

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE
NORME DE LA CEI

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION
IEC STANDARD

Publication 567
Première édition — First edition
1977

**Guide pour le prélèvement des gaz et de l'huile dans le matériel électrique
rempli d'huile et pour l'analyse des gaz libres et dissous**

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



Droits de reproduction réservés — Copyright - all rights reserved

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

Révision de la présente publication

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

Les renseignements relatifs à ce travail de révision, à l'établissement des éditions révisées et aux mises à jour peuvent être obtenus auprès des Comités nationaux de la CEI et en consultant les documents ci-dessous:

- **Bulletin de la CEI**
- **Rapport d'activité de la CEI**
Publié annuellement
- **Catalogue des publications de la CEI**
Publié annuellement

Terminologie utilisée dans la présente publication

Seuls sont définis ici les termes spéciaux se rapportant à la présente publication.

En ce qui concerne la terminologie générale, le lecteur se reportera à la Publication 50 de la CEI: Vocabulaire Electrotechnique International (V.E.I.), qui est établie sous forme de chapitres séparés traitant chacun d'un sujet défini, l'Index général étant publié séparément. Des détails complets sur le V.E.I. peuvent être obtenus sur demande.

Symboles graphiques et littéraux

Seuls les symboles graphiques et littéraux spéciaux sont inclus dans la présente publication.

Le recueil complet des symboles graphiques approuvés par la CEI fait l'objet de la Publication 117 de la CEI.

Les symboles littéraux et autres signes approuvés par la CEI font l'objet de la Publication 27 de la CEI.

Autres publications de la CEI établies par le même Comité d'Etudes

L'attention du lecteur est attirée sur la page 3 de la couverture, qui énumère les autres publications de la CEI préparées par le Comité d'Etudes qui a établi la présente publication.

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

- **IEC Bulletin**
- **Report on IEC Activities**
Published yearly
- **Catalogue of IEC Publications**
Published yearly

Terminology used in this publication

Only special terms required for the purpose of this publication are defined herein.

For general terminology, readers are referred to IEC Publication 50: International Electrotechnical Vocabulary (I.E.V.), which is issued in the form of separate chapters each dealing with a specific field, the General Index being published as a separate booklet. Full details of the I.E.V. will be supplied on request.

Graphical and letter symbols

Only special graphical and letter symbols are included in this publication.

The complete series of graphical symbols approved by the IEC is given in IEC Publication 117.

Letter symbols and other signs approved by the IEC are contained in IEC Publication 27.

Other IEC publications prepared by the same Technical Committee

The attention of readers is drawn to the inside of the back cover, which lists other IEC publications issued by the Technical Committee which has prepared the present publication.

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE
NORME DE LA CEI

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION
IEC STANDARD

Publication 567
Première édition — First edition
1977

**Guide pour le prélèvement des gaz et de l'huile dans le matériel électrique
rempli d'huile et pour l'analyse des gaz libres et dissous**

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



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 procédé, 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

1, rue de Varembe
Genève, Suisse

SOMMAIRE

	Pages
PRÉAMBULE.....	4
PRÉFACE	4
Articles	
1. Introduction	6
2. Domaine d'application	6
3. Prélèvement	8
4. Etiquetage des échantillons	12
5. Préparation des échantillons pour l'analyse	14
6. Analyse du gaz par chromatographie gaz-solide	16
7. Sensibilité et précision	20
ANNEXE A — Prélèvement des gaz	22
ANNEXE B — Prélèvement de l'huile	26
ANNEXE C — Préparation des échantillons d'huile pour l'analyse	30
ANNEXE D — Analyse des gaz	40
FIGURES	43

CONTENTS

	Page
FOREWORD	5
PREFACE	5
Clause	
1. Introduction	7
2. Scope	7
3. Sampling	9
4. Labelling of samples	13
5. Preparation of samples for analysis	15
6. Gas analysis by gas-solid chromatography	17
7. Sensitivity and precision	21
APPENDIX A — Sampling of gases	23
APPENDIX B — Sampling of oil	27
APPENDIX C — Preparation of oil samples for analysis	31
APPENDIX D — Gas analysis	41
FIGURES	43

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

**GUIDE POUR LE PRÉLÈVEMENT DES GAZ ET DE L'HUILE
DANS LE MATÉRIEL ÉLECTRIQUE REMPLI D'HUILE
ET POUR L'ANALYSE DES GAZ LIBRES ET DISSOUS**

PRÉAMBULE

- 1) Les décisions ou accords officiels de la CEI en ce qui concerne les questions techniques, préparés par des Comités d'Études 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 norme a été établie par le Sous-Comité 10A: Huiles isolantes à base d'hydrocarbures, du Comité d'Études N° 10 de la CEI: Diélectriques liquides et gazeux.

