

**NORME
INTERNATIONALE
INTERNATIONAL
STANDARD**

**CEI
IEC
480**

Première édition
First edition
1974

**Guide relatif au contrôle de l'hexafluorure
de soufre (SF₆) prélevé sur
le matériel électrique**

**Guide to the checking of
sulphur hexafluoride (SF₆)
taken from electrical equipment**



Numéro de référence
Reference number
CEI/IEC 480: 1974

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
480

Première édition
First edition
1974

Guide relatif au contrôle de l'hexafluorure
de soufre (SF_6) prélevé sur
le matériel électrique

Guide to the checking of
sulphur hexafluoride (SF_6)
taken from electrical equipment

© CEI 1974 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

S

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

SOMMAIRE

	Page
PRÉAMBULE	4
PRÉFACE	4
Articles	
SECTION UN — DOMAINE D'APPLICATION	
1. Domaine d'application	6
2. Position de ce guide par rapport à la recommandation relative à l'hexafluorure de soufre neuf	6
SECTION DEUX — PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DE L'HEXAFLUORURE DE SOUFRE	
3. Propriétés physiques	6
SECTION TROIS — LES TYPES D'IMPURETÉS ET LEURS EFFETS	
4. Types d'impuretés	6
5. Effets des impuretés	8
6. Taux maximal admissible des impuretés	8
7. Impuretés toxiques	8
SECTION QUATRE — TECHNIQUE D'ÉCHANTILLONNAGE	
8. Généralités	10
9. Bouteille de prélèvement intermédiaire	10
10. Conduite d'échantillonnage et connexions	10
SECTION CINQ — IDENTIFICATION DU GAZ	
11. Généralités	12
12. Appareillage	12
13. Mode opératoire	12
SECTION SIX — DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN OXYGÈNE	
14. Raison de l'essai	12
15. Principes de la méthode de susceptibilité magnétique	12
16. Méthode chromatographique en phase gazeuse	14
SECTION SEPT — DÉTERMINATION DES PRODUITS CONDENSABLES	
17. Principe de la méthode	14
18. Appareils pour la détermination du point de rosée	14
19. Appareillage	16
20. Mode opératoire	16
21. Calcul du résultat	20
22. Calcul du point de rosée à des pressions autres que celle de l'atmosphère	20
23. Compte rendu	20
SECTION HUIT — DÉTERMINATION DE L'ACIDITÉ	
24. Principe de la méthode	22
25. Définition	22
26. Description de l'appareillage	22
27. Précautions	22
28. Préparation des réactifs	24
29. Mode opératoire	24
30. Calcul de l'acidité	24
SECTION NEUF — DÉTERMINATION DES FLUORURES HYDROLYSABLES	
31. Généralités	26
32. Hydrolyse et absorption des fluorures hydrolysables	26
33. Dosage de l'ion fluor	28
ANNEXE A	34
FIGURES	36

CONTENTS

	Page
FOREWORD	5
PREFACE	5
Clause	
SECTION ONE — SCOPE	
1. Scope	7
2. Position of this guide compared with the recommendation concerning new SF ₆	7
SECTION TWO — GENERAL PROPERTIES OF SF ₆	
3. Physical properties	7
SECTION THREE — KINDS OF IMPURITIES AND THEIR EFFECTS	
4. Kinds of impurities	7
5. Effects of impurities	9
6. Maximum acceptable level of impurities	9
7. Toxic impurities	9
SECTION FOUR — SAMPLING TECHNIQUE	
8. General	11
9. Intermediate sampling cylinder	11
10. Sampling line and connections	11
SECTION FIVE — IDENTIFICATION OF GAS	
11. General	13
12. Thermal conductivity apparatus	13
13. Method of use	13
SECTION SIX — DETERMINATION OF THE OXYGEN CONTENT	
14. Reason for test	13
15. Magnetic susceptibility method	13
16. Gas chromatographic method	15
SECTION SEVEN — DETERMINATION OF CONDENSABLE MATERIALS	
17. Principle of method	15
18. Dew-point instruments	15
19. Apparatus	17
20. Method	17
21. Calculation of result	21
22. Calculation of dew point at pressures other than atmospheric	21
23. Reporting of result	21
SECTION EIGHT — DETERMINATION OF ACIDITY	
24. Principle of method	23
25. Definition	23
26. Apparatus	23
27. Precautions	23
28. Preparation of reagents	25
29. Measuring procedure	25
30. Calculation	25
SECTION NINE — DETERMINATION OF HYDROLYSABLE FLUORIDES	
31. General	27
32. Hydrolysis and absorption of hydrolysable fluorides	27
33. Fluoride ion determination	29
APPENDIX A	34
FIGURES	36

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

**GUIDE RELATIF AU CONTRÔLE DE L'HEXAFLUORURE DE SOUFRE (SF₆)
PRÉLEVÉ SUR LE MATÉRIEL ÉLECTRIQUE**

PRÉAMBULE

- 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.

PRÉFACE

La présente recommandation a été établie par le Sous-Comité 10C, Diélectriques gazeux, du Comité d'Etudes N° 10 de la CEI: Diélectriques liquides et gazeux.

Des projets furent discutés lors des réunions tenues à Téhéran en 1969 et à Bruxelles en 1970. A la suite de cette dernière réunion, un projet, document 10C(Bureau Central)7, fut soumis à l'approbation des Comités nationaux suivant la Règle des Six Mois en septembre 1971.

Une révision de l'article 7 et de la section neuf, document 10C(Bureau Central)12, fut diffusée successivement en janvier 1973 suivant la Procédure des Deux Mois.

Un projet concernant la section sept fut discuté à la réunion tenue à Ljubljana en mai 1972. A la suite de cette réunion un projet fut soumis à l'approbation des Comités nationaux suivant la Règle des Six Mois.

Les pays suivants se sont prononcés explicitement en faveur de la publication:

Afrique du Sud (République d')	France	Royaume-Uni
Allemagne	Israël	Suède
Australie	Italie	Suisse
Belgique	Japon	Tchécoslovaquie
Canada	Pays-Bas	Turquie
Danemark	Portugal	Union des Républiques
Egypte	Roumanie	Socialistes Soviétiques

L'Allemagne n'a pas approuvé la section sept.

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

**GUIDE TO THE CHECKING OF SULPHUR HEXAFLUORIDE (SF₆)
TAKEN FROM ELECTRICAL EQUIPMENT**

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.

PREFACE

This recommendation has been prepared by Sub-Committee 10C, Gaseous Insulants, of IEC Technical Committee No.10, Liquid and Gaseous Dielectrics.

Drafts were discussed at the meetings held in Tehran in 1969 and in Brussels in 1970. Following this latter meeting, a draft, document 10C(Central Office)7, was submitted to National Committees for approval under the Six Months' Rule in September 1971.

A revised version of Clause 7 and of Section Nine was circulated as document 10C(Central Office)12 in January 1973 under the Two Months' Procedure.

A draft of Section Seven was discussed at the meeting held in Ljubljana in May 1972. Following this meeting, a draft was circulated to National Committees for approval under the Six Months' Rule.

The following countries voted explicitly in favour of publication:

Australia
Belgium
Canada
Czechoslovakia
Denmark
Egypt
France

Germany
Israel
Italy
Japan
Netherlands
Portugal
Romania

South Africa (Republic of)
Sweden
Switzerland
Turkey
Union of Soviet
Socialist Republics
United Kingdom

Germany did not accept Section Seven.

GUIDE RELATIF AU CONTRÔLE DE L'HEXAFLUORURE DE SOUFRE (SF₆) PRÉLEVÉ SUR LE MATÉRIEL ÉLECTRIQUE

SECTION UN — DOMAINE D'APPLICATION

1. Domaine d'application

Cette recommandation est rédigée pour servir de guide au personnel d'exploitation et de maintenance en ce qui concerne les essais requis pour contrôler l'état de l'hexafluorure de soufre dans le matériel électrique et pour permettre d'utiliser autant que possible une méthode d'analyse unifiée.

Il est entendu que cette recommandation ne peut donner que des conseils généraux et que pour des équipements spécifiques les quantités maximales d'impuretés acceptables dans l'hexafluorure de soufre ainsi que l'intervalle entre deux contrôles seront définis par accord mutuel entre le fabricant du matériel électrique et l'utilisateur.

Les spécifications décrites dans ce guide s'appliquent à un gaz qui, à l'origine, satisfait aux spécifications du SF₆ neuf.

2. Position de ce guide par rapport à la recommandation relative à l'hexafluorure de soufre neuf

Afin que ces essais puissent être effectués sans trop de difficultés et, dans la mesure du possible sur les lieux mêmes d'utilisation du matériel, les méthodes spécifiées dans cette recommandation sont assez simples, de façon à éviter l'emploi d'un équipement compliqué ainsi que le recours à un personnel hautement qualifié.

La plupart des méthodes d'essai données dans ce guide ne sont pas aussi précises que celles données dans la recommandation concernant le SF₆ neuf (Publication 376 de la CEI: Spécifications et réception de l'hexafluorure de soufre neuf), mais dans la majorité des cas le niveau de précision sera tout à fait acceptable.

SECTION DEUX — PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DE L'HEXAFLUORURE DE SOUFRE

3. Propriétés physiques

L'hexafluorure de soufre est un composé ayant pour formule SF₆. Aux températures ambiantes et pressions normales, il est gazeux et sa masse volumique (à 20 °C et 1 bar) est 6,08 g/l (environ cinq fois plus dense que l'air). Comme sa température critique est de 45,6 °C, il peut être liquéfié par compression à température ambiante; il est normalement transporté à l'état liquide dans des bouteilles; la courbe de pression de vapeur saturante est donnée à la figure 1, page 36.

Le gaz pur est incolore, inodore, non toxique et ininflammable.

SECTION TROIS — LES TYPES D'IMPURETÉS ET LEURS EFFETS

4. Types d'impuretés

L'hexafluorure de soufre prélevé sur le matériel électrique en service contient divers types d'impuretés; certaines d'entre elles étaient déjà présentes dans le gaz neuf, étant dues au processus de fabrication du gaz. La nature de ces impuretés et les quantités acceptables sont exposées dans la recommandation concernant l'hexafluorure de soufre neuf (voir Publication 376 de la CEI).

Il se peut que d'autres impuretés aient été produites sous l'influence de décharges lors du fonctionnement du matériel. L'importance de ces impuretés varie dans une grande mesure avec le type de matériel et les mesures prises par le fabricant pour les éliminer.

Des produits résiduels et de désorption peuvent accroître la proportion d'air et d'eau au-delà des valeurs initiales pour le gaz neuf. Les décharges électriques pourront décomposer de l'hexafluorure de soufre et des produits de décomposition primaires et secondaires pourront apparaître sous forme solide et gazeuse.

GUIDE TO THE CHECKING OF SULPHUR HEXAFLUORIDE (SF₆) TAKEN FROM ELECTRICAL EQUIPMENT

SECTION ONE — SCOPE

1. Scope

This recommendation is intended to give guidance to operational and maintenance personnel as to the tests required to check the condition of sulphur hexafluoride gas in electrical equipment and to enable a unified method of analysis to be used whenever possible.

It should be understood that this recommendation can only give general guidance and that for specific items of equipment the maximum acceptable levels of impurity in the sulphur hexafluoride and the period between checking should be agreed between the manufacturer of the electrical equipment and the user.

This guide applies to a gas which originally satisfied the specification for new SF₆.

2. Position of this guide compared with the recommendation concerning new SF₆

In order that these tests may be carried out without too much difficulty and if possible at the site of the installation, the operating methods set forth in this recommendation are fairly simple, to avoid the use of elaborate equipment and highly trained personnel.

Most of the test methods given in the guide are not as precise as those given in the recommendation for new SF₆ (IEC Publication 376, Specifications and Acceptance of New Sulphur Hexafluoride), but in the majority of cases the level of accuracy will be quite acceptable.

SECTION TWO — GENERAL PROPERTIES OF SF₆

3. Physical properties

Sulphur hexafluoride is a compound having the formula SF₆. At normal room temperatures and pressures it is gaseous and has a density (at 20 °C and 1 bar) of 6.08 g/l (about five times denser than air). Since its critical temperature is 45.6 °C, it can be liquefied by compression at normal temperature; it is normally transported as a liquid in cylinders. The saturated vapour pressure curve is shown in Figure 1, page 36.

The pure gas is colourless, it has no smell, it is non-toxic and non-flammable.

SECTION THREE — KINDS OF IMPURITIES AND THEIR EFFECTS

4. Kinds of impurities

SF₆ taken from electrical equipment in operation contains several kinds of impurities. Some of them were already present in the new gas, as a result of the manufacturing process. The nature of these impurities and the quantities admissible are set forth in the recommendation concerning new SF₆ (see IEC Publication 376).

Others may have been generated by the action of discharges during operation of the equipment. Their importance varies considerably depending upon the nature of the equipment concerned and the measures taken by the manufacturer of the equipment to deal with them.

Residuals and diffusion may increase the values of air and water contents above the corresponding initial values for new gas. Electrical discharges decompose some sulphur hexafluoride and primary and secondary gaseous and solid decomposition products may result.

5. Effets des impuretés

Certains types d'impuretés, tels que l'azote, ont pour seule conséquence de diluer le produit; ce phénomène est généralement sans importance quand le pourcentage d'impuretés est faible. Dans certains cas, cette dilution peut même être intentionnelle.

