Repeatability 22
7.3 Reproducibility 22
8 Report 22
Annex A (informative) Figures with typical chromatograms and results 23
Annex B (informative) Operating parameters for other suitable detectors 30
Bibliography 31

Figure A.1 – GC-ECD chromatogram of 2 mg kg^{-1} DBDS and DPDS (IS) in white mineral oil 23
Figure A.2 – GC-ECD chromatogram of 200 mg kg^{-1} DBDS and DPDS (IS) in white mineral oil 24
Figure A.3 – GC-ECD chromatogram of commercial mineral insulating oil with a known DBDS contamination 24
Figure A.4 – GC-ECD chromatogram of commercial mineral insulating oil with no known DBDS contamination 25
Figure A.5 – GC-ECD chromatogram of commercial mineral insulating oil with known DBDS contamination fortified with acommercial polychlorinated biphenyls (PCBs) formulation 25
Figure A.6 – Carbon and sulfur (C-S) oil finger prints of a commercial mineral insulating oil with known DBDS contamination obtained with GC-AED 26
Figure A.7 – C-S oil fingerprints of a commercial mineral insulating oil with no known DBDS contamination obtained with GC-AED 26
Figure A.8 – C-S oil fingerprints of a commercial mineral insulating oil with known DBDS contamination obtained with GC-AED 27
Figure A.9 – Extracted ion chromatograms of DPDS (IS) molecular ion m/z 218 and DBDS molecular ion m/z 246 in white mineral fortified with DBDS, concentration 4 mg kg^{-1} 27
Figure A.10 – Extracted ion chromatograms DPDS (IS) molecular ion m/z 218 and DBDS molecular ion m/z 246 in commercial mineral insulating oil with known DBDS contamination 28
Figure A.11 – Extracted ion chromatograms m/z 109 derived from CID of DPDS (IS) molecular ion m/z 218 and m/z 91 derived from CID of DBDS molecular ion m/z 246 in white mineral fortified with DBDS (4 mg/kg) 28

Figure A.12 – Extracted ion chromatograms m/z 109 derived from CID of DPDS (IS) molecular ion m/z 218 and m/z 91 derived from CID of DBDS molecular ion m/z 246 in a commercial mineral oil with known DBDS contamination 29

Table 1 – Column oven temperature programming parameters 18
Table 2 – Mass spectrometer parameters 18
Table 3 – Repeatability limit 22
Table 4 – Reproducibility limit 22

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

TEST METHODS FOR QUANTITATIVE DETERMINATION OF CORROSIVE SULFUR COMPOUNDS IN UNUSED AND USED INSULATING LIQUIDS –

Part 1: Test method for quantitative determination of dibenzyldisulfide (DBDS)

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 62697-1 has been prepared by IEC technical committee 10: Fluids for electrotechnical applications.

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

FDIS	Report on voting
10/887/FDIS	10/891/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

Sulfur can be present in insulating liquids in various forms, including elemental sulfur, inorganic sulfur compounds and organic sulfur compounds. The number of diverse sulfur species comprised of different isomers and homologous can run into hundreds. The total sulfur(TS) concentration in insulating liquids depends on the origin of the liquid, refining processes and the degree of refining and formulation including addition of additives to the base oils. Base oils include mineral based paraffinic and naphthenic oils, synthetic iso-paraffins obtained through gas to liquid conversion process (GTL-Fischer-Tropsch), esters, poly alpha olefins, poly alkylene glycols, etc. Additives can be comprised of electrostatic discharge depressants, metal deactivators, metal passivators, phenolic and sulfur containing antioxidants such as the polysulfides, disulfides, dibenzyl disulfide (DBDS), etc.