Un premier projet fut discuté lors de la réunion tenue à Ljubljana en 1972. Le projet suivant fut discuté à La Haye en 1974. A la suite de cette dernière réunion, un nouveau projet, document 10A(Bureau Central)26, fut soumis à l'approbation des Comités nationaux suivant la Règle des Six Mois en février 1975.

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

Afrique du Sud (République d')	Hongrie
Allemagne	Israël
Australie	Italie
Autriche	Norvège
Belgique	Pays-Bas
Brésil	Pologne
Canada	Suède
Danemark	Suisse
Egypte	Tchécoslovaquie
Espagne	Turquie
Etats-Unis d'Amérique	Union des Républiques
France	Socialistes Soviétiques

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

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

FOREWORD

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

PREFACE

This standard has been prepared by Sub-Committee 10A, Hydrocarbon Insulating Oils, of IEC Technical Committee No. 10, Liquid and Gaseous Dielectrics.

A first draft was discussed at the meeting held in Ljubljana in 1972. The next draft was discussed in The Hague in 1974. As a result of this latter meeting, a new draft, Document 10A(Central Office)26, was submitted to the National Committees for approval under the Six Months' Rule in February 1975.

The following countries voted explicitly in favour of publication:

Australia	Italy
Austria	Netherlands
Belgium	Norway
Brazil	Poland
Canada	South Africa (Republic of)
Czechoslovakia	Spain
Denmark	Sweden
Egypt	Switzerland
France	Turkey
Germany	Union of Soviet
Hungary	Socialist Republics
Israel	United States of America

GUIDE POUR LE PRÉLÈVEMENT DES GAZ ET DE L'HUILE DANS LE MATÉRIEL ÉLECTRIQUE REMPLI D'HUILE ET POUR L'ANALYSE DES GAZ LIBRES ET DISSOUS

1. Introduction

Des gaz peuvent se former dans le matériel électrique rempli d'huile lors du processus de vieillissement naturel, mais surtout lors de défauts.

Toute utilisation en présence d'un défaut peut occasionner de sérieux dommages au matériel; il est utile de pouvoir détecter le défaut à un stade de développement précoce.

Dans le cas d'un défaut, sa nature et son importance peuvent souvent être précisées à partir de la composition des gaz et de la vitesse avec laquelle ils sont formés. Dans le cas d'un défaut naissant, les gaz formés se dissolvent partiellement dans le diélectrique liquide; les gaz libres ne se rencontrent que dans des cas spéciaux. Les gaz dissous se répartiront par diffusion dans les phases liquide et gazeuse. La diffusion et la saturation complète requièrent chacune un temps assez long, durant lequel des dégâts sérieux peuvent se produire et ne pas être détectés.

Des analyses périodiques qualitatives et quantitatives de gaz dissous constituent un moyen de détection de défauts.

L'importance croissante de l'analyse des gaz d'échantillons prélevés sur du matériel électrique a amené à préparer ce guide qui contient les procédures à utiliser pour le prélèvement, dans le matériel électrique rempli d'huile, du gaz et de l'huile contenant les gaz et pour leur analyse ultérieure.

La rédaction d'un guide pour l'interprétation des résultats de l'analyse des gaz fera l'objet d'un travail ultérieur.

2. Domaine d'application

Ce guide traite des méthodes de prélèvement et d'analyse de gaz libres et de gaz dissous dans l'huile, dans du matériel rempli d'huile comme les transformateurs de puissance et de mesure, et les câbles à huile fluide.