D'autres types d'impuretés doivent être limités à des quantités telles que, seules ou combinées, elles ne présentent pas de risque pour le fonctionnement du matériel dans lequel le gaz est utilisé. Par exemple, l'eau, les impuretés acides et l'oxygène (surtout s'ils sont combinés) peuvent engendrer une corrosion du matériel, entraînant un fonctionnement mécanique défectueux; l'eau en présence d'impuretés acides peut se condenser à des températures de fonctionnement basses et à des pressions élevées avec le danger que cela comporte pour la sécurité électrique du matériel. Aussi doit-on maintenir faible le taux de ces impuretés de manière à rendre négligeable la corrosion ou la condensation.

6. Taux maximal admissible des impuretés

Il n'existe pas de règles précises concernant les limites acceptables relatives à l'emploi d'un gaz impur car ces limites dépendent dans une grande mesure de la conception et de l'emplacement du matériel: distance minimale de contournement, longueur de la ligne de fuite, présence d'arcs à l'intérieur de l'enveloppe, nature des éléments en contact avec le gaz, systèmes d'absorption, etc. Le fabricant doit indiquer clairement, pour chaque cas particulier, quelle est la teneur maximale en impuretés avant qu'il soit procédé au traitement ou au remplacement du gaz.

Cependant, il faut souligner qu'en général on ne doit pas utiliser du SF_6 qui contienne une proportion d'impuretés condensables correspondant à un point de rosée, à la pression d'utilisation du matériel, supérieur à la plus basse température de fonctionnement du matériel.

7. Impuretés toxiques

Le SF_6 neuf est incolore, inodore, et non toxique. Cependant, bien qu'il ne soit pas toxique, il n'entretient pas la vie; aussi ne doit-on pas entrer dans un matériel contenant de l'hexafluorure de soufre sans une ventilation adéquate. De même, comme le gaz est très dense, en l'absence de ventilation, il peut s'accumuler dans les tranchées, enceintes closes, etc., et le personnel doit être rendu conscient du danger d'asphyxie dans ces emplacements.

Note. — En cas de doute, la concentration de SF_6 dans l'air peut être déterminée au moyen d'analyseurs étalonnés qui utilisent le principe de la conductivité thermique, selon la méthode de la section cinq.

Quand l'hexafluorure de soufre est utilisé dans un équipement électrique, il peut être soumis à l'action d'un arc, soit lors d'un défaut, soit au cours des conditions normales d'interruption des arcs, et produire des fluorures inférieurs à l'état gazeux ou des fluorures métalliques en poudre.

L'expérience actuelle montre que la présence d'une quantité même faible de produits de décomposition est indiquée par des phénomènes très nets tels qu'une odeur âcre ou désagréable ou (et) une irritation du nez, de la bouche et des yeux. Ces phénomènes se produiront en l'espace de quelques secondes et bien avant qu'une réaction toxique quelconque puisse avoir lieu. Si une odeur âcre ou désagréable est décelée, le personnel doit rapidement aller à l'air libre. Dans des conditions normales, un traitement sous vide est prévu d'ordinaire pour éliminer tout le gaz. Cependant si une odeur âcre ou désagréable subsiste encore après cette aspiration et qu'il soit nécessaire de travailler à l'intérieur de l'appareil, il est recommandé d'utiliser un autorespirateur.

Des filtres spéciaux sont adaptés à certains équipements pour absorber les produits gazeux de décomposition. Avant d'essayer de retirer tout type de filtre à gaz, l'opérateur devrait être familiarisé avec les instructions du fabricant et avec celles concernant le mode opératoire pour éliminer le produit filtrant usagé, nettoyer le récipient et le recharger avec du produit neuf.

En général, l'expérience montre qu'un masque ou d'autres dispositifs de protection ne sont pas nécessaires lorsqu'il n'existe ni poussières ni odeur. Cependant, au cours de l'inspection initiale des parties internes des appareils, le personnel devrait prendre des précautions pour éviter l'exposition aux produits de décomposition et des dispositifs de protection appropriés devraient être mis à disposition. Par exemple il est recommandé qu'un masque (comprenant de préférence à la fois un filtre à poussière et un filtre à charbon actif) soit mis à disposition lorsqu'une quantité de poussière appréciable est décelée. Les yeux devraient être protégés au moyen de lunettes de protection de type industriel (on notera que cette poussière peut quelquefois attaquer également le verre des lunettes).

L'irritation de la peau peut être évitée en portant des gants de caoutchouc.

Des règles de sûreté appropriées devraient être établies à la suite d'un accord entre le constructeur du matériel et l'acheteur.

5. Effects of impurities

Certain impurities such as nitrogen only result in the dilution of the product, which generally is unimportant when the percentage is low. In some instances, this dilution may even be intentional.

Other categories of impurities must be limited to quantities such that either separately or in combination they will not present a hazard to the operation of the equipment in which the gas is to be used. For example: water, acidic impurities and oxygen (especially in combination) may promote corrosion leading to faulty mechanical operation; water in combination with any acidic impurities may condense at low operating temperature and high operating pressure with danger to the electrical safety of the equipment; therefore the quantities of such impurities must be small so that corrosion or condensation is insignificant.

6. Maximum acceptable level of impurities

There are no precise rules concerning the acceptable limits for use of impure gas, as they depend to a considerable extent on the design and location of the equipment: minimum flashover distance, length of the leakage path, the presence of arcs within the enclosure, the nature of elements having contact with the gas, absorbing devices, etc.; the manufacturer must make it clear in each individual case what the maximum level of impurities is before the gas must be treated or replaced.

However, it must be emphasized that in general SF_6 must not be used when its content of condensable impurities corresponds to a dew point at the operating pressure of the equipment higher than the lowest operating temperature.

7. Toxic impurities

Unused SF_6 is non-toxic, colourless and has no smell. However, although it is non-toxic, it will not support life, and equipment containing sulphur hexafluoride must not be entered without adequate ventilation. Since the gas is very heavy, in the absence of ventilation, trenches, enclosed chambers and so forth may remain full of the gas and personnel must be made aware of the danger of asphyxiation in such places.

Note. — In case of doubt, the content of SF_6 in the air can be determined with a suitably calibrated instrument using the thermal conductivity method according to Section Five.

When sulphur hexafluoride is used in electrical equipment it can break down, either under fault conditions or during normal arc interruption conditions, to produce sulphur-fluorine gases and metallic fluoride powders.

Present experience shows that exposure to even minor amounts of gaseous breakdown products causes definite warning indications such as a pungent or unpleasant odour and/or irritation of the nose, mouth and eyes. These reactions will occur within seconds and well before any significant toxic reaction can take place. If a pungent or unpleasant odour appears, personnel must quickly get into fresh air. Under normal circumstances, vacuum treatment is provided to remove all the gas. However, if a pungent or unpleasant odour still persists after the evacuation and it is necessary to work on the equipment, breathing apparatus should be worn.

Special filters are fitted in certain equipment to absorb gaseous breakdown products. Before attempting to remove any gas filters, the operator should be familiar with the manufacturer's instructions for doing this, together with his instructions for the procedure for disposing of the used filter material, cleaning the container and recharging it with fresh material.

In general, experience shows that a mask or other protective measures are not necessary when no appreciable amounts of dust and no odour exist. However, during the initial inspection of the interior of apparatus, personnel should take precautions to avoid exposure to the breakdown products and suitable protective equipment should be available for their use. For example, it is recommended that a mask (preferably incorporating both a dust filter and an activated charcoal filter) should be available if there is an appreciable quantity of dust. The eyes should be protected by industrial type goggles (note that this dust can sometimes attack the glass of goggles, spectacles, etc.).

Skin irritation can be avoided by wearing rubber gloves.

A relevant safety code of practice should be agreed upon between the manufacturer of the equipment and the purchaser.

SECTION QUATRE — TECHNIQUE D'ÉCHANTILLONNAGE

8. Généralités

L'échantillonnage doit avoir pour but d'obtenir un échantillon représentatif de la plus grande partie des corps contenus dans le matériel. Dans de nombreux cas, l'hexafluorure de soufre sera présent à l'état gazeux et, par conséquent, il faudra prélever un échantillon gazeux. Toutefois, dans certains cas, une grande proportion, ou même la plus grande partie de l'hexafluorure de soufre sera à l'état liquide; il faudra donc utiliser un échantillon liquide, en prenant les précautions qui s'imposent pour s'assurer que du SF_6 liquide ne reste pas inclus entre deux vannes fermées.

D'autres points à contrôler consistent, par exemple, à éviter qu'un échantillon de gaz soit prélevé au travers de filtres qui peuvent être montés sur le matériel, et à s'assurer qu'une quantité suffisante de gaz pour fournir un échantillon représentatif a circulé ou passé.

Lorsqu'il est nécessaire de prélever un échantillon pendant la vérification du matériel, ce qui implique que ce dernier doit être totalement vidé, on peut prélever l'échantillon dans le récipient qui contient provisoirement le gaz susceptible d'être remis dans le matériel.

9. Bouteille de prélèvement intermédiaire

Bien qu'il soit souhaitable que les échantillons passent directement du matériel contrôlé à l'appareil d'analyse, il n'est pas possible dans tous les cas d'effectuer les essais à côté des installations. Il est alors nécessaire d'utiliser une bouteille de prélèvement intermédiaire, en matériau inattaquable par le SF_6 et ses produits de décomposition. On a trouvé l'acier inoxydable satisfaisant.

Lorsque l'échantillon de gaz est prélevé à l'état liquide, les bouteilles d'échantillonnage doivent supporter une pression d'essai de 70 bar et ne doivent pas être complètement remplies. Dans les zones tempérées, un taux de remplissage de 1 kg de SF_6 par litre ne devrait pas être dépassé. Il est recommandé de peser la bouteille juste avant et immédiatement après le remplissage.

La capacité de la bouteille d'échantillonnage doit être proportionnée à la quantité de SF_6 à l'état gazeux nécessaire pour les essais à effectuer. A titre indicatif, une quantité de 80 à 100 l environ (sous conditions normales) de SF_6 gazeux peut être nécessaire pour l'exécution d'une série d'essais complète sur le gaz afin de vérifier le point de rosée, le taux d'oxygène, l'acidité et les fluorures hydrolysables.

On notera que les impuretés présentes dans la bouteille intermédiaire s'ajoutent à celles déjà existantes dans le matériel soumis au contrôle. De ce fait, les bouteilles de prélèvement ne doivent pas être utilisées pour des substances autres que l'hexafluorure de soufre. Après l'usage, elles doivent être purgées de toute contamination en les chauffant à 100°C, le robinet étant ouvert, et en les vidangeant avec une pompe à vide à palette. Une petite quantité de SF_6 neuf est ensuite introduite et après quelques minutes on laisse échapper le gaz. Cette opération de nettoyage est répétée au moins deux fois. Avant utilisation, la bouteille de prélèvement doit être stockée, remplie de SF_6 neuf en légère surpression.

Avant le prélèvement, la bouteille intermédiaire doit être vidangée à l'aide d'une pompe à vide à palette, de préférence à côté du matériel. Un nettoyage intermédiaire avec une petite quantité du SF_6 à analyser est recommandé chaque fois que possible.

10. Conduite d'échantillonnage et connexions

Il est nécessaire d'employer une conduite d'échantillonnage pour relier le matériel d'où l'échantillon est prélevé à l'appareil d'analyse ou bien à la bouteille de prélèvement. Pour cette connexion, on peut convenablement utiliser un tube en acier inoxydable de 1 à 2 m de longueur, ayant un diamètre intérieur variant entre 3 et 6 mm. Les joints devraient être des joints tout métal, par exemple joints à compression ou soudés. L'intérieur du tube devrait être propre, toute trace de graisse ou de fondant ayant été éliminée.

Le point où est effectué le prélèvement est préparé en retirant les couvercles de protection, bouchons ou autres dispositifs et toute trace visible d'eau est enlevée avec un chiffon sec. Un séchoir industriel à l'air chaud est disposé pour souffler sur le point de prélèvement pendant 10 à 15 min jusqu'à ce qu'il soit trop chaud pour être touché à la main. La conduite d'échantillonnage est ensuite connectée au point d'échantillonnage et les tubulures sont purgées en y faisant passer pendant quelques minutes avant le prélèvement un courant modéré d'hexafluorure de soufre. En variante, la conduite d'échantillonnage peut être purgée avec du SF_6 neuf en utilisant le montage de la figure 5, page 40.

SECTION FOUR — SAMPLING TECHNIQUE

8. General

Sampling must aim at obtaining a sample which is representative of the majority of the material present in the apparatus. In many cases, the SF_6 will be present in the gaseous state and consequently a gaseous sample should be taken. However, in some cases a large proportion or even the majority of the SF_6 may be liquid and a liquid sample may be used, taking suitable precautions to ensure that no liquid SF_6 is trapped between two closed valves.

Other points to be checked are, for example, that a gas sample is not drawn through filters that may be included in the equipment; and that sufficient gas is circulated or passed to give a representative sample.

When a sample is required at the same time that the equipment is overhauled, and it is necessary to empty the equipment completely, the sample may be taken from the container temporarily containing the gas which will eventually be replaced in the apparatus.

9. Intermediate sampling cylinder

Though it is desirable that the sample passes directly from the equipment being checked to the analysing device, it may not always be possible to carry out analysis at the site of installation. In these cases, it is necessary to use an intermediate sampling cylinder made of a non-reactive material. Stainless steel has been found suitable.

When the sample is taken in liquid form, the sampling cylinder must withstand a test pressure of 70 bar and must not be completely filled. A maximum filling ratio of 1 kg per litre is suggested in temperate climates. It is recommended that the cylinder be weighed just before and immediately after being filled.

The size of the sampling cylinder should be adequate for the volume of gaseous SF_6 required for the tests to be carried out. As an indication up to 80–100 l (at normal conditions) may be needed to make a complete series of tests on the gas to check dew point, oxygen content, acidity and hydrolysable fluorides.