Certain sulfur compounds present in the insulating liquids exhibit antioxidant and metal deactivating properties without being corrosive, whereas other sulfur compounds have been known to react with metal surfaces. Specifically, sulfur compounds such as mercaptans are very corrosive to metallic components of electrical devices. Presence of these corrosive sulfur species has been linked to failures of electrical equipment used in generation, transmission and distribution of electrical energy for several decades. Therefore, the IEC standard for mineral insulating oils states that corrosive sulfur compounds shall not be present in unused and used insulating liquids (see IEC 60296) [5][1].

Recently, the serious detrimental impact of corrosive sulfur has been linked to the presence of a specific highly corrosive sulfur compound, DBDS. This compound has been found in certain mineral insulating oils [1, 14, 15, 16]; presence of this compound has been shown to result in copper sulfide formation on the surfaces of copper conductors under normal operating conditions of transformers [2].

Current standard test methods for detection of corrosive sulfur (ASTM D1275, methods A and B, and DIN 51353) and potentially corrosive sulfur in used and unused insulating oil (IEC 62535) are empirical and qualitative. These methods rely on visual and subjective perception of colour profiles. The methods do not yield quantitative results in regard to the concentration of DBDS or other corrosive sulfur compounds present in insulating liquids.

Furthermore, methods for corrosive sulfur and potentially corrosive sulfur in insulating liquids (ASTM D1275, method B and IEC 62535) are applicable only to mineral insulating oils that do not contain a metal passivator additive, the methods otherwise can yield negative results even when corrosive sulfur compounds are present in the insulating liquids – thus providing a false negative test result. On the other hand, the test method when used with aged insulating oils (e.g. those with relative high acidity), may give ambiguous results and lead to a false positive test result. Further analysis of insulating liquids is stipulated, e.g. IEC 62535 specifies that if there are any doubts in the interpretation of the results of inspection of paper, the composition of precipitate should be analyzed by other methods (for example by SEM-EDX).

For this reason, IEC TC 10 WG 37 was set up to prepare test methods for the unambiguous quantitative determination of corrosive sulfur compounds in unused and used insulating liquids. Because of the complexity of such determinations, the test methods are divided into three parts:

Part 1 – Test method for quantitative determination of dibenzyldisulfide (DBDS).

Part 2 – Test methods for quantitative determination of total corrosive sulfur (TCS).

Part 3 – Test methods for quantitative determination of total mercaptans and disulfides (TMD) and other targeted corrosive sulfur species.

---

[1] Figures in square brackets refer to the bibliography.

Health and safety

This part of IEC 62697 does not purport to address all the safety problems associated with its use. It is the responsibility of the user of the standard to establish appropriate health and safety practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.

The insulating liquids 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.

Environment

This standard involves mineral insulating oils, natural ester insulating liquids, 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 of chemicals used during the test into the environment.

TEST METHODS FOR QUANTITATIVE DETERMINATION OF CORROSIVE SULFUR COMPOUNDS IN UNUSED AND USED INSULATING LIQUIDS –

Part 1: Test method for quantitative determination of dibenzyldisulfide (DBDS)

1 Scope

This part of IEC 62697 specifies a test method for the quantitative determination of corrosive sulfur compounds-dibenzyl disulfide (DBDS) in used and unused insulating liquids over a 5 – 600 mg kg^{-1} concentration range.

2 Normative references

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

IEC 60475, *Method of sampling liquid dielectrics*

IEC 62535:2008, *Insulating liquids – Test method for detection of potentially corrosive sulfur in used and unused insulating oil*