Ce guide suppose une certaine compétence dans la technique de la chromatographie en phase gazeuse et omet, par concision, de nombreux détails que l'on peut trouver dans les manuels pratiques traitant de ces techniques.

Les méthodes décrites dans la partie principale de ce guide conviennent à tous les échantillons et tiennent compte des problèmes inhérents aux transports d'échantillons par fret aérien non pressurisé et aussi de l'éventualité de différences de température ambiante considérables entre le site et le laboratoire d'analyse.

D'autres méthodes de prélèvement peuvent être utilisées et sont décrites dans les annexes A et B. Les annexes C et D décrivent d'autres méthodes pour la préparation des échantillons d'huile en vue de l'analyse des gaz dissous et pour l'analyse elle-même.

Dans le cas où, par accord entre fabricant et utilisateur, une analyse des gaz dissous doit être faite pendant les essais ou au tout début de la vie du matériel, un niveau donné de reproductibilité entre les résultats des différents laboratoires doit être obtenu, et il sera nécessaire pour les deux parties de se mettre d'accord très précisément sur la méthode à utiliser.

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

1. Introduction

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

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

In the case of a fault, its type and its severity may often be inferred from the composition of the gases and the rate at which they are formed. In the case of an incipient fault, the gases formed remain partly dissolved in the liquid insulation; free gases will be found only in special cases. The dissolved gases will divide between the gaseous and liquid phases by diffusion. Diffusion and achievement of saturation both take time, during which serious damage to the equipment can occur undetected.

Periodic analyses of oil samples for the amount and composition of dissolved gases form a means of detecting faults.

The growing importance of gas analysis of samples drawn from electrical equipment has led to the preparation of this guide to the procedures to be used for the sampling from oil-filled electrical equipment of gases and oils containing gases and for their subsequent analysis.

The provision of a guide for the evaluation of the results of gas analysis will be the aim of future work.

2. Scope

This guide deals with the methods for sampling and analysis of free gases and for sampling and analysis of gases dissolved in oil, from oil-filled equipment such as power and instrument transformers, and oil-filled cables.

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

The methods described in the main part of this guide are suitable for all samples and take into account the problems imposed by the transport of samples by unpressurized air freight, and where considerable differences in ambient temperature exist between the plant and the examining laboratory.

Alternative methods of sampling may be used and are given in Appendices A and B. Appendices C and D describe alternative methods applicable for the preparation of oil samples for the analysis of their dissolved gases and for the analysis itself.

Where, by agreement between manufacturer and user, dissolved gas analysis is required during the testing or early life of the equipment, an agreed standard of reproducibility of results between different laboratories shall be obtained, and it will be necessary for both parties to agree upon the details of the method to be used.

L'interprétation et la signification d'une analyse seront améliorées si l'on utilise le même matériel et les mêmes techniques durant toute l'investigation. Cela est particulièrement important lorsqu'il s'agit d'apprécier l'évolution de la formation de gaz dans le matériel par analyses d'échantillons prélevés à intervalles successifs.

3. Prélèvement

3.1 *Prélèvement de gaz dans les matelas gazeux et dans les relais collecteurs de gaz (Buchholz)*

3.1.1 *Remarques générales*

Les échantillons de gaz des relais devraient être prélevés sur le matériel aussi rapidement que possible. Des variations de composition dues à des réabsorptions sélectives de constituants peuvent se produire si le gaz libre séjourne en présence d'huile.

Certaines précautions sont nécessaires lors du prélèvement des gaz. La liaison entre le dispositif de prélèvement et le récipient d'échantillonnage doit être conçue pour éviter l'entrée d'air. Les liaisons provisoires seront aussi courtes que possible. L'imperméabilité aux gaz de tous les raccords en caoutchouc ou en plastique utilisés devra avoir été démontrée.

Les échantillons de gaz seront soigneusement étiquetés (voir l'article 4) et analysés sans délai, de préférence dans les deux semaines.

L'oxygène, s'il est présent dans le gaz, peut réagir avec toute huile entraînée avec l'échantillon. L'oxydation est retardée si l'on maintient l'échantillon à l'abri de la lumière, par exemple en enveloppant la seringue dans une feuille d'aluminium. Le transport des échantillons est facilité si l'on utilise des contenants spéciaux permettant de les maintenir fermement en place durant le transport.