It should be remembered that contamination in the intermediate cylinder will add to the impurities already present in the equipment being checked. Therefore, sampling cylinders must not be used for substances other than SF_6 ; after use they must be thoroughly purged from any contamination by heating to 100°C with their valve open and evacuating with an oil-sealed rotary pump. The cylinders are then flushed at least twice with new SF_6 by alternate filling and venting-off and finally stored for future use filled with new SF_6 at slightly above atmospheric pressure.

Before taking the sample, the intermediate cylinder must be evacuated by means of an oil-sealed rotary pump preferably at the plant location or, if facilities are not available, shortly in advance. Where practicable, an intermediate flushing with a portion of the gas to be sampled is recommended.

10. Sampling line and connections

A sampling line is necessary to connect the equipment from which the sample is taken to the analysis equipment or to the intermediate cylinder. This line may conveniently consist of 1 m to 2 m of 3 mm to 6 mm internal diameter stainless steel tubing. Joints should be of all-metal type, e.g. compression type or soldered. The tubing should be clean internally, all grease, flux, etc., being removed.

The sampling point is prepared by the removal of covers, plugs, etc., as appropriate, and any visible water removed with a dry cloth. An industrial hot air drier is arranged to blow into the sampling point for 10 to 15 min, until the sampling point is too warm to touch comfortably. The sampling connection is then made to the sampling point and the sampling line is purged by a gentle flow of sulphur hexafluoride gas for several minutes before taking a sample. Alternatively, the sampling line may be purged with new SF_6 using the arrangement shown in Figure 5, page 40.

SECTION CINQ — IDENTIFICATION DU GAZ

11. Généralités

Si l'on doute que le gaz dans le matériel soit de l'hexafluorure de soufre pratiquement pur on peut confirmer l'identification par plusieurs méthodes, selon l'appareillage disponible sur les lieux mêmes d'utilisation du matériel ou dans le laboratoire. Par exemple, on peut simplement déterminer la masse volumique du gaz ou l'on peut examiner un prélèvement sous spectre d'absorption infrarouge en laboratoire. Toutefois la méthode d'identification la plus convenable à utiliser au lieu d'installation est basée sur la mesure de la conductivité thermique du gaz.

12. Appareillage

De nombreux constructeurs proposent des analyseurs portatifs convenables pour la détermination de la conductivité thermique d'échantillons gazeux et tout type de construction peut être utilisé. Une représentation schématique typique de l'appareillage est donnée à la figure 2, page 37.

L'élément de base de ces appareils est une cellule pour conductibilité thermique comportant un couple d'éléments détecteurs M et un couple d'éléments de référence V , qui sont connectés de manière à former un pont de Wheatstone et qui sont montés en opposition pour obtenir le signal décalé.

Après avoir équilibré le pont avec le même gaz de référence (généralement l'air atmosphérique) tant sur les éléments détecteurs que sur les éléments de référence, on fait passer le gaz à analyser sur les éléments détecteurs. La conductivité thermique différente du gaz inconnu cause une variation de la vitesse de refroidissement et, en conséquence, de la résistance des éléments détecteurs. Le déséquilibre du pont résultant est fonction de la différence de conductibilité thermique.

13. Mode opératoire

Les détails du mode opératoire varient pour les différents types d'appareils de mesure et il faut se rapporter aux instructions du constructeur. Avant l'usage, l'appareil doit être étalonné avec un gaz provenant d'une source reconnue être du SF_6 pratiquement pur. Il peut être également nécessaire de procéder à des corrections d'étalonnage par rapport à la température ambiante.

Notes 1. — Cet appareillage, préalablement étalonné avec des mélanges étalons de SF_6 et d'air, etc., peut aussi être employé pour obtenir une indication approximative de la composition de mélanges similaires provenant du matériel.

2. — La conductivité thermique du SF_6 est beaucoup plus faible que celle de l'air ou de l'azote et donc une différenciation satisfaisante entre le SF_6 et ces deux gaz est toujours possible. Toutefois, il faut noter que l'anhydride carbonique a une conductivité thermique qui est intermédiaire entre celle de l'air (ou de l'azote) d'un côté et du SF_6 de l'autre. Pour cette raison, d'autres méthodes d'identification doivent être employées s'il y a un risque de prendre un mélange air- SF_6 pour de l'anhydride carbonique; par exemple, l'identification de l'anhydride carbonique peut être obtenue à l'aide de tubes à essai du commerce contenant des réactifs chimiques appropriés.

SECTION SIX — DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN OXYGÈNE

14. Raison de l'essai

Ainsi qu'il a été indiqué à l'article 5, la teneur en oxygène doit être maintenue faible afin d'éviter la formation de composés acides dangereux. L'oxygène peut être admis accidentellement par suite d'une fuite d'air dans les pompes pendant le transfert du gaz au cours des opérations d'entretien ou peut avoir été laissé dans le matériel à la suite d'une procédure d'entretien erronée. Un contrôle de la teneur en oxygène du gaz contenu dans le matériel est par conséquent très désirable.

Deux méthodes peuvent être employées. Pour les essais au lieu d'installation, on peut utiliser un analyseur portatif mesurant la susceptibilité magnétique de l'échantillon gazeux, ou bien une méthode de chromatographie en phase gazeuse peut être utilisée en laboratoire.

15. Principes de la méthode de susceptibilité magnétique

Cette méthode est fondée sur le fait que l'oxygène est l'un des très rares gaz qui soient fortement paramagnétiques. Les autres gaz qui entrent dans cette catégorie sont l'oxyde azotique et le peroxyde d'azote. Tous les autres gaz sont faiblement diamagnétiques.

SECTION FIVE — IDENTIFICATION OF GAS

11. General

If there is doubt whether the gas in the equipment is substantially pure sulphur hexafluoride, identification may be made by one of several methods, depending upon the equipment available on site or in the laboratory; for example, a simple density determination may be made or a sample may be taken to the laboratory and examined by infra-red spectroscopy. However, the most convenient method on site is probably a thermal conductivity determination.

12. Thermal conductivity apparatus

Several manufacturers offer small portable instruments suitable for this purpose and any one may be used. A typical circuit diagram is shown in Figure 2, page 37.

The essential feature of these instruments is a thermal conductivity cell comprising heated detector elements *M* and matching reference elements *V* assembled to form a Wheatstone bridge. Detector elements *M* and matching reference elements *V* are opposed to obtain the out-of-balance signal.

Both detector and reference elements are brought into contact first with a reference gas (usually ordinary atmospheric air) and the bridge adjusted to a reference condition; the gas to be tested is then passed over the detector elements. Due to the different thermal conductivity of the unknown gas, the rate of heat loss and consequently the resistance of the detector elements is changed; the resulting out-of-balance is a function of the change of thermal conductivity.

13. Method of use

Details of the method of use vary with the instrument and the manufacturer's instructions should be followed. Prior to its use on site, the equipment must be calibrated with sulphur hexafluoride from a known source of substantially pure sulphur hexafluoride. It may also be necessary to check the calibration for the ambient temperature.

Notes 1.— When calibrated using standard mixtures of sulphur hexafluoride and air, etc., thermal conductivity apparatus may also be used to obtain an approximate indication of the composition of a similar mixture taken from the equipment.

2.— The thermal conductivity of sulphur hexafluoride is much lower than that of air or nitrogen; thus an adequate distinction between these gases is invariably possible. However, the thermal conductivity of carbon dioxide is intermediate between that of air or nitrogen on the one hand, and SF_6 on the other; thus if there is any possibility of confusion between CO_2 and an air- SF_6 mixture, other means of identification should be used; e.g. carbon dioxide can be identified by commercially available test-tubes containing appropriate chemical reagents.

SECTION SIX — DETERMINATION OF THE OXYGEN CONTENT

14. Reason for test

As pointed out in Clause 5, the oxygen content must be kept low to avoid the production of deleterious acidic products. Oxygen may be accidentally admitted as a result of air leakage into pumps during transfer of gas during maintenance, or it may be left in equipment by faulty maintenance procedures. A test for oxygen content of the gas in equipment is therefore very desirable.

Two methods may be used. For site tests, a portable oxygen analyser which measures the magnetic susceptibility of the sample gas may be used, or a gas chromatographic determination may be used in the laboratory.

15. Magnetic susceptibility method

This method is based on the fact that oxygen is one of a very small number of gases that are strongly paramagnetic. The other gases which fall into this category are nitric oxide and nitrogen peroxide. All other gases are weakly diamagnetic.

Les appareils de mesure disponibles dans le commerce et utilisant ce principe sont de deux types: à corps suspendu et à vent magnétique. L'un ou l'autre type d'appareil peut être utilisé si la quantité d'oxygène contenue dans l'hexafluorure de soufre peut être déterminée jusqu'à une limite inférieure d'environ 250 ppm en masse (1000 ppm en volume).

L'appareil sera préparé conformément aux instructions du constructeur, et afin d'obtenir la précision maximale, il conviendra de tenir compte, lors des réglages initiaux, des propriétés diamagnétiques de l'hexafluorure de soufre. Il pourra être également nécessaire de procéder à des corrections par rapport à la température ambiante.

16. Méthode chromatographique en phase gazeuse

Si, pour une raison quelconque (par exemple: une plus grande sensibilité ou la disponibilité plus immédiate de l'instrument d'analyse), on demande une détermination par chromatographie en phase gazeuse, un échantillon de SF_6 doit être prélevé pour examen en laboratoire. Un mode opératoire convenable est décrit dans la Publication 376 de la CEI: Spécifications et réception de l'hexafluorure de soufre neuf. La colonne de séparation choisie doit permettre de séparer l'oxygène et l'azote.

Note. — La séparation de l'oxygène et de l'azote permet d'obtenir des informations sur le mécanisme d'admission de l'impureté dans le matériel.

SECTION SEPT — DÉTERMINATION DES PRODUITS CONDENSABLES

17. Principe de la méthode

La température de condensation des impuretés dans un gaz, c'est-à-dire le point de rosée d'un gaz, est mesurée en faisant passer un prélèvement du gaz dans une cellule fermée où est exposée une surface (presque toujours un miroir métallique) dont la température est abaissée artificiellement de façon contrôlée. Lorsque la température de la surface est assez basse, les impuretés contenues dans le gaz, comme l'eau ou l'eau plus d'autres substances, se condensent sur la surface en formant une buée visible ou «rosée» ou encore, à basses températures, un «givre» cristallin. La température de la surface pour laquelle cette condensation reste stable, c'est-à-dire ne diminue ni augmente avec le temps, est, pour tous les cas rencontrés en pratique, le point de rosée du gaz. Mais il faut rappeler que, surtout pour des points de rosée bas comme il est normal d'en trouver avec les diélectriques gazeux, la température de point de rosée vraie, à laquelle la condensation est stable, est sensiblement plus élevée que la température à laquelle l'on observe le début de la condensation — la différence réelle dépendant de l'appareil de mesure utilisé et de nombreux autres facteurs — et la température de première apparition ne peut être utilisée par elle-même pour déterminer le point de rosée.

Notes 1. — Le terme «point de rosée» sera utilisé car il est d'usage courant en chimie et domaines connexes, sans considération du fait que le dépôt est une rosée ou un givre. Une terminologie différente est utilisée, par exemple, dans les applications météorologiques.

2. — Comme cela a été rappelé plus haut, le point de rosée mesuré d'un gaz isolant n'est pas nécessairement une indication de sa teneur en humidité. Mais en certains cas il peut être commode de pouvoir disposer d'informations sur la concentration en eau pure correspondant à un point de rosée donné; à cette fin, l'annexe A donne des valeurs de pression de vapeur saturante, d'humidité absolue et de millièmes (ppm) en masse d'eau dans le SF_6 , pour un condensat hydrique pur. Ces données indiquent la plus faible concentration d'eau pure qui peut exister pour un point de rosée donné.

18. Appareils pour la détermination du point de rosée

Les appareils de mesure actuels pour la détermination du point de rosée se rangent en deux catégories principales:

a) Appareils automatiques. La plupart de ceux-ci sont construits de façon à surveiller la quantité de condensat au moyen d'une cellule photo-électrique, dont la sortie sert à commander la température du miroir afin de maintenir une quantité stable de condensat; la température du miroir devrait donc être automatiquement maintenue au point de rosée requis, qui peut être connu en mesurant la température de miroir avec un couple thermo-électrique, etc.

b) Appareils manuels. Ces appareils font l'objet d'exécutions nombreuses et différentes avec la caractéristique commune d'avoir une commande manuelle du refroidissement du miroir en fonction de l'apparition ou de la disparition du condensat.

Note. — L'ISO/TC 125 prépare actuellement une recommandation qui présente un recueil général des prescriptions, différentes exécutions, difficultés d'emploi et précautions opératoires, etc., pour appareils de mesure de condensation.

Les appareils automatiques actuels ont, en général, un prix élevé et, fréquemment, sont encombrants; néanmoins ils peuvent être utilisés pour l'objet de la présente recommandation à la condition qu'il ait été vérifié que la température du miroir est indiquée correctement.

Commercially available instruments utilizing this principle are of two types: the suspended rotor type and the magnetic wind type. Either type may be used provided it can detect oxygen in sulphur hexafluoride to a lower limit of about 250 ppm by mass (1 000 ppm by volume).

The instrument should be set up according to the manufacturer's instructions and for maximum accuracy the diamagnetic properties of SF₆ should be taken into account in the setting-up procedure. Corrections for ambient temperature may also be necessary.

16. Gas chromatographic method

If for any reason (e.g., higher sensitivity, more-ready availability of equipment) a gas chromatographic determination is required, a sample of SF₆ must be taken to a laboratory for this purpose. A suitable procedure for the determination is described in IEC Publication 376, Specifications and Acceptance of New Sulphur Hexafluoride; a column packing must be used that will separate oxygen from nitrogen.