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS 35
INTRODUCTION 37
1 Domaine d'application 39
2 Références normatives 39
3 Termes, définitions et abréviations 39
3.1 Termes et définitions 39
3.2 Abréviations 43
4 Echantillonnage 43
5 Procédure 43
5.1 Principe 43
5.2 Signification et utilisation 44
5.3 Interférences 44
5.3.1 Composés coéluants 44
5.3.2 Détecteur à capture d'électrons (DCE) 44
5.3.3 Détecteur à émission atomique (AED) 44
5.3.4 Spectromètre de masse (SM) 44
5.3.5 MS/MS 45
5.3.6 Interférence provenant de la matrice 45
5.4 Appareil 45
5.4.1 Balance 45
5.4.2 Système de chromatographie en phase gazeuse 45
5.5 Réactifs et matériaux 46
5.5.1 Pureté des réactifs 46
5.5.2 Gaz 46
5.5.3 Solvants 46
5.6 Matériaux normalisés 46
5.6.1 Disulfure de dibenzyle (DBDS) 46
5.6.2 Disulfure de diphényle (DPDS) 47
5.6.3 Huile vierge 47
5.7 Solutions étalons 47
5.7.1 Solutions mères 47
5.7.2 Solution étalon interne (IS) 47
6 Configuration des instruments 47
6.1 Chromatographe en phase gazeuse 47
6.1.1 Généralités 47
6.1.2 Gaz vecteur 47
6.1.3 Injecteur 48
6.1.4 Paramètres de séparation 48
6.1.5 Détection du CDE 48
6.1.6 Détection AED 48
6.1.7 Détection SM 48
6.1.8 Détection MS/MS 49
6.2 Étalonnage 49
6.2.1 Généralités 49
6.2.2 Procédure d'étalonnage 49
6.2.3 Détermination du facteur de réponse (DCE et AED) 49

6.2.4 Détermination du facteur de réponse (MS) 50
6.2.5 Détermination du facteur de réponse (MS/MS) 50
6.3 Analyse 50
6.3.1 Traitement préalable de l'échantillon 50
6.3.2 Injection de l'échantillon 51
6.3.3 Exécution chromatographique 51
6.3.4 Intégration du pic 51
6.4 Calculs 51
6.4.1 DCE et AED 51
6.4.2 Spectromètre de masse (MS) 51
6.4.3 MS/MS 52
6.5 Résultats 52
7 Données de précision 52
7.1 Limite de détection 52
7.2 Répétabilité 52
7.3 Reproductibilité 52
8 Rapport 53
Annexe A (informative) Schémas avec des chromatogrammes et des résultats typiques 54
Annexe B (informative) Paramètres de fonctionnement pour les autres détecteurs utilisables 63
Bibliographie 64

Figure A.1 – Chromatogramme GC-ECD de 2 mg kg^{-1} DBDS et DPDS (IS) dans l'huile de paraffine 54
Figure A.2 – Chromatogramme GC-ECD de 200 mg kg^{-1} DBDS et DPDS (IS) dans l'huile de paraffine 55
Figure A.3 – Chromatogramme GC-ECD de l'huile minérale isolante disponible dans le commerce à contamination DBDS connue 55
Figure A.4 – Chromatogramme GC-ECD de l'huile minérale isolante disponible dans le commerce à contamination DBDS inconnue 56
Figure A.5 – Chromatogramme GC-ECD de l'huile minérale isolante disponible dans le commerce à contamination DBDS connue enrichie d'une formulation de polychlorobiphényle (PCB) disponible dans le commerce 56
Figure A.6 – Empreintes de carbone et de soufre (C-S) d'une huile minérale isolante disponible dans le commerce à contamination DBDS connue obtenue avec la GC-AED 57
Figure A.7 – Empreintes d'huile C-S d'une huile minérale isolante disponible dans le commerce à contamination DBDS inconnue obtenue avec la GC-AED 58
NOTE Noter la présence d'autres espèces de soufre (composés soufrés corrosifs et non corrosifs) dans l'huile. 58
Figure A.8 – Empreintes d'huile C-S d'une huile minérale isolante disponible dans le commerce à contamination DBDS connue obtenue avec la GC-AED 58
Figure A.9 – Chromatogrammes d'ion extrait d'ion moléculaire DPDS (IS) m/z 218 et d'ion moléculaire DBDS m/z 246 dans l'huile de paraffine enrichie en DBDS, concentration de 4 mg kg^{-1} 59
Figure A.10 – Chromatogrammes d'ion extrait d'ion moléculaire DPDS (IS) m/z 218 et d'ion moléculaire DBDS m/z 246 dans l'huile minérale isolante disponible dans le commerce à contamination DBDS connue 60
Figure A.11 – Chromatogrammes d'ion extrait m/z 109 dérivé de la dissociation induite par collision d'ion moléculaire DPDS (IS) m/z 218 et m/z 91 dérivé de la dissociation

induite par collision d'ion moléculaire DBDS m/z 246 dans l'huile de paraffine enrichie en DBDS (4 mg/kg) 61