Les méthodes données dans l'annexe A peuvent être utilisées comme alternatives à la méthode décrite ci-dessous.

Des modifications dans la composition des gaz formés lors d'un défaut se produisent toujours pendant la migration du gaz vers le relais collecteur. L'information sur la durée du défaut peut souvent être déduite d'une comparaison entre la composition des gaz libres avec ceux qui restent dissous dans l'huile et, puisqu'une réabsorption sélective des composants peut également se produire dans l'huile restant à l'intérieur du relais, un délai excessif avant le prélèvement peut masquer des réalités intéressantes.

3.1.2 *Matériel de prélèvement*

- a) Un tube étanche en plastique résistant à l'huile ou un tube en caoutchouc muni d'un raccord peut être adapté à l'orifice de prélèvement du relais ou du matelas à gaz.
- b) Une seringue étanche aux gaz, de dimensions appropriées (25 cm³ à 250 cm³). Des seringues en verre du type médical ou vétérinaire avec piston en verre rodé sont utilisables. D'autres types avec joints étanches à l'huile peuvent être utilisés (voir le point b) du paragraphe 3.2.2).
- c) Conteneurs pour le transport. Ceux-ci seront réalisés de façon que la seringue soit bien maintenue en place durant le transport.

3.1.3 *Méthode de prélèvement*

Le dispositif est raccordé comme indiqué à la figure 1, page 43. Les raccords devront être aussi courts que possible et remplis d'huile au début du prélèvement.

La vanne de prélèvement ⑤ est ouverte. S'il y a surpression dans le relais, le robinet à trois voies ④ est ouvert avec précaution et l'huile qui s'écoule est rejetée. Lorsque le gaz

Interpretation and judgement of the significance of the results will be improved if the same apparatus and techniques are used throughout an investigation. This is particularly important in assessing the rate of gas formation in equipment by analysis of samples drawn at successive times.

3. Sampling

3.1 *Sampling of gases from gas cushions and gas-collecting (Buchholz) relays*

3.1.1 *General remarks*

Gas samples from relays should be taken from the equipment with the minimum delay. Changes in composition caused by the selective reabsorption of components may occur if free gases are left in contact with oil.

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

Gas samples should be properly labelled (see Clause 4) and analysed without delay, preferably within a maximum period of two weeks.

Oxygen, if present in the gas, may react with any oil drawn out with the sample. Oxidation is delayed by excluding light from the sample, for example by wrapping the syringe in aluminium foil. The transport of samples is facilitated by the use of special containers which hold the samples firmly in place during transport.

The methods given in Appendix A may be used as alternatives to the method given below.

Changes in the composition of gases generated by a fault always occur during their movement to the gas collecting relay. Information on the duration of a fault may often be inferred by comparing the composition of free gases with those remaining dissolved in the oil and, since selective reabsorption of components can also occur in the oil remaining within the relay, undue delay in sampling may conceal valuable evidence.

3.1.2 *Sampling equipment*

- a) An impermeable oil-resistant plastic or rubber tube provided with a connector to fit onto a suitable sampling connection of the relay or gas cushion.
- b) A gas-tight syringe of suitable size (25 cm³ to 250 cm³). Medical or veterinary quality glass syringes with ground-in plungers may be suitable; alternatively, syringes with oil-proof seals may be used (see Item b) of Sub-clause 3.2.2).
- c) Transport containers. These should be designed to hold the syringe firmly in place during transport.

3.1.3 *Sampling procedure*

The apparatus is connected as shown in Figure 1, page 43. The connections should be as short as possible and filled with oil at the start of sampling.

Sampling valve ⑤ is opened. If a positive pressure exists, the three-way cock ④ is carefully opened and any oil present allowed to flow to waste. When gas reaches the three-way cock ④,

atteint le robinet à trois voies ④ celui-ci est orienté de façon à fermer la purge et raccorder la seringue. Le robinet ② est ensuite ouvert et, sous la pression du gaz, la seringue se remplit librement. On veillera à ce que le piston ne soit pas éjecté. Lorsqu'un échantillon suffisant a été prélevé, on ferme le robinet ② et on déconnecte le dispositif de prélèvement.