Note. — Separate determination of oxygen and nitrogen will often permit the way by which the gas came to enter the equipment to be determined.

SECTION SEVEN — DETERMINATION OF CONDENSABLE MATERIALS

17. Principle of method

The condensation temperature of the impurities in a gas — that is, the dew point of a gas — is measured by passing a sample of the gas through a closed cell in which is exposed a surface (almost always a metal mirror) the temperature of which is lowered artificially in a controlled manner. When the temperature of the surface is low enough, impurities in the gas, such as water or water plus other substances, condense on the surface forming a visible mist or “dew”, or at low temperatures a crystalline “frost”. That surface temperature at which this condensation remains stable — that is, neither grows nor diminishes with time — is for all practical purposes the dew point of the gas. However, it must be emphasized that, particularly at low dew points such as are normal for electrical insulating gases, the true dew point temperature at which condensation is stable is very significantly higher than the temperature at which condensation is first observed — the actual difference depending on the instrument used and upon many other factors — and the temperature of first appearance cannot be used by itself to determine the dew point.

Notes 1. — The term “dew point” will be used for present purposes since this is the common usage in chemical and similar context irrespective of whether the deposit is actually a dew or a frost. Different terminology is used in, for example, meteorological applications.

2. — As already pointed out, the measured dew point of an insulating gas is not necessarily an indication of the water content. However, in some circumstances it may be convenient to have available data of the pure water concentration corresponding to a given dew point. For this purpose, Appendix A shows values of saturation vapour pressure, absolute humidity, and ppm by mass of water in SF₆ for a pure water condensate. These data indicate the lowest concentration of pure water that can exist at a given dew point.

18. Dew-point instruments

Existing instruments for determining dew point fall into two broad categories:

a) Automatic instruments. Most of these are so constructed that the quantity of condensate is monitored by a photocell, the output of which is used to control the mirror temperature so as to maintain a stable quantity of condensate; the mirror temperature should therefore be automatically held at the required dew point, which may be obtained by measuring the mirror temperature with a thermocouple, etc.

b) Manual instruments. These are made in numerous different designs, but have the common feature that mirror cooling is controlled manually in response to the appearance or disappearance of condensate.

Note. — ISO/TC 125 is at present preparing a recommendation which will be a general survey of the requirements, different patterns, difficulties of use and operational precautions, etc., for condensation instruments.

Existing automatic instruments are generally expensive and often bulky; however, they can be used for present purposes, provided it is known that the mirror temperature is correctly indicated.

Les appareils manuels actuels sont difficiles d'emploi et des lectures erronées sont souvent obtenues aux points de rosée bas, ce qui impose l'utilisation de facteurs de correction.

L'appareillage décrit dans la présente recommandation a été mis au point en vue de subvenir à la nécessité d'un appareil à bon marché et utilisable aisément sur place. Il permet d'éviter la plupart des difficultés opératoires, peut être facilement employé par du personnel disposant de l'expérience minimale, tout en donnant une bonne précision.

La figure 3, page 38, montre la cellule de point de rosée recommandée, sous forme schématique. (Les détails de montage, étanchéité, etc., qui peuvent varier d'un modèle à l'autre, sont omis.) Les caractéristiques essentielles de cette réalisation sont les suivantes:

- a) Bien qu'il soit fait usage d'un thermomètre ordinaire à niveau sous verre, la température de la surface réfrigérée du miroir est mesurée avec précision en utilisant un alvéole thermométrique intégré à la masse isotherme sur laquelle le miroir est déposé.
- b) Cette conception assure une résistance thermique élevée entre le miroir réfrigéré et l'environnement, de façon que les pertes calorifiques vers le miroir soient faibles; cela permet de réaliser une température uniforme sur toute la surface du miroir et égale à la température de l'alvéole thermométrique.
- c) L'observation de la première apparition du condensat est pratiquée très facilement au moyen de deux caractéristiques de conception. Tout d'abord, le miroir réfrigéré, qui est un disque d'environ 1 cm de diamètre en cuivre nickelé poli, est entouré, sans solution de continuité sensible, par une surface de comparaison réfléchissante qui est toujours plus chaude que le miroir réfrigéré et reste donc exempte de condensation; en second lieu, un écran noirci est disposé de manière que toutes les surfaces réfléchissantes apparaissent noires tant qu'aucun dépôt ne s'est produit. A cause de ces deux caractéristiques, lorsque le dépôt se produit il apparaît sous forme d'un disque blanc délimité sur un fond noir, que l'on peut observer nettement et immédiatement, même si l'on n'a pas l'expérience de l'appareil.

Cet appareil de mesure est conçu pour être réfrigéré par du CO_2 solidifié et de l'acétone; lorsque le mode d'emploi ci-dessous est suivi, l'appareil donne des résultats avec une précision meilleure que ± 1 deg C pour des points de rosée d'environ -50°C et des résultats plus précis à des points de rosée plus élevés.

19. Appareillage

Cellule de point de rosée

Les caractéristiques essentielles de la cellule de point de rosée sont indiquées à la figure 3 et décrites à l'article 18.

Débitmètre

Un débitmètre permettant d'indiquer le débit du gaz essayé dans la gamme de 0,5 l/min à 2 l/min environ.

Note. — Le débitmètre du type à flotteur est le plus approprié mais un compteur à gaz à sec et un chronomètre peuvent être utilisés en variante.

Une haute précision n'est pas nécessaire; en fait, le débitmètre peut ne pas être utilisé, mais, comme il faut s'assurer de quelque manière que l'écoulement a lieu à une vitesse à peu près constante et proche de la valeur suggérée, un débitmètre approprié est fortement recommandé.

Dioxyde de carbone solide

Le CO_2 solidifié nécessaire pourra être acheté en blocs et brisé en morceaux comme requis pour l'emploi (le CO_2 en morceaux peut être conservé pendant quelques jours dans un vase de Dewar). En variante, on peut utiliser des dispositifs pour fabriquer des pastilles de CO_2 solide à partir de CO_2 en bouteille.

Mesure de température

Un thermomètre à niveau sous verre d'étendue appropriée est habituellement la méthode la plus commode pour mesurer la température dans le puits thermométrique de l'appareil de mesure du point de rosée. Les thermomètres devraient pouvoir mesurer des températures comprises entre la température ambiante et -60°C avec une précision d'au moins $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Il est essentiel que ces thermomètres soient étalonnés ou compensés pour des immersions de 3 cm (colonne à l'air libre) et que la graduation la plus basse soit au moins à 14 cm au-dessus de la base du bulbe; diamètre maximal du bulbe et de la tige: 7 mm.

Si cela est plus pratique, tout dispositif de mesure de la température, donnant dans le cas présent la même précision que ci-dessus, peut être utilisé en variante.

20. Mode opératoire

Nettoyer la surface réfléchissante du vase ainsi que l'intérieur et l'extérieur de l'enveloppe transparente, à l'aide d'un chiffon doux. Assembler la cellule en s'assurant que les bagues d'étanchéité ou rondelles sont propres et lubrifiées avec une trace de graisse aux silicones.

Existing manual instruments are difficult to use and erroneous readings are usually obtained at low dew points, which requires the use of correction factors.

The instrument described in this recommendation has been developed to meet the need for an inexpensive instrument that can easily be used on site. It avoids most operational difficulties, is easily used by personnel with minimum experience and at the same time gives high accuracy.

Figure 3, page 38, shows the recommended dew-point cell in outline diagrammatic form. (Details of assembly, sealing, etc., which may vary from one pattern to another, are omitted.) The essential features of this design are as follows;

- a) Although an ordinary liquid-in-glass thermometer is used, the temperature of the cooled mirror surface is accurately measured by employing an appropriately designed thermometer pocket forming part of the isothermal mass on which the mirror is formed.
- b) The design ensures a high thermal resistance between the cooled mirror and the ambient air, so that leakage of heat to the mirror is small; this ensures that the mirror temperature is constant over its area and the same as the temperature of the thermometer pocket.
- c) Observation of first appearance of condensate is made very easy by two design features. Firstly, the cooled mirror, which is a disc about 1 cm in diameter made of polished nickel-plated copper, is surrounded without significant break of surface by a comparison mirror region which is always warmer than the cooled mirror and therefore remains free from condensation; secondly, a blackened screen is so arranged that all mirror surfaces appear black so long as no deposit is present. These two features ensure that when deposit appears it does so as a definite white disc on a black background, which is clearly and immediately observed even by those without previous experience of the instrument.

This instrument is intended to employ solid CO_2 in acetone as a coolant and, when used in accordance with the instructions below, gives results accurate to better than ± 1 deg C at dew points around -50°C , and more accurate results at higher dew points.

19. Apparatus

Dew-point cell

Essential features of the dew-point cell are shown in Figure 3, and described in Clause 18.

Flowmeter

To indicate the flow of the tested gas in the range of 0.5 l/min to 2 l/min approximately.

Note. — A float-type flowmeter is most suitable, but a dry gas-meter and a watch or clock may be used instead.

No great accuracy is required; indeed, the flowmeter can be dispensed with, but since some indication is needed that flow is taking place at an approximately constant rate and at about the suggested value, a suitable flowmeter is strongly recommended.

Solid carbon dioxide

A supply of solid CO_2 is needed. This may be purchased in blocks and broken up as required for use (the broken CO_2 may be kept for some days in a vacuum jar). Alternatively, devices are available for making solid CO_2 pellets from cylinders of CO_2 .

Temperature measurement

A liquid-in-glass thermometer of suitable range is usually the most convenient method of measuring the temperature in the thermometer well of the dew-point instrument. Thermometers should be available to enable temperatures between ambient and -60°C to be measured with an accuracy of at least ± 0.5 deg C. It is essential that these thermometers are calibrated or corrected for immersions of 3 cm (stem in ambient air) and that the lowest graduation is at least 14 cm from the base of the bulb; maximum diameter of bulb and stem, 7 mm.

Where more convenient, another temperature measuring device, which will measure temperatures in the present situation with the above accuracy, may be substituted.

20. Method

Clean the mirror surface of the cup and the inside and outside of the transparent casing with a soft duster. Assemble the cell, making sure the sealing rings or washers are clean and lubricated with a trace of silicone grease.

La figure 4, page 39, montre comment il est recommandé de raccorder l'appareillage. Le gaz s'écoule du matériel ou de la bouteille, si nécessaire à travers une vanne tout métal de réglage fin, et par une conduite d'échantillonnage comme celle qui est décrite à l'article 10.

De la conduite d'échantillonnage, le gaz s'écoule dans la cellule et finalement au débitmètre. Le sens de l'écoulement à travers la cellule est sans importance. Relier un bout de tube en acier inoxydable ou en polytétrafluoréthylène, de 3 à 6 mm de diamètre et d'environ 50 cm de longueur, à la sortie de la cellule, sans vanne ni autre obstacle.

Notes 1. — La fonction de la longueur du tube de sortie est d'empêcher toute contamination du gaz dans la cellule par de la vapeur d'eau provenant de l'atmosphère extérieure. Ce tube peut sans inconvénient être le raccordement entre la cellule de point de rosée et le débitmètre.

2. — La méthode d'essai décrite dans la présente recommandation est conçue pour donner le point de rosée à pression atmosphérique et c'est pourquoi il ne doit pas y avoir d'obstacle dans le tube de sortie. Un débitmètre à flotteur pour mesurer le passage du gaz ne constitue pas un obstacle significatif et n'élèvera donc pas sensiblement la pression dans la cellule. Pour obtenir une plus grande précision, la pression atmosphérique sera notée; les plus grandes variations normales de cette pression (environ $\pm 10\%$) modifieront le point de rosée observé d'environ ± 1 deg C. Dans des conditions inhabituelles (par exemple haute altitude) la pression doit toujours être mesurée et indiquée en même temps que les résultats d'essai (voir l'article 22 pour une méthode approximative de calcul des points de rosée correspondant à des pressions autres que celle de l'atmosphère).

3. — La cellule peut convenir pour des essais à des pressions au-dessus de la pression atmosphérique; les instructions du constructeur devraient être consultées. Pour des essais à des pressions plus élevées, un manomètre et une vanne diaphragmée tout métal appropriés devraient être raccordés à la sortie de la cellule; s'assurer aussi que toutes les autres parties du système pourront supporter les pressions prévues.

Tous les joints de tuyauterie doivent être hermétiques et tout métal (par exemple du type à compression); en variante, les segments de tuyauterie peuvent être assemblés à bords jointifs, en utilisant un tube en polyéthylène ou en polytétrafluoréthylène suffisamment serré pour servir de manchon de raccordement.

Verser de l'acétone dans le vase intérieur de la cellule de point de rosée pour atteindre une profondeur de 3 à 5 cm (environ 20 ml). S'assurer qu'il ne pénètre pas d'acétone en quantité sensible dans l'espace compris entre les vases intérieur et extérieur. Introduire le thermomètre dans le puits thermométrique.

Noter que dans cette cellule se trouve une petite région de diamètre inférieur à 1 cm, sur le côté du vase qui est adjacent au puits thermométrique, seule région qui est réfrigérée; il s'agit du seul point où un dépôt se formera. Positionner la cellule sous un éclairage aussi bon que possible, de sorte que la région froide soit observée plus ou moins tangentielle-ment, l'œil étant approximativement au niveau de la cellule. Positionner ensuite l'écran tournant de façon que, du point d'observation, la surface du miroir réfléchisse la surface interne noircie de l'écran. Dans ces conditions, lorsqu'un dépôt se formera, la région froide paraîtra blanche sur le fond noir.