Figure A.12 – Chromatogrammes d'ion extrait m/z 109 dérivé de la dissociation induite par collision d'ion moléculaire DPDS (IS) m/z 218 et m/z 91 dérivé de la dissociation induite par collision d'ion moléculaire DBDS m/z 246 dans l'huile minérale disponible dans le commerce à contamination DBDS connue 62

Tableau 1 – Paramètres de programmation de la température du four à colonne 48

Tableau 2 – Paramètres du spectromètre de masse 49

Tableau 3 – Limite de répétabilité 52

Tableau 4 – Limite de reproductibilité 52

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

MÉTHODES D'ESSAI POUR LA DÉTERMINATION QUANTITATIVE DES COMPOSÉS DE SOUFRE CORROSIF DANS LES LIQUIDES ISOLANTS USAGÉS ET NEUFS –

Partie 1: Méthode d'essai pour la détermination quantitative du disulfure de dibenzyle (DBDS)

AVANT-PROPOS

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

La Norme Internationale CEI 62697-1 a été établie par le comité d'études 10 de la CEI: Fluides pour applications électrotechniques.

Le texte de cette norme est issu des documents suivants:

FDIS	Rapport de vote
10/887/FDIS	10/891/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

Le soufre peut être présent dans les liquides isolants sous différentes formes, notamment le soufre élémentaire, les composés soufrés inorganiques et les composés soufrés organiques. Il peut exister une centaine d'espèces de soufre composées d'isomères différents et homologues. La teneur en soufre total dans les liquides isolants dépend de l'origine du liquide, des processus de raffinage, du degré de raffinage et de la formule, y compris l'ajout d'additifs aux huiles de base. Les huiles de base incluent les huiles paraffiniques et naphténiques minérales, les iso-paraffines synthétiques obtenues par un procédé de conversion du gaz en liquide (GTL-Fischer-Tropsch), les esters, les poly-alpha-oléfines, les polyalkylène glycols, etc. Les additifs peuvent être composés de dépresseurs de décharge électrostatique, d'inhibiteurs de catalyse métallique, de passivants de métaux, de phénol et de soufre contenant des antioxydants (les polysulfures, les disulfures, le disulfure de dibenzyle (DBDS), etc.

Certains composés soufrés présents dans les liquides isolants montrent des propriétés antioxydantes et de désactivation des métaux sans corrosion, les autres composés soufrés étant reconnus pour réagir avec les surfaces métalliques. De manière plus spécifique, les composés soufrés (les mercaptans, par exemple) sont très corrosifs sur les parties métalliques des appareils électriques. La présence de ces espèces de soufre corrosif a été associée aux défaillances des équipements électriques utilisés pour générer, transmettre et distribuer l'énergie électrique depuis des décennies. Par conséquent, il convient que la norme CEI relative aux huiles minérales isolantes stipule que les liquides isolants neufs et usagés ne contiennent pas de composés de soufre corrosif (voir la CEI 60296) [5][1].

Récemment, l'impact négatif important du soufre corrosif a été associé à la présence d'un composé soufré particulier hautement corrosif: le DBDS. Ce composé a été détecté dans certaines huiles minérales isolantes [1, 14, 15, 16]. Il a été démontré que sa présence entraîne la formation de sulfure de cuivre sur les surfaces des conducteurs en cuivre dans les conditions normales de fonctionnement des transformateurs [2].