Toute huile dans la seringue est chassée en retournant la seringue et en appliquant une légère pression au piston.

En l'absence de surpression dans le matériel, on raccorde une pompe à air supplémentaire entre l'extrémité du dispositif de prélèvement et le robinet ② et on utilise la pompe pour aspirer le gaz.

On prendra soin de bien fermer la vanne de prélèvement du matériel ⑤ après le prélèvement.

3.2 Prélèvement d'huile dans le matériel rempli d'huile

3.2.1 Remarques générales

La méthode de prélèvement par seringue (décrite ci-dessous) convient quel que soit le mode de transport des échantillons. D'autres méthodes, décrites dans l'annexe B, peuvent être utilisées s'il n'y a pas de changements significatifs de pression et de température durant le transport. Pour des prélèvements de routine sur une grande échelle, il peut être plus économique d'utiliser des bouteilles ou des ampoules à la place des seringues. Les méthodes décrites conviennent pour des équipements contenant de grands volumes d'huile, tels que des transformateurs de puissance. Pour des appareils à petit volume d'huile, il faudra veiller à ce que le volume total d'huile soutiré ne perturbe pas le bon fonctionnement de l'appareil.

La sélection des points de prélèvement des échantillons doit faire l'objet d'un soin particulier. Normalement, l'échantillon sera prélevé en un point où il est représentatif de l'ensemble de l'huile du matériel et en dehors des points où des modifications de composition, comme celles qui sont dues à la cavitation de la pompe, peuvent exister. Toutefois, il sera parfois nécessaire de prélever délibérément des échantillons là où l'on ne s'attend pas à ce qu'ils soient représentatifs, par exemple pour localiser un défaut.

Les échantillons seront prélevés lorsque le matériel est en condition normale de fonctionnement. Cela est important si l'on veut suivre l'évolution de la formation de gaz.

Une partie de l'oxygène dissous dans l'huile de l'échantillon peut être consommée par oxydation. Cette réaction peut être ralentie si l'échantillon est maintenu à l'abri de la lumière, en enveloppant le récipient d'échantillonnage dans une feuille d'aluminium par exemple.

Les échantillons seront soigneusement étiquetés (voir l'article 4).

3.2.2 Matériel de prélèvement

- a) Un tube étanche en plastique résistant à l'huile ou en caoutchouc pour raccorder la seringue au matériel. Ce tube sera aussi court que possible. Un robinet à trois voies sera intercalé dans le tube.

Le raccord entre le tube et le matériel sera choisi en fonction de sa conception. En l'absence d'une vanne de prélèvement permettant l'adaptation directe d'un tube, il peut être nécessaire d'improviser en utilisant une bride ou un bouchon percé en caoutchouc résistant à l'huile sur le dispositif de vidange ou de remplissage.

- b) *Seringue étanche au gaz*

Celle-ci pourra être toute en verre ou être munie de joints en plastique ou caoutchouc inertes à l'huile et d'un piston en verre ou en plastique. Son volume peut être compris

the latter is turned to disconnect the waste and connect the syringe. Cock ② is then opened and the syringe allowed to fill under the hydrostatic pressure, taking care that its plunger is not expelled. When a sufficient sample has been taken, cock ② is closed and the apparatus is disconnected.

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

In the absence of a positive pressure within the equipment, a supplementary air pump should be connected between the equipment sampling screw and cock ② and used to pump gas from the equipment.

The equipment sampling valve ⑤ must be closed at the end of sampling.

3.2 *Sampling oil from oil-filled equipment*

3.2.1 *General remarks*

The method of sampling with syringes (given below) is suitable irrespective of the mode of transportation of samples. Other methods, given in Appendix B, may be used if there are no significant changes of temperature and pressure during transportation. For routine sampling on a large scale, the use of bottles or sampling tubes, rather than syringes, may be the most economical method. The methods described are suitable for large oil-volume equipment such as power transformers. With small oil-volume equipment, it is essential to ensure that the total volume of oil drawn off does not endanger the operation of the equipment.