Faire passer le gaz à essayer dans la cellule. Un débit d'environ 0,5 l/min conviendra normalement pour des points de rosée élevés (environ 0 °C) mais une augmentation du débit est souhaitable lorsque le point de rosée s'abaisse (jusqu'à environ 2 l/min pour des points de rosée de l'ordre de -40 °C ou -50 °C).

Note. — Chaque essai effectué conformément à la procédure indiquée dans la présente recommandation consommera habituellement entre 10 et 40 l de gaz (à la pression atmosphérique) en supposant que toute la tuyauterie et la cellule soient sèches préalablement à l'essai. Un séchage étendu de l'appareillage peut être évité en maintenant chaque élément sec lorsqu'il n'est pas utilisé, par exemple en le scellant avec des tampons, capots, etc., conformément aux précautions normales pour basse humidité.

Lorsque le gaz s'est écoulé par la cellule pendant au moins 3 à 5 min, laisser tomber dans le vase intérieur de petits morceaux de CO_2 solidifié tout en surveillant le thermomètre et la région froide. La température indiquée s'abaissera régulièrement jusqu'à ce que chaque fragment de CO_2 solidifié se soit évaporé; ne pas placer de nouveau morceau de CO_2 dans le vase avant que le fragment précédent ait fait son effet. Poursuivre le refroidissement jusqu'à ce que la région froide commence à virer au blanc en raison d'un dépôt de condensat. Noter la température à laquelle cela se produit et éviter d'ajouter d'autres morceaux de CO_2 solidifié. Noter également la plus basse température atteinte.

Laisser la température s'élever de nouveau et noter la température à laquelle le dépôt a disparu complètement. Le point de rosée du gaz dans la cellule est compris entre cette température et celle à laquelle le dépôt commence à apparaître.

Ce résultat devrait être considéré comme une première mesure estimative du point de rosée. De nouveaux essais devraient être exécutés en refroidissant encore la cellule de façon à réduire la température, d'au plus 2 deg C à la fois, jusqu'à ce qu'un dépôt soit observé; ensuite ne plus ajouter de CO_2 solidifié. A titre d'indication, un fragment de CO_2 solidifié de la taille d'un petit pois refroidira le vase de 1 deg C à 2 deg C environ. Ne pas agiter l'acétone.

Noter les températures t_1 , t_2 et t_3 conformément aux notes ci-dessous.

Température de première apparition, t_1

Dans la grande majorité des cas, la première apparition prend la forme d'une buée blanche recouvrant entièrement et simultanément toute la surface de la région froide, de sorte que cette région vire très soudain au blanc. Cela se produit au-dessous du point de rosée correct; avec les débits de gaz cités, cela survient 0,5 deg C à 1 deg C environ

Figure 4, page 39, shows how it is recommended to connect the apparatus. Gas flows from the equipment or gas cylinder, through an all-metal fine control valve, if necessary, and through a sampling line as described in Clause 10.

From the sample line, the gas flows through the dew-point cell, and finally through the flowmeter. The direction of flow through the cell is unimportant. Connect at least half a metre of 3 mm to 6 mm bore, stainless steel or polytetrafluoroethylene tubing between the cell outlet and atmosphere, without valves or other restrictions.

Notes 1.— The purpose of the length of outlet tubing is to prevent any contamination of the gas in the cell with water vapour from the outside atmosphere. This length of tubing may most conveniently be the tubing that connects the dew-point cell to the flowmeter.

2.— The test method described in this recommendation is designed to obtain the dew point at atmospheric pressure, and it is for this reason that there must be no restriction in the outlet line. A float-type flowmeter suitable for measuring gas flow does not constitute a significant restriction and will thus not significantly raise the pressure in the cell. For greatest accuracy, the atmospheric pressure should be noted; normal maximum variation of atmospheric pressure (about $\pm 10\%$) will change the observed dew point by roughly ± 1 deg C. Under unusual (e.g. high altitude) conditions, the pressure must always be measured and reported together with the test results. (See Clause 22 for an approximate method of calculating corresponding dew points at pressures other than atmospheric.)

3.— The cell itself may be suitable for tests at pressures above atmospheric; the manufacturer's data should be consulted. For tests at such higher pressures, a suitable pressure gauge and all-metal throttle valve should be connected to the outlet of the cell, ensuring that all other parts of the system are also suitable for the proposed pressures.

All tubing joints must be leak-tight and of all-metal (e.g. compression) type; alternatively, lengths of tubing may be butt-jointed with the joint covered by a tightly-fitting sleeve of polyethylene or polytetrafluoroethylene.

Put acetone into the inner cup of the dew-point cell to a depth of 3 to 5 cm (about 20 ml). Take care that no significant amount of acetone enters the space between inner and outer cup. Insert the thermometer into the thermometer well.

Note that in this cell there is a spot rather less than 1 cm diameter on the side of the cup adjacent to the thermometer well, which is the only point that is cooled; this is the only point at which a deposit will form. Position the cell in as good a light as possible, so that the cold spot is observed approximately tangentially with the eye approximately level with the cell. Then position the rotatable screen so that from the observation point the mirror surface reflects the blackened inside surface of the screen. Under these conditions, when a deposit forms the cold spot will appear white against a black background.

Establish flow of the gas to be tested through the cell. A flow rate of roughly 0.5 l/min will normally be found suitable for high dew points (around 0 °C), but an increase of rate is desirable as the dew point falls (up to say 2 l/min at dew points of the order of -40 °C or -50 °C).

Note.— Each test made in accordance with the procedure given in this recommendation will usually consume between 10 and 40 l of gas (at atmospheric pressure), assuming that all pipework and cell is dry prior to the test. Possible extensive drying out of the apparatus may be avoided by keeping each item dry when not in use, e.g., by sealing with bungs, caps, etc. in accordance with normal low-humidity practice.

After gas has been flowing through the cell for at least 3 min to 5 min, drop small pieces of solid CO₂ into the inner cup, keeping watch on the thermometer and on the cold spot. The temperature indicated will fall steadily until each piece of solid CO₂ has evaporated; do not put a further piece of CO₂ into the cup until the previous piece has had its effect. Continue cooling until the cold spot appears to turn white, due to a deposit of condensate. Note the temperature at which this occurs, and discontinue adding further solid CO₂. Also note the lowest temperature reached.

Allow the temperature to rise again and note the temperature at which the deposit finally disappears. The dew point of the gas in the cell is between this temperature and the temperature at which deposit first appeared.

This result should be regarded as a first trial run, and now that the required dew point has been roughly established, further readings should be made by recooling the cell. Cool the cell by not more than 2 deg C at a time until a deposit is seen, then do not add further solid CO₂. For rough guidance, a piece of solid CO₂ about the size of a small pea will cool the cup by 1 deg C to 2 deg C. Do not stir the acetone.

Record temperatures t_1 , t_2 and t_3 in accordance with the notes below:

Temperature of first appearance, t_1

In the vast majority of cases, the first appearance takes the form of a white mist entirely and simultaneously covering the whole surface of the cold spot, so that the cold spot turns white quite suddenly. This occurs below the correct dew point; with the gas-flow rates quoted, it occurs about 0.5 to 1 deg C below correct dew point for

au-dessous du point de rosée correct pour des points compris entre 0 et -20°C , mais la différence devient progressivement plus importante au fur et à mesure que le point de rosée s'abaisse ultérieurement (à -40°C on n'observera généralement pas de dépôt tant que le vase n'est pas à une température d'environ 3°C au-dessous du point de rosée correct).

Température la plus basse atteinte, t_2

Par la technique de refroidissement graduel décrite ci-dessus, si le refroidissement est interrompu dès que t_1 est observée, la température du vase ne s'abaissera pas de plus de $0,5$ à 1°C au-dessous de la température à laquelle le dépôt commence à apparaître. La température s'élèvera ensuite progressivement. Pour des points de rosée au-dessous de -20°C environ, le dépôt est particulièrement susceptible de passer d'une buée uniformément répandue à un treillis de très petits cristaux de givre; ne pas prendre ce phénomène pour la disparition du dépôt.

Température de disparition, t_3

Noter soigneusement la température à laquelle le dépôt finit par disparaître entièrement. Si la procédure ci-dessus a été correctement suivie, cette température ne sera pas supérieure à la plus basse température atteinte t_2 de plus de 6 à 8°C .

21. Calcul du résultat

Le point de rosée est la moyenne entre la plus basse température atteinte t_2 et la température de disparition complète du dépôt t_3 .

Vérifier que la température de première apparition t_1 est une température suffisamment inférieure à cette valeur moyenne (conformément aux notes ci-dessus) et que le dépôt commence à disparaître à une température légèrement supérieure à cette valeur moyenne calculée.

Renouveler les essais pour vérifier qu'une valeur moyenne reproductible est atteinte (une répétabilité de $\pm 1,0^{\circ}\text{C}$ est prévue).

Si une valeur répétitive n'est pas obtenue, purger le système à fond et procéder à une nouvelle série d'observations. Si une valeur répétitive n'est encore pas obtenue, et si le système est constitué avec les matériaux recommandés, une fuite peut être soupçonnée.

22. Calcul du point de rosée à des pressions autres que celle de l'atmosphère

De nombreux matériels fonctionnent sous une pression supérieure à celle de l'atmosphère et la température de condensation des impuretés à cette pression de fonctionnement peut être requise. Une valeur approximative pour le matériel fonctionnant sous des pressions jusqu'à 35 atm peut être calculée à partir des valeurs de pression de vapeur saturante de l'annexe A, comme suit:

- Déterminer à l'aide de la colonne 2 la pression de vapeur saturante correspondant au point de rosée observé à la pression atmosphérique (PVS_a);
- Calculer la pression de vapeur qui régnera dans le matériel, PVS_o , par la relation:

$$PVS_o = PVS_a \times \frac{P_o}{P_a}$$

où P_o est la pression absolue de fonctionnement dans le matériel et P_a la pression atmosphérique.

- Avec l'annexe A, déterminer le nouveau point de rosée correspondant à PVS_o .

Théoriquement, ce qui précède n'est précis que pour le gaz idéal mais en pratique l'erreur résultant de l'application aux gaz réels et aux vapeurs peut être tolérée.

23. Compte rendu

Le compte rendu devrait comprendre:

- La moyenne des mesures valides du point de rosée faites à la pression atmosphérique;
- Les valeurs de t_1 , t_2 et t_3 pour toutes les mesures valides;
- La pression atmosphérique;
- La pression de fonctionnement absolue dans le matériel vérifié;
- Le point de rosée correspondant à la pression de fonctionnement calculée conformément à l'article 22.

dew points between 0 and -20°C , and at progressively greater temperatures below correct dew point as the dew point falls even further (at -40°C , a deposit will not generally be first observed until the cup temperature is about 3 deg C below correct dew point).

Lowest temperature reached, t_2

With the step-by-step cooling technique outlined above, where cooling is discontinued as soon as t_1 is observed, the cup temperature will not drop more than 0.5 deg C to 1 deg C below the temperature at which deposit is first observed. The temperature will then rise gradually. Particularly at dew points below about -20°C , the deposit is likely to change from an overall apparent mist to a number of very small ice crystals; do not mistake this for the disappearance of the deposit.

Temperature of disappearance, t_3

Carefully note the temperature at which the deposit finally disappears entirely. If the above procedure has been correctly carried out, this will be not more than 6 deg C to 8 deg C above the lowest temperature reached t_2 .

21. Calculation of result

The correct dew point is calculated as the mean between the lowest temperature reached, t_2 , and the temperature of final complete disappearance of the deposit, t_3 .

Check that the temperature of first appearance, t_1 , is an appropriate temperature below this mean value (in accordance with the above notes) and that the first visible decrease of deposit occurs at slightly above this calculated mean value.

Repeat the observations to check that a repeatable mean value is obtained (a repeatability of ± 1.0 deg C is to be expected).

If a repeatable value is not obtained, purge the system thoroughly and make a new series of observations. If a repeatable value is still not obtained, and the system is made up of the recommended materials, a leak may be suspected.

22. Calculation of dew point at pressures other than atmospheric

Many items of equipment operate at a pressure above atmospheric, and the condensation temperature of impurities at this operating pressure may be required. An approximate value for equipment operating at pressures up to 35 atm may be calculated from the saturation vapour pressure data given in Appendix A, as follows:

- Ascertain from column 2 the saturation vapour pressure corresponding to the observed dew point at atmospheric pressure (SVP_a).
- Calculate the vapour pressure that will exist in the equipment SVP_o , from:

$$SVP_o = SVP_a \times \frac{P_o}{P_a}$$

where P_o is the absolute operating pressure in the equipment and P_a is the atmospheric pressure.

- From Appendix A, ascertain the new dew point corresponding to SVP_o .

Theoretically, the above is accurate only for ideal gas, but in practice the error resulting from the application to real gases and vapours can easily be tolerated.

23. Reporting of result

The report should include:

- The mean of the valid dew-point measurements made at atmospheric pressure;
- The values of t_1 , t_2 and t_3 for each of the valid measurements;
- The atmospheric pressure;
- The absolute operating pressure in the checked equipment;
- The dew point corresponding to the operating pressure calculated in accordance with Clause 22.

SECTION HUIT — DÉTERMINATION DE L'ACIDITÉ

24. Principe de la méthode

L'acidité de l'hexafluorure de soufre est mesurée en faisant passer jusqu'à 20 l de gaz dans une solution aqueuse de soude à faible concentration, contenant un indicateur coloré. La quantité de gaz nécessaire pour faire varier la coloration de l'indicateur est mesurée et le taux d'acidité est déduit de la concentration connue d'alcali en solution et du volume de gaz qui est passé dans la solution. Afin de s'assurer que l'indicateur révèle une intensité de coloration suffisante pour être visible dans le lieu où est effectuée la détermination de l'acidité, on utilise un volume minimal de solution de lavage.