Les méthodes d'essai existantes pour la détection du soufre corrosif (ASTM D1275, méthodes A et B, et DIN 51353) et du soufre potentiellement corrosif dans les huiles usagées et neuves (CEI 62535) sont empiriques et qualitatives. Ces méthodes s'appuient sur la perception visuelle et subjective des profils de couleur. Elles ne donnent pas de résultats quantitatifs quant à la concentration des DBDS ou d'autres composés de soufre corrosif présents dans les liquides isolants.

De plus, les méthodes de détection de soufre corrosif et de soufre potentiellement corrosif dans les liquides isolants (ASTM D1275, méthode B et CEI 62535) s'appliquent uniquement aux liquides isolants ne contenant pas d'additif passivant métallique, les méthodes pouvant donner des résultats négatifs même en présence de composés de soufre corrosif dans les liquides isolants (donnant donc un résultat d'essai faux négatif). En revanche, si la méthode d'essai est utilisée avec des huiles isolantes vieillies (celles présentant une acidité relativement élevée, par exemple), elle peut donner des résultats équivoques et générer un résultat d'essai faux positif. Une analyse approfondie des liquides isolants est stipulée. Par exemple, la CEI 62535 précise qu'en cas de doute dans l'interprétation des résultats de l'examen du papier, il convient d'analyser la composition du précipité par d'autres méthodes (SEM-EDX, par exemple).

C'est la raison pour laquelle le GT 37 du CE 10 de la CEI a été établi pour préparer les méthodes d'essai pour la détermination quantitative univoque des composés de soufre corrosif dans les liquides isolants neufs et usagés. Compte tenu de la complexité de ce type de détermination, les méthodes d'essai sont divisées en trois parties:

---

1 Les chiffres entre crochets se réfèrent à la bibliographie.

Partie 1 – Méthode d'essai pour la détermination quantitative du disulfure de dibenzyle (DBDS).

Partie 2 – Méthodes d'essai pour la détermination quantitative du soufre corrosif total (TCS en anglais Total Corrosive Sulfur).

Partie 3 – Méthodes d'essai pour mercaptans et disulfures totaux (TMD en anglais Total Mercaptans and Disulfides) et d'autres espèces de soufre corrosif ciblées.

Santé et sécurité

La présente partie de la CEI 62697 n'est pas censée aborder tous les problèmes de sécurité associés à son utilisation. L'utilisateur de la présente norme a la responsabilité de mettre en place les pratiques d'hygiène et de sécurité adéquates, et de vérifier avant utilisation si des contraintes réglementaires s'appliquent.

Il convient de manipuler les liquides isolants 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.

Certaines procédures référencées dans la présente norme concernent l'utilisation de processus pouvant conduire à une situation dangereuse. L'attention est attirée sur la Norme applicable à des fins de guide.

Environnement

La présente norme concerne les huiles minérales isolantes, les liquides isolants d'esters naturels, les produits chimiques et les flacons d'échantillonnage 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 afin d'empêcher tout déversement de produits chimiques utilisés pendant l'essai dans l'environnement.

MÉTHODES D'ESSAI POUR LA DÉTERMINATION QUANTITATIVE DES COMPOSÉS DE SOUFRE CORROSIF DANS LES LIQUIDES ISOLANTS USAGÉS ET NEUFS –

Partie 1: Méthode d'essai pour la détermination quantitative du disulfure de dibenzyle (DBDS)

1 Domaine d'application

La présente partie de la CEI 62697 spécifie une méthode d'essai pour la détermination quantitative des composés de soufre corrosif disulfure de dibenzyle (DBDS) dans les liquides isolants usagés et neufs sur une plage de concentration comprise entre 5 mg kg^{-1} et 600 mg kg^{-1}.

2 Références normatives

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

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

CEI 62535:2008, *Liquides isolants – Méthode d'essai pour la détection du soufre potentiellement corrosif dans les huiles usagées et neuves*