The selection of points from which samples are drawn should be made with care. Normally, the sample should be taken from a point where it is representative of the body of the oil in the equipment and where changes in composition such as those due to pump cavitation do not exist. It will sometimes be necessary, however, deliberately to draw samples where they are not expected to be representative, for example, in trying to locate the site of a fault.

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

Some of the dissolved oxygen present in the oil sample may be consumed by oxidation. The reaction can be delayed by exclusion of light, e.g. by wrapping the sampling vessel in aluminium foil.

Samples should be carefully labelled (see Clause 4).

3.2.2 *Sampling equipment*

- a) An impermeable oil-proof plastic or rubber tube to connect the equipment to the syringe. This should be as short as possible. A three-way cock should be inserted in the tube.

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

- b) *Gas-tight syringe*

This may be all glass or have plastic or oil-proof rubber seals and a glass or plastic plunger. The size may be 25 cm³ to 250 cm³, largely depending on the sensitivity of the

entre 25 cm³ et 250 cm³, ce qui dépend, dans une large mesure, de la sensibilité du procédé d'analyse utilisé et du volume d'huile de l'appareil où s'effectue le prélèvement. La seringue sera munie d'un robinet permettant de la fermer hermétiquement.

L'étanchéité aux gaz d'un type de seringue peut être vérifiée en maintenant l'huile dans une seringue durant deux semaines et en déterminant les teneurs en hydrogène sur des échantillons prélevés au début et à la fin de cette période. Pour qu'une seringue soit conforme, les pertes en hydrogène ne peuvent être supérieures à 2,5% en une semaine.

c) Conteneurs pour le transport

Ils seront réalisés de façon que les seringues soient maintenues fermement en place pendant le transport, tout en permettant au piston de la seringue d'être libre.

3.2.3 Méthode de prélèvement

- 1) La bride ou le couvercle de la vanne de prélèvement est enlevé et l'orifice de sortie est nettoyé avec un chiffon non pelucheux afin d'éliminer toute saleté visible. Le dispositif est ensuite connecté comme indiqué à la figure 2, page 44, et la vanne principale de prélèvement ouverte.
- 2) Le robinet à trois voies est orienté de façon à purger 1 litre à 2 litres d'huile (voir la note).
- 3) Le robinet à trois voies est ensuite tourné pour permettre à l'huile de remplir la seringue. Le piston ne sera pas tiré, mais on le laissera reculer sous la pression de l'huile.
- 4) Le robinet à trois voies est ensuite tourné pour permettre l'évacuation de l'huile de la seringue et le piston est enfoncé pour vider la seringue. S'assurer que les surfaces intérieures de la seringue et du piston sont complètement huilées.
- 5) Répéter l'opération décrite au point 3) de ce paragraphe.
- 6) Le robinet de la seringue est ensuite fermé, de même que la vanne de prélèvement.
- 7) La seringue est déconnectée.

L'échantillon doit être correctement étiqueté (voir l'article 4).

Note. — Dans le cas d'appareils à petit volume d'huile, la procédure décrite au point 2) de ce paragraphe ne doit pas être appliquée, il faut alors utiliser une seringue de petit volume.

4. Etiquetage des échantillons

Les échantillons d'huile et de gaz seront correctement étiquetés avant l'envoi au laboratoire et les indications suivantes sont souhaitables:

- Demandeur ou usine.
- Identification du matériel.
- But du prélèvement.
- Date du prélèvement.
- Charge au moment du prélèvement.
- Point de prélèvement.
- Type d'huile (s'il est connu).
- Volume d'huile dans le matériel.
- Température de l'échantillon au moment du prélèvement (dans le cas de l'huile).
- Autres informations utiles: type du régleur en charge s'il est présent, fonctionnement des pompes, type de protection d'huile, etc.

analytical procedure and the volume of oil of the system to be sampled. The syringe should be fitted with a cock enabling it to be sealed.

The gas tightness of a pattern of syringe may be tested by storing an oil sample in a syringe for two weeks and analysing aliquots for hydrogen at the beginning and at the end of this period. An acceptable syringe will permit losses of hydrogen of less than 2.5% each week.

c) Transport containers

These should be designed to hold the syringe firmly in place during transport but allow the syringe plunger to be free.