25. Définition

Le taux d'acidité de l'hexafluorure de soufre est la concentration globale des acides présents exprimés en millièmes par unité de masse (ppm), et calculée en acide fluorhydrique (HF). D'autres corps hydrolysables, tels que le SOF_2 et le SF_4 , susceptibles de se former au cours de la décomposition de l'hexafluorure de soufre, seront compris dans cette mesure sous la forme de leur équivalent HF.

26. Description de l'appareillage

Une représentation schématique de l'appareillage est donnée à la figure 5, page 40. Les éléments de base pour cet appareillage sont les suivants:

26.1 Flacon laveur

Un flacon laveur jaugé de façon à contenir 10 ml de solution, dont les dimensions sont données à la figure 6, page 41. Ce flacon renferme un tube barboteur muni à son extrémité d'un disque en verre fritté de porosité 1, monté de façon à se trouver à environ 6 mm du fond du flacon.

26.2 Compteur à gaz ou débitmètre

Un compteur à gaz apte à mesurer 20 l de SF_6 à l'état gazeux avec une précision de $\pm 10\%$ sera requis. En variante, un débitmètre à flotteur, étalonné avec SF_6 , ainsi qu'un chronomètre peuvent être utilisés pour mesurer la quantité totale de gaz ayant passé dans l'appareil.

26.3 Distributeur

Un distributeur en polyéthylène d'une solution à 0,0002 N de soude équipé d'un tube de garde approprié pour l'anhydride carbonique (CO_2).

26.4 Bouteille contenant de l'hexafluorure de soufre

Une bouteille contenant de l'hexafluorure de soufre neuf conforme aux prescriptions de la recommandation concernant l'hexafluorure de soufre neuf.

Une bouteille contenant environ 3 kg d'hexafluorure de soufre convient à cet effet. Il est vivement recommandé de ne pas utiliser d'autre gaz que l'hexafluorure de soufre neuf.

26.5 Robinets, tubulure et connexions

Il est nécessaire de prévoir un certain nombre de robinets à aiguille, ainsi que des longueurs convenables de tubes munis de connexions. La tubulure doit être constituée de préférence de tubes en acier inoxydable, de diamètre intérieur entre 3 mm et 6 mm. Des matériaux tels que le polytétrafluoroéthylène et le polytrifluoromonoéthylène peuvent également être utilisés.

27. Précautions

Il est important de veiller à ce que l'ensemble de la tubulure de connexion, les robinets et l'ensemble de l'appareillage d'essai, le flacon laveur mis à part, puissent supporter des pressions allant jusqu'à 30 bar.

Le flacon laveur ne doit pas être pressurisé. Aucun robinet ne doit être monté à l'aval du flacon. Toutes les connexions doivent être hermétiques, de façon à éviter la pénétration de l'humidité atmosphérique dans l'appareillage d'essai, qui doit, lui-même, avoir été soigneusement séché avant le début de l'essai.

Tous les joints doivent être des joints tout métal ou des types de joints assemblés bout à bout quand la pression est suffisamment réduite. Un tube flexible de polychloroprène suffisamment serré doit être utilisé comme manchon de raccordement.

SECTION EIGHT — DETERMINATION OF ACIDITY

24. Principle of method

The acidity of SF_6 is measured by bubbling up to 20 l of the gas through dilute sodium hydroxide containing a colour indicator. The quantity of gas required to change the indicator colour is measured and the resultant acidity is calculated from the known strength of the dilute alkali and the volume of gas passed through. To ensure that the indicator shows sufficient intensity of colour to be clearly seen under site conditions, the volume of the washing solution is kept to a minimum.

25. Definition

The acidity of SF_6 is the total concentration of acids present quoted in parts per million by mass and calculated as hydrofluoric acid (HF). Other hydrolysable products such as SOF_2 and SF_4 which can be formed during the degradation of SF_6 will also be included by such a measurement as their equivalent of HF.

26. Apparatus

The schematic diagram of the apparatus is shown in Figure 5, page 40. The basic items of equipment required are as follows:

26.1 Gas washing bottle

A high-speed gas washing bottle dimensioned as in Figure 6, page 41, calibrated to hold 10 ml of solution. The bottle contains a bubbling tube fitted at its end with a porosity 1 sintered glass disk and extending to within 6 mm of the bottom.

26.2 Gas-meter or flowmeter

A gas-meter to measure about 20 l of SF_6 gas to an accuracy of $\pm 10\%$ will be required. Alternatively, a float type flowmeter, calibrated for SF_6 , and a stopwatch or clock may be used to estimate the total quantity of gas passed.

26.3 Dispenser

A polyethylene dispenser for the 0.0002 N sodium hydroxide solution, fitted with a suitable CO_2 guard tube.

26.4 SF_6 cylinder

A cylinder containing new SF_6 complying with the requirements of the recommendation for new SF_6 .

A cylinder which contains about 3 kg of SF_6 is suitable. It is strongly recommended that no gas other than new SF_6 be used.

26.5 Valves, pipework and connections

A number of needle valves and suitable lengths of pipe fitted with connections will be required. The pipework should be 3 mm to 6 mm I.D., preferably stainless steel tubing, although materials such as polytetrafluoroethylene and polytrifluoromonochloroethylene may be used instead.

27. Precautions

It is important to ensure that all the connecting pipework, the valves and all the test equipment other than the gas washing bottle are suitable for pressures up to 30 bar.

The gas washing bottle must not be pressurized. No valves must be connected on the downstream side. All connections shall be tight to prevent an ingress of atmosphere moisture into the test system which must itself be thoroughly dried before the test is started.

All joints should be of an all-metal variety or (where pressure requirements permit) of butt-jointed sleeved type. Polychloroprene tubing reasonably tightly fitting shall be used to act as sleeving for the connections.

28. Préparation des réactifs

28.1 Solution indicatrice colorée au violet de bromocrésol

Dissoudre 1 g de violet de bromocrésol dans 100 ml d'éthanol (à 95 %).

28.2 Solution de lavage à 0,0002 N

Neutraliser, à l'aide d'une solution à 0,1 N de soude, 1 litre d'eau distillée bouillie contenant 25 ml de l'indicateur susmentionné. A une quantité inférieure à 1 litre de cette solution, ajouter exactement 2 ml de soude à 0,1 N, et rajouter la quantité de solution neutralisée nécessaire pour obtenir 1 litre de solution de lavage.

La solution ainsi préparée doit être stockée dans un flacon en polyéthylène hermétiquement fermé ou dans un distributeur. Si elle est scellée et stockée dans des conditions convenables, la solution pourra demeurer utilisable jusqu'à 5 jours. Elle devra être éliminée après ce délai ou dans les 24 h après l'ouverture du flacon de stockage.

29. Mode opératoire

29.1 Relier la bouteille contenant l'hexafluorure de soufre à l'équipement à essayer et au flacon laveur, conformément à la figure 5, page 40.

Le raccordement en forme de T proche des robinets V_1 et V_5 devrait être relié d'aussi près que possible au robinet V_1 de l'équipement à essayer, de façon à éviter l'introduction d'humidité. Le tube de sortie du flacon laveur est relié au débitmètre de mesure du gaz par un tube court. Le flacon laveur et le débitmètre doivent être montés verticalement.

29.2 Vérifier que les robinets V_1 , V_2 , V_3 , V_4 et V_6 sont fermés et que le robinet V_5 est ouvert.

29.3 Ouvrir le robinet V_6 , le robinet V_3 de la bouteille d'hexafluorure de soufre, ainsi que le robinet à aiguille V_4 et purger l'ensemble des tubes et le flacon laveur à l'aide d'hexafluorure de soufre sec. Laisser passer le gaz à un débit de 0,5 l/min pendant au moins 10 min pour que la tubulure soit sèche et que le dispositif soit purgé d'air.

Fermer les robinets V_3 , V_4 , V_5 et V_6 . Ouvrir les robinets V_1 et V_2 et souffler une petite quantité de gaz pour purger V_1 . Fermer les robinets, V_1 et V_2 . Retirer le bouchon du flacon laveur et ajouter la solution de lavage à 0,0002 N jusqu'à ce qu'elle arrive au niveau de la marque graduée 10 ml en utilisant le distributeur en polyéthylène équipé d'un tube de garde pour l'anhydride carbonique.

Replacer immédiatement le bouchon en s'assurant que le flacon est hermétiquement fermé grâce à la graisse qui se trouve sur le rodage conique.

Il est important de veiller à ce que la solution de lavage soit exposée à l'atmosphère pendant un temps aussi court que possible afin d'éviter toute absorption de CO_2 .

29.4 Ouvrir le robinet V_1 , puis, avec précaution, le robinet de contrôle V_6 pour faire passer le SF_6 à travers le flacon laveur à un débit de 0,5 l/min environ. Si l'on utilise un chronomètre pour mesurer la quantité de gaz passé, faire partir immédiatement le chronomètre et veiller à ce que le débit demeure constant pendant tout l'essai.

Note. — Le flacon laveur est particulièrement étudié pour favoriser la formation de mousse.

Lorsqu'une quantité suffisante de gaz a traversé le flacon laveur pour faire changer la coloration de la solution, noter le volume du gaz passé (ou le temps et le débit) et fermer les robinets V_1 et V_6 .

Si le taux d'acidité du gaz est supérieur à 5 ppm en masse de HF, le débit et la concentration de la solution de lavage donnés ci-dessus conduiront à des durées d'essai trop courtes. Dans ce cas il convient de réduire le débit à 0,1 l/min ou, en variante, une meilleure précision peut être obtenue en utilisant, comme solution de lavage, une solution de soude de concentration telle qu'une durée de débit de 5 jusqu'à 40 min soit possible (par exemple, soude 0,002 N).

30. Calcul de l'acidité

Ramener le volume de SF_6 passé à 20°C et 1 bar au moyen de la relation:

$$V_c (20^\circ\text{C}, 1 \text{ bar}) = V \times p \times \frac{293}{273 + t}$$

où:

V_c l est le volume corrigé,

V l est le volume de SF_6 passé,

$t^\circ\text{C}$ est la température moyenne au compteur,

p bar est la pression moyenne au compteur.

28. Preparation of reagents

28.1 Bromocresol purple indicator solution

Dissolve 1 g of bromocresol purple in 100 ml of ethanol (95%).

28.2 Wash solution (0.0002 N)

Add 25 ml of the above indicator solution to 1 litre of boiled out distilled water and neutralize with 0.1 N sodium hydroxide. To less than 1 litre of this solution, add exactly 2 ml of 0.1 N NaOH and make up with neutralized solution to 1 litre.

The made-up solution should be stored in a sealed polyethylene bottle or dispenser. The solution will remain usable for up to 5 days if properly sealed and stored, but must be discarded after this period has elapsed, or within 24 h of the bottle being opened.

29. Measuring procedure

29.1 Connect the cylinder of SF₆ to the test object and the gas washing bottle as shown in Figure 5, page 40.

The tee junction adjacent to valves V₁ and V₅ should be connected as close as possible to the valve on the test object V₁ to ensure that it is thoroughly dried. The exit tube from the washing vessel is connected to the gas-meter or flowmeter by a short length of tubing. The washing vessel and meter are to be mounted in a vertical position.

29.2 Check that valves V₁, V₂, V₃, V₄ and V₆ are closed and valve V₅ is open.

29.3 Open valve V₆, the SF₆ cylinder valve V₃ and the needle valve V₄ and purge the pipework and gas washing bottle with dry SF₆. Allow the gas to flow at a rate of 0.5 l/min for at least 10 min to ensure that the pipework is dry and the system purged of air.

Close valves V₃, V₄, V₅ and V₆. Open valves V₁ and V₂ and blow off a small quantity of gas to purge V₁. Close valves V₁ and V₂. Remove the stopper from the washing bottle and add the 0.0002 N wash solution up to 10 ml graduated mark using the polyethylene dispenser fitted with a CO₂ guard tube.

Immediately replace the stopper ensuring that the bottle is sealed by the grease on the ground glass cone.

It is important to ensure that the solution is exposed to the atmosphere for as short a period as possible owing to the danger of CO₂ absorption.

29.4 Open valve V₁ and carefully open control valve V₆ to allow the gas to flow through the washing bottle at a rate of approximately 0.5 l/min. If the amount of gas is determined by timing, start the stop-watch immediately and take care to ensure that the gas flows at a steady rate.

Note. — The gas washing bottle is specially designed to give foaming.

As soon as sufficient gas has passed through the washing bottle to just change the colour of the solution, the volume passed (or the time and flow rate) is noted and valves V₁ and V₆ can then be closed.

If the acidity is higher than about 5 ppm HF by mass, the above flow rate and concentration of sodium hydroxide in the wash solution will lead to an inconveniently short gas flow time. In such a case the gas flow may be reduced to 0.1 l/min, or, to obtain better precision, a more concentrated wash solution, e.g., 0.002 N, may be used to produce a gas flow time between, say, 5 min to 40 min.

30. Calculation

Correct the volume of SF₆ passed to 20°C and 1 bar conditions by means of

$$V_c (20^\circ\text{C}, 1 \text{ bar}) = V \times p \times \frac{293}{273 + t}$$

where:

V_c is the corrected volume,

V is the actual volume of SF₆,

t°C is the mean temperature at the gas-meter,

p bar is the mean pressure at the gas-meter.

Calculer l'acidité du gaz exprimée en HF (ppm en masse) comme suit:

$$\text{Acidité (HF, ppm en masse)} = \frac{6,58}{V_c}$$

Si les résultats paraissent anormaux, il sera nécessaire de contrôler la concentration de la solution de lavage à 0,0002 N à l'aide de SF₆ neuf dont le taux d'acidité est connu.