3.2.3 Sampling procedure

- 1) The blank flange or cover of the sampling valve is removed and the outlet cleaned with a lint-free cloth to remove all visible dirt. The apparatus is then connected as shown in Figure 2, page 44, and the main sampling valve opened.
- 2) The three-way cock is adjusted to allow 1 litre to 2 litres of oil to flow to waste (see note).
- 3) The three-way cock is then turned to allow oil to enter the syringe slowly. The plunger should not be withdrawn but allowed to move back under the pressure of the oil.
- 4) The three-way cock is then turned to allow the oil in the syringe to flow to waste and the plunger pushed to empty the syringe. Confirm that the inner surfaces of the syringe and plunger are completely oiled.
- 5) The procedure described in Item 3) of this sub-clause is then repeated.
- 6) The cock on the syringe is then closed and the sampling valve closed.
- 7) The syringe is then disconnected.

The sample should be carefully labelled (see Clause 4).

Note. — In the case of small oil-volume equipment, the procedure described in Item 2) of this sub-clause should be omitted and a small-volume syringe used.

4. Labelling of samples

Oil and gas samples should be properly labelled before dispatch to the laboratory and the following information is desirable:

- Customer or plant.
- Identification of equipment.
- Object of sampling.
- Date of sampling.
- Load at time of sampling.
- Point where sample is taken.
- Type of oil (if known).
- Volume of oil in equipment.
- Temperature of sample when drawn (in the case of oil).
- Other pertinent data: e.g. type of tap changer if fitted, operation of pumps, oil preservation system, etc.

5. Préparation des échantillons pour l'analyse

5.1 Echantillons de gaz

Les échantillons de gaz ne demandent aucune préparation particulière et doivent être analysés dans l'état où ils ont été reçus au laboratoire.

5.2 Echantillons d'huile

5.2.1 Remarques générales

Ces échantillons demandent un traitement préliminaire pour extraire les gaz dissous à analyser. Dans la méthode décrite au paragraphe 5.2.3, les gaz sont extraits de l'huile sous vide. La procédure décrite au paragraphe 5.2.3 peut convenir pour tout volume d'huile et est applicable à la fois pour les faibles et les fortes teneurs en gaz. Avec un dispositif convenable, le volume des gaz extraits peut être mesuré. L'extraction des gaz sera cependant incomplète, surtout en ce qui concerne les gaz les plus solubles; mais pour les gaz énumérés au paragraphe 6.1, il est normalement possible d'extraire 97% à 99% du total des gaz présents.

Les échantillons d'huile peuvent libérer des bulles de gaz par contraction et modifier la composition des gaz dissous restants, ce qui peut être à l'origine d'une erreur d'analyse. L'importance de cette erreur dépendra du volume de la bulle par rapport au volume d'huile et de la solubilité des gaz.

La bulle pourra quelquefois être redissoute en chauffant soigneusement l'échantillon et en le maintenant quelque temps à la température de l'huile au prélèvement. Autrement, la totalité de l'échantillon, y compris la bulle, peut être introduite dans le dispositif d'extraction de gaz du laboratoire.

Quelques autres méthodes sont disponibles; elles sont surtout utilisées pour les essais de routine. Leur description est donnée dans l'annexe C.

5.2.2 Dispositif d'extraction

Un dispositif convenable est représenté à la figure 3, page 45.

Tout dispositif doit satisfaire aux exigences suivantes:

- a) Il doit permettre de dégazer l'huile sous une pression inférieure à 0,1 mbar.
- b) Il doit être étanche au vide. Le vide étant réalisé et la pression étant de 0,1 mbar dans l'appareil sans huile, cette pression doit se maintenir pendant au moins 3 h.
- c) Il faut vérifier son efficacité, et le nombre d'opérations nécessaires pour extraire au moins 97% des gaz dissous doit être établi par un essai préliminaire.

Cela peut être effectué par extraction de deux échantillons identiques, l'un par n manœuvres et l'autre par $2n$ manœuvres, et l'on établit une valeur de n telle qu'aucune autre différence significative n'apparaisse entre les deux résultats.

- d) Il doit permettre de mesurer le volume du gaz extrait à 0,05 cm³ près ou la pression correspondante et de s'assurer que le gaz extrait après quelques manœuvres est bien mélangé avant l'analyse.

Note. — L'attention est attirée sur les précautions adéquates à prendre lors de l'utilisation du mercure afin d'éviter tout danger pour la santé des opérateurs.

5. Preparation of samples for analysis

5.1 Gas samples

Gas samples require no special preparation and must be analysed in the condition in which they are received at the laboratory.

5.2 Oil samples

5.2.1 General remarks

These samples require preliminary treatment to remove the dissolved gases for analysis. In the method described in Sub-clause 5.2.3, the gases are extracted from the oil by vacuum. The procedure described in Sub-clause 5.2.3 can deal with any volume of oil and is suitable for both low and high gas contents. With a suitable apparatus, the volume of gases extracted can be measured. The extraction of gases will, however, be incomplete, particularly that of the more soluble components, but for the gases listed in Sub-clause 6.1, it will normally be possible to extract 97% to 99% of the total quantities present.

Oil samples may, on contraction, release bubbles of gas which change the composition of the gases which remain dissolved, and this may cause an error in the analysis. The magnitude of the error will depend on the size of bubble in relation to the volume of the oil sample and on the solubility of the gases.

The bubble may sometimes be redissolved by carefully warming the sample and holding it for some time at the temperature at which it was taken. Alternatively, the whole of the sample, including the bubble, can be introduced into the laboratory gas extraction apparatus.

Some other methods are available which are specially suitable for routine use. These are described in Appendix C.

5.2.2 Extraction apparatus

A suitable design of apparatus is shown in Figure 3, page 45.

The requirements of any apparatus used are as follows:

- a) It should be capable of subjecting the oil to a vacuum of below 0.1 mbar.
- b) It should be vacuum-tight. When subjected, when empty, to a vacuum of 0.1 mbar and left for 3 h, the vacuum should not have changed.
- c) It should be tested for efficiency, and the number of operations needed to extract at least 97% of the dissolved gases should be established by a preliminary test.

This may be done by extracting two identical samples, one for n strokes and another for $2n$ strokes, and establishing a value of n such that no significant difference between the two analyses can be found.

- d) It should permit the measurement of the extracted gas to be made to the nearest 0.05 cm^3 , or corresponding pressure and to ensure that the gas extracted from different strokes is well mixed before analysis.

Note. — Attention is drawn to the need for adequate precautions in the use of mercury to avoid danger to the health of operators.

5.2.3 Procédure d'extraction (figure 3)

- 1) Peser la seringue ① et la raccorder à la fiole de dégazage ⑩.
- 2) Evacuer l'appareil jusque 0,1 mbar en utilisant, soit une pompe Toepler ⑫, soit une pompe auxiliaire.
- 3) Ouvrir le robinet de la seringue, laisser s'écouler l'huile dans la fiole de dégazage et faire fonctionner l'agitateur magnétique.

Le dégazage est amélioré si l'on augmente la surface de l'huile, par exemple en faisant s'écouler l'huile à travers un filtre en verre fritté ou en dirigeant le jet d'huile contre la paroi du récipient. Le robinet de la seringue devra être fermé lorsqu'il restera encore un peu d'huile dans la seringue pour éviter de mettre la seringue sous vide.

- 4) Manipuler la pompe Toepler et transférer le gaz dans la burette ⑬. Le dégazage est complet lorsque le volume du gaz extrait n'augmente plus (voir le point c) du paragraphe 5.2.2).
- 5) Repeser la seringue pour obtenir la masse d'huile dégazée. Mesurer le volume du gaz extrait et noter la température et la pression.
- 6) Calculer la teneur en gaz de l'échantillon d'huile en microlitres par litre à 20 °C et 1013 mbar à l'aide de la relation:

$$\frac{P}{1013} \times \frac{293}{273+t} \times \frac{Vd}{m} \times 10^6$$

ou:

P = pression du gaz extrait, en millibars

t = température du gaz extrait, en degrés Celsius

V = volume du gaz extrait, en centimètres cubes, à la pression P

d = masse volumique de l'huile, en grammes par centimètre cube à 20 °C

m = masse d'huile dégazée