SECTION NEUF — DÉTERMINATION DES FLUORURES HYDROLYSABLES

31. Généralités

Deux méthodes peuvent être utilisées. Dans l'une et l'autre on fait passer l'hexafluorure de soufre à l'état gazeux dans une solution de soude de manière à obtenir une solution contenant les fluorures hydrolysables sous forme d'ions fluor. Dans la méthode A, l'ion fluor est dosé par colorimétrie alors que dans la méthode B on détermine la concentration de fluor à l'aide d'une électrode spécifique pour l'ion fluor.

Dans ces essais, les conditions sont moins rigoureuses que celles existant dans le mode opératoire spécifié pour le SF₆ neuf; toutefois la technique de prélèvement décrite ici peut être mise en œuvre plus aisément sur le lieu d'utilisation du matériel.

Dans les deux méthodes, le taux de fluorures hydrolysables est exprimé en ppm en masse d'acide fluorhydrique.

32. Hydrolyse et absorption des fluorures hydrolysables

32.1 Appareillage d'absorption

Flacons laveurs, type Drechsel

Deux flacons laveurs, type Drechsel, capacité 250 ml, avec tubes à gaz en verre fritté de porosité 1.

Compteur à gaz ou débitmètre

Un compteur à gaz apte à mesurer 10 l de SF₆ à l'état gazeux avec une précision de $\pm 10\%$ sera requis. En variante, un débitmètre à flotteur étalonné pour le SF₆, ainsi qu'un chronomètre, peuvent être utilisés pour mesurer la quantité totale de gaz ayant passé dans l'appareil.

Bouteille contenant de l'hexafluorure de soufre

Une bouteille contenant de l'hexafluorure de soufre neuf conforme aux prescriptions de la recommandation concernant l'hexafluorure de soufre neuf.

Une bouteille contenant environ 3 kg d'hexafluorure de soufre convient à cet effet. Il est vivement recommandé de ne pas utiliser d'autres gaz que l'hexafluorure de soufre neuf.

Robinet, tubulure et connexions

Il est nécessaire de prévoir un certain nombre de robinets à aiguille et des longueurs convenables de tubes munis de connexions. La tubulure doit être de préférence en acier inoxydable, de diamètre intérieur égal à 3 ou à 6 mm. Des matériaux tels que le polytétrafluoréthylène et le polytrifluoromonochloréthylène peuvent également être utilisés.

32.2 Précautions

Il est important de veiller à ce que l'ensemble de la tubulure de connexion, les robinets et l'ensemble de l'appareillage d'essai, flacon laveur mis à part, puissent supporter des pressions allant jusqu'à 30 bar.

Le flacon laveur ne doit pas être pressurisé. Aucun robinet ne doit être monté en aval du flacon. Toutes les connexions doivent être hermétiques de façon à éviter la pénétration de l'humidité atmosphérique dans l'appareillage d'essai qui doit, lui-même, avoir été soigneusement séché avant le début de l'essai. Tous les joints doivent être tout métal ou des types de joints assemblés bout à bout, quand la pression est suffisamment réduite. Un tube flexible de polychloroprène suffisamment serré doit être utilisé comme manchon de raccordement.

32.3 Réactif pour l'absorption

Solution de soude (NaOH) 0,1 N.

32.4 Mode opératoire

Relier la bouteille contenant l'hexafluorure de soufre à l'équipement à essayer et aux flacons laveurs, conformément à la figure 5, sauf qu'il y a maintenant deux flacons laveurs raccordés en série.

Calculate the acidity of the gas as HF (ppm by mass) as follows:

$$\text{Acidity as HF, ppm by mass,} = \frac{6.58}{V_c}$$

If the results seem abnormal the concentration of the 0.0002 N wash solution should be checked using new SF₆ of known acidity.

SECTION NINE — DETERMINATION OF HYDROLYSABLE FLUORIDES

31. General

Two methods may be used. In both, the sulphur hexafluoride gas is bubbled through a sodium hydroxide solution to obtain a solution of fluoride ions; then, in Method A, the fluoride is determined colorimetrically whilst in Method B the concentration of fluoride ions is determined by a fluoride selective electrode.

The conditions in these tests are less stringent than the procedure specified for the unused SF₆, but the sampling technique described here is much more easily carried out on site.

Both methods estimate the amount of hydrolysable fluorides in the gas expressed as ppm by mass of hydrofluoric acid.

32. Hydrolysis and absorption of hydrolysable fluorides

32.1 Apparatus for absorption

Drechsel gas washing bottles

Two 250 ml Drechsel gas washing bottles fitted with sintered glass gas distributors, porosity 1.

Gas-meter or flowmeter

A gas-meter to measure about 10 l of SF₆ gas to an accuracy of $\pm 10\%$ will be required. Alternatively a float type flowmeter, calibrated for SF₆, and a stop-watch or clock may be used to estimate the total quantity of gas passed.

Cylinder of SF₆

A cylinder containing new SF₆ to the requirements of the recommendation for new SF₆.

A cylinder which contains about 3 kg of SF₆ is suitable. It is strongly recommended that no gas other than new SF₆ be used.

Valves, pipework and connections

A number of needle valves and suitable lengths of pipe fitted with connections will be required. The pipework should be 3 mm or 6 mm internal diameter, preferably stainless steel tubing, although materials such as polytetrafluoroethylene and polytrifluoromonoethylethylene may be used instead.

32.2 Precautions

It is important to ensure that all the connecting pipework, the valves and all the test equipment other than the gas washing bottle are suitable for pressures up to 30 bar.

The gas washing bottle must not be pressurized. No valves must be connected on the downstream side. All connections shall be tight to prevent an ingress of atmospheric moisture into the test system which must itself be thoroughly dried before the test is started. All joints should be of an all-metal variety or (where pressure requirements permit) of butt-jointed sleeved type. Polychloroprene tubing reasonably tightly fitting shall be used to act as sleeving for the connections.

32.3 Reagent for absorption

Sodium hydroxide (NaOH) 0.1 N.

32.4 Procedure for absorption

Connect the cylinder of SF₆ to the test object and the gas washing bottles as shown in Figure 5, except that there are now two gas washing bottles connected in series.

Le raccordement en forme de T des robinets V_1 et V_5 devra être relié d'aussi près que possible au robinet V_1 de l'équipement à essayer, de façon à éviter l'introduction d'humidité. Le tube de sortie du flacon laveur est relié au compteur à gaz ou débitmètre par un tube court. Les deux flacons laveurs raccordés en série, le compteur, etc., doivent être montés verticalement.

Vérifier que les robinets V_1 , V_2 , V_3 , V_4 et V_6 sont fermés et que le robinet V_5 est ouvert.

Ouvrir le robinet V_6 , le robinet V_3 de la bouteille d'hexafluorure de soufre ainsi que le robinet à aiguille V_4 et purger l'ensemble des tubes et les flacons laveurs à l'aide d'hexafluorure de soufre sec. Laisser passer le gaz à un débit de 0,5 l/min pendant au moins 10 min pour que la tubulure soit sèche et que le dispositif soit purgé d'air. Fermer les robinets V_3 , V_4 , V_5 et V_6 , ouvrir les robinets V_1 et V_2 et souffler une petite quantité de gaz pour purger V_1 . Fermer les robinets V_1 et V_2 .

Ajouter 40 ml de NaOH à 0,1 N à chacun des deux flacons laveurs et s'assurer que les bouchons de verre rodés sont fermés hermétiquement. Faire ensuite circuler le SF_6 comme indiqué ci-après.

Ouvrir le robinet V_1 , ouvrir avec précaution le robinet V_6 pour faire passer le gaz dans le flacon laveur à un débit de 0,15 l/min. Si le débit est évalué par chronométrage, mettre immédiatement en marche le chronomètre et s'assurer que le gaz passe à un débit constant.

Lorsque 8 litres de gaz ont traversé le flacon laveur, fermer les robinets V_1 et V_6 .

32.5 Calcul

Noter le volume V litres de SF_6 passé la température moyenne $t^\circ C$ et la pression p bar au compteur à gaz. Rame-
ner le volume V de SF_6 pris à $20^\circ C$ et 1 bar au moyen de la relation:

$$V (20^\circ C, 1 \text{ bar}) = V \times p \times \frac{273}{273 + t}$$

33. Dosage de l'ion fluor

33.1 Dosage colorimétrique (méthode A)

33.1.1 Appareillage

On emploie un spectrophotomètre équipé avec des cellules de 2 cm ou 4 cm.

33.1.2 Réactifs pour le dosage colorimétrique

- bleu d'alizarine pour dosage du fluor (acide 3-amino méthylalizarine-NN-diacétique),
- solution d'ammoniaque, masse volumique 0,880 g/ml,
- solution d'acétate d'ammonium à 200 g/l,
- acétate de sodium anhydre,
- acide acétique, glacial,
- acétone,
- oxyde de lanthane. Quantité maximale permise d'impuretés métalliques: terres rares 100 ppm en masse; autres métaux: 20 ppm en masse,
- acide chlorhydrique 0,1 N,
- acide chlorhydrique approximativement 2 M,
- fluorure de sodium,
- solution de soude 0,1 N,
- réactif complexe lanthane-alizarine. Dissoudre 0,048 g de bleu d'alizarine dans 0,1 ml de solution d'ammoniaque (masse volumique 0,880 g/l) et 1 ml de solution d'acétate d'ammonium (200 g/l) et quelques millilitres d'eau. Filtrer la solution à travers un petit filtre dans un flacon gradué de 250 ml contenant 8,2 g d'acétate de sodium anhydre et 6,0 ml d'acide acétique glacial dissous dans le strict nécessaire d'eau. Laver le filtre avec une petite quantité d'eau et ensuite ajouter dans le flacon 100 ml d'acétone, progressivement, en agitant. Dissoudre 0,041 g d'oxyde de lanthane dans 2,5 ml d'acide chlorhydrique 2 M, en tiédissant pour favoriser la dissolution. Mélanger la solution tiède à la solution aqueuse d'acétone dans le flacon et diluer à 250 ml la solution obtenue avec de l'eau. Agiter la solution à fond, et lorsqu'elle est froide, réajuster le volume à 250 ml. Ce réactif est stable pendant une semaine,
- solution mère de fluorure de sodium à 1 mg/ml de fluor: dissoudre 2,210 g de fluorure de sodium séché dans 50 ml d'eau contenant 1 ml de solution de soude 0,1 N et diluer à 1 litre avec de l'eau. Conserver dans un flacon de polyéthylène,
- solution normale de fluorure de sodium à 10 µg/ml de fluor: diluer 100 fois la solution mère de fluorure de sodium. Préparer cette solution le jour même de son utilisation.

The tee junction adjacent to valves V_1 and V_5 should be connected as close as possible to the valve on the test object V_1 to ensure that it is thoroughly dried. The exit tube from the gas washing bottles is connected to the gas meter or flowmeter by a short length of tubing. The two gas washing bottles connected in series and the flowmeter, etc., shall be mounted in a vertical position.

Check that valves V_1 , V_2 , V_3 , V_4 and V_6 are closed and valve V_5 is open.

Open valve V_6 , the SF_6 cylinder valve V_3 , and the needle valve V_4 and purge the pipework and gas washing bottles with dry SF_6 . Allow the gas to flow at a rate of 0.5 l/min for at least 10 min to ensure that the pipework is dry and the system purged of air. Close valves V_3 , V_4 , V_5 and V_6 . Open valves V_1 and V_2 and blow off a small quantity of gas to purge V_1 . Close V_1 and V_2 .

Add 40 ml of 0.1 N NaOH to each of the two bottles and ensure that the ground glass joints are sealed. Then pass SF_6 gas from the equipment as detailed hereafter.

Open valve V_1 and carefully open valve V_6 to allow the gas to flow through the gas wash bottles at a rate of about 0.15 l/min. If the amount of gas is determined by timing, the stop-watch should be started immediately and care must be taken to ensure that the gas flows at a steady rate.

Allow approximately 8 litres of gas to pass through the gas washing bottles. Close valves V_1 and V_6 .

32.5 Calculation

Record the actual volume V litres of SF_6 passed as well as the mean temperature $t^\circ\text{C}$ and pressure p bar at the gas meter. Correct the volume V of SF_6 passed to 20°C and 1 bar conditions by means of:

$$V_c(20^\circ\text{C}, 1 \text{ bar}) = V \times p \times \frac{293}{273 + t}$$

33. Fluoride ion determination

33.1 Colorimetric determination (Method A)

33.1.1 Apparatus

When using this method, a spectrophotometer with 2 cm or 4 cm cuvettes will be required.

33.1.2 Reagents for colorimetric determination

- alizarin fluorine blue (3-amino methylalizarin-NN-diacetic acid),
- ammonium hydroxide solution density 0.880 g/ml,
- ammonium acetate solution, 200 g/l,
- sodium acetate, anhydrous,
- acetic acid, glacial,
- acetone,
- lanthanum oxide. Maximum metallic impurity content of the material should be: rare earths less than 100 ppm by mass; other metals: less than 20 ppm by mass,
- hydrochloric acid, 0.1 N,
- hydrochloric acid, approximately 2 M,
- sodium fluoride,
- sodium hydroxide solution, 0.1 N,
- lanthanum-alizarin complexone reagent. Dissolve 0.048 g of alizarin fluorine blue in 0.1 ml of ammonium hydroxide solution (density 0.880 g/l) and 1 ml of ammonium acetate solution (200 g/l) together with a few millilitres of water. Filter the solution through a small filter paper into a 250 ml graduated flask containing 8.2 g of anhydrous sodium acetate and 6.0 ml of glacial acetic acid dissolved in just sufficient water. Wash the filter with a small quantity of water and then add to the flask 100 ml of acetone, slowly while swirling. Dissolve 0.041 g of lanthanum oxide in 2.5 ml of 2 M hydrochloric acid, warming gently to aid dissolution. Mix the warm solution with the aqueous acetone solution in the flask and dilute the solution to 250 ml with water. Mix the solution thoroughly and, when it is cool, adjust the volume to 250 ml. This reagent is stable for 1 week,
- stock sodium fluoride solution, 1 mg/ml of fluoride ion. Dissolve 2.210 g of dried sodium fluoride in 50 ml of water containing 1 ml of 0.1 N sodium hydroxide solution and dilute to 1 litre with water. Store in a polyethylene bottle,
- standard sodium fluoride solution 10 $\mu\text{g/ml}$ of fluoride ion. Dilute the stock sodium fluoride solution 100-fold. Prepare this solution on the same day it is to be used.

33.1.3 Mode opératoire pour le dosage colorimétrique

Transvaser la solution des deux flacons laveurs dans deux flacons jaugés de 50 ml et diluer jusqu'à la marque avec de l'eau. Après avoir soigneusement mélangé, prélever 10 ml des deux flacons et les transférer dans deux petits béchers. Ce sont les solutions à essayer. Dans des béchers similaires contenant 8 ml de la solution de soude 0,1 N ajouter respectivement 0, 0,5, 1, 1,5 et 2 ml de la solution normale de fluorure à 10 µg/ml de fluor. Ces solutions sont utilisées pour la préparation de la courbe d'étalonnage. Dans la suite de l'analyse traiter en même temps toutes les solutions d'étalonnage ou à essayer, comme ci-dessous :

Ajuster le pH de chaque solution à 5 avec la solution d'acide chlorhydrique 0,1 N et transférer les solutions dans des flacons gradués 100 ml.

Ajouter dans chaque flacon 10 ml du réactif complexe lanthane-alizarine et diluer jusqu'à la marque avec de l'eau, mélanger et laisser reposer 30 min à l'abri de la lumière directe. Mesurer les densités optiques des solutions dans une cellule de 2 cm ou 4 cm à une longueur d'onde de 600 nm. Obtenir la courbe d'étalonnage en portant sur un diagramme les valeurs des densités optiques mesurées pour les solutions étalons en fonction du taux de fluor (respectivement 0, 5, 10, 15 et 20 µg de fluor).

Lire d'après la courbe d'étalonnage les taux de fluor dans les deux solutions à essayer.

Note. — On peut utiliser la même courbe d'étalonnage pour toutes les analyses effectuées pendant le jour même.

33.1.4 Calcul

Calculer la concentration en fluorures hydrolysables et l'exprimer en ppm en masse d'acide fluorhydrique HF au moyen de la relation :

$$\text{HF (ppm en masse)} = \frac{20}{19} \times \frac{5(n_1 + n_2)}{6,08 V_c} = \frac{0,86(n_1 + n_2)}{V_c}$$

où :

n_1 µg est la quantité de fluor trouvée dans la solution du premier flacon laveur,

n_2 µg est la quantité de fluor trouvée dans la solution du deuxième flacon laveur,

V_c litres est le volume corrigé de SF_6 à 20°C et 1 bar (paragraphe 32.5).

Note. — La méthode d'essai est correctement appliquée si la valeur de n_2 ne dépasse pas 10% de la valeur de n_1 . Une valeur plus élevée de n_2 suggère que l'absorption dans le premier flacon laveur n'a pas été suffisante et l'essai doit être répété en respectant soigneusement les instructions.

33.2 Dosage au moyen d'une électrode spécifique (méthode B)

33.2.1 Appareillage

Dans cette méthode, la concentration de l'ion fluor est mesurée au moyen d'un pHmètre approprié ou d'un millivoltmètre à haute impédance équipé avec une électrode de mesure à cristal de fluorure de lanthane et une électrode de référence au calomel. Si l'on doute de la validité de l'instrument, il faut demander l'avis du constructeur des électrodes. Des appareils déjà assemblés sont proposés par de nombreux constructeurs.

33.2.2 Réactif

- solution mère de fluorure de sodium à 5 mg/ml de fluor. Dissoudre 11,05 g de fluorure de sodium dans de l'eau et diluer à 1 litre exactement. Conserver dans un flacon de polyéthylène;
- solution tampon. Dissoudre 57 ml d'acide acétique glacial dans 500 ml d'eau. Ajouter 58 g de chlorure de sodium et 0,3 g de citrate trisodique dihydraté. Ajuster le pH à 4,5 avec une solution de soude 5 N. Diluer avec de l'eau pour faire 1 litre.

33.2.3 Préparation de la courbe d'étalonnage

L'appareillage doit être étalonné en suivant les instructions du fabricant, avec deux fractions de 40 ml de la solution de soude 0,1 N, contenant 10 µg et 1000 µg de fluor respectivement, auxquelles on a ajouté 10 ml de la solution tampon.

Ces deux solutions peuvent être convenablement préparées en diluant la solution mère à 5 mg/l de fluor avec la solution de soude 0,1 N, au lieu de l'eau.

Si les mesures ne sont pas conformes à la loi de Nernst, il faut employer un plus grand nombre de concentrations de fluor pour tracer la courbe d'étalonnage. (Des indications plus complètes sur ce point sont généralement données par le constructeur de l'appareil.)

Tracer la courbe d'étalonnage en portant sur un diagramme les potentiels mesurés en fonction du taux d'ion fluor.

33.1.3 Procedure for colorimetric determination

Transfer the solutions from the two gas washing bottles into separate 50 ml graduated flasks and make up to the mark with water. Thoroughly mix the contents of each flask and then transfer 10 ml aliquots to separate small beakers. These are the test solutions. Into similar beakers containing 8 ml portions of 0.1 N sodium hydroxide solution, add respectively 0, 0.5, 1.0, 1.5 and 2.0 ml portions of the 10 µg/ml standard fluoride solutions. These are the calibration curve solutions. Continue the procedure treating all the beakers both test and calibration solutions together in one batch as follows:

Adjust each solution to pH 5 with 0.1 N hydrochloric acid solution, then transfer the solutions to separate 100 ml graduated flasks.

To each flask add 10 ml of the lanthanum-alizarin complexone reagent, dilute to the mark with water, mix and allow to stand for 30 min away from direct light. Measure the optical densities of the solutions in a 2 cm or 4 cm cuvette at a wavelength of 600 nm. Using the readings obtained with the calibration solutions, construct a calibration curve by plotting the measured optical densities against fluoride contents (i.e., 0, 5, 10, 15 and 20 µg of fluor respectively).

Read the amounts of fluoride in the test solutions from the calibration curve.

Note. — If several determinations are made on the same day, it is permissible to dispense with the calibration solutions for the second and subsequent determinations.

33.1.4 Calculation

Calculate the content of hydrolysable fluorides as ppm (by mass) of HF:

$$\text{HF (ppm by mass)} = \frac{20}{19} \times \frac{5(n_1 + n_2)}{6.08 V_c} = \frac{0.86(n_1 + n_2)}{V_c}$$

where:

n_1 µg is the amount of fluoride ion in the solution from the first washing bottle,

n_2 µg is the amount of fluoride ion in the solution from the second washing bottle,

V_c litres is the volume of SF_6 at 20°C and 1 bar (Sub-clause 32.5).

Note. — If the method has been correctly carried out, n_2 will be less than 10% of n_1 . A higher value of n_2 suggests that absorption in the first washing bottle has not been satisfactory and the test must be repeated, carefully observing the above instructions.

33.2 Determination by selective electrode (Method B)

33.2.1 Apparatus for ion-selective electrode determination

For this method, a fluoride ion-selective electrode (lanthanum fluoride crystal type) and a calomel reference electrode are required together with a pH meter or high impedance millivoltmeter for measuring the potential of the electrode. In case of doubt, the electrode manufacturer's advice should be sought on the compatibility of equipment. Complete sets of matched equipment are available commercially.

33.2.2 Reagent

- standard fluoride solution 5000 µg/ml of fluoride ion. Dissolve 11.05 g of dried sodium fluoride in water and dilute to exactly 1 litre with water. Store in a polyethylene bottle;
- buffer solution. Dissolve 57 ml of glacial acetic acid in 500 ml of water, then add 58 g of sodium chloride and 0.3 g of tri-sodium citrate dihydrate. Adjust the pH of the solution to 4.5 by adding 5 N sodium hydroxide solution. Dilute the adjusted solution to 1 litre with water.

33.2.3 Calibration

The complete fluoride electrode measuring equipment must be standardized according to the manufacturer's instructions using two 40 ml portions of 0.1 N NaOH solutions containing 10 µg F and 1000 µg F respectively and to which 10 ml portions of buffer solution have been added.

Make up the fluoride solutions by diluting the standard fluoride solution with 0.1 N sodium hydroxide solution instead of water.

The electrode response should conform to the Nernst equation; if this is not so, additional concentrations of fluoride should be used to check the standardization (additional guidance on this point will be found in the manufacturer's instructions).

Construct a calibration curve by plotting meter readings against fluoride ion contents.

33.2.4 Mode opératoire

Transvaser la solution des deux flacons laveurs dans deux béchers et ajouter dans chaque bécher 10 ml de la solution tampon. Agiter et immerger l'électrode de mesure et l'électrode de référence dans chacune des solutions provenant des flacons laveurs. Noter l'indication du potentiel et obtenir le taux de fluor d'après la courbe d'étalonnage.

33.2.5 Calcul

Calculer la concentration en fluorures hydrolysables et l'exprimer en ppm en masse d'acide fluorhydrique HF au moyen de la relation:

$$\text{HF (ppm en masse)} = \frac{20}{19} \times \frac{(n_1 + n_2)}{6,08 V_c} = \frac{0,17 (n_1 + n_2)}{V_c}$$

où:

n_1 µg est la quantité de fluor trouvée dans la solution du premier flacon laveur,

n_2 µg est la quantité de fluor trouvée dans la solution du deuxième flacon laveur,

V_c litre est le volume corrigé de SF_6 à 20°C et 1 bar (paragraphe 32.5).

Note. — La méthode d'essai est correctement appliquée si la valeur de n_2 ne dépasse pas 10 % de la valeur de n_1 . Une valeur plus élevée de n_2 suggère que l'absorption dans le premier flacon laveur n'a pas été suffisante et l'essai doit être répété en respectant soigneusement les instructions données ci-dessus.

33.2.4 Procedure

Transfer the solutions from the two gas washing bottles into separate beakers. Add 10 ml of buffer solution to each solution, stir and immerse the fluoride and reference electrodes in the test solutions. Note the readings at the meter and measure the fluoride ion concentrations using the calibration curve.

33.2.5 Calculation

Calculate the content of hydrolysable fluorides as ppm by mass of HF:

$$\text{HF (ppm by mass)} = \frac{20}{19} \times \frac{(n_1 + n_2)}{6.08 V_c} = \frac{0.17 (n_1 + n_2)}{V_c}$$

where:

n_1 μg is the amount of fluoride ion in the solution from the first washing bottle,

n_2 μg is the amount of fluoride ion in the solution from the second washing bottle,

V_c litre is the volume of SF_6 at 20°C and 1 bar (Sub-clause 32.5).

Note. — If the method has been correctly carried out, n_2 will be less than 10% of n_1 . A higher value of n_2 suggests that absorption in the first washing bottle has not been satisfactory and the test must be repeated, carefully observing the above instructions.

Without watermark
IECNORM.COM: Click to view the full PDF of IEC 60480:2014

ANNEXE A

DONNÉES HYGROMÉTRIQUES
POUR VAPEUR D'EAU NON CONTAMINÉE

APPENDIX A

HYGROMETRIC DATA
FOR UNCONTAMINATED WATER VAPOUR

Point de rosée Dew point °C	PVS (voir note 1) SVP (see Note 1) mbar	HA (voir note 2) AH (see Note 2) g/m ³	ppm en masse dans le SF ₆ (voir note 3) ppm by mass in SF ₆ (see Note 3)
20	23.36	17.30	2 840
19	21.95	16.26	2 670
18	20.62	15.26	2 510
17	19.36	14.33	2 360
16	18.17	13.45	2 210
15	17.04	12.61	2 070
14	15.97	11.82	1 940
13	14.96	11.08	1 820
12	14.01	10.37	1 700
11	13.11	9.71	1 600
10	12.27	9.09	1 490
9	11.47	8.49	1 400
8	10.72	7.93	1 300
7	10.01	7.41	1 220
6	9.34	6.91	1 140
5	8.72	6.45	1 060
4	8.13	6.01	989
3	7.57	5.60	922
2	7.05	5.22	858
1	6.56	4.86	799
0	6.11	4.52	743
-1	5.62	4.16	684
-2	5.17	3.83	629
-3	4.75	3.53	577
-4	4.37	3.25	532
-5	4.01	2.97	488
-6	3.68	2.73	448
-7	3.37	2.50	410
-8	3.09	2.29	376
-9	2.84	2.09	344
-10	2.59	1.92	316
-11	2.37	1.76	289
-12	2.17	1.61	264
-13	1.98	1.47	240
-14	1.81	1.34	221
-15	1.65	1.22	201
-16	1.51	1.11	183
-17	1.37	1.01	167
-18	1.25	0.922	152
-19	1.13	0.839	138
-20	1.03	0.763	125
-21	0.94	0.693	114
-22	0.85	0.629	103
-23	0.77	0.570	94
-24	0.70	0.516	85
-25	0.64	0.467	78
-26	0.57	0.423	70
-27	0.52	0.382	63
-28	0.47	0.345	57
-29	0.42	0.311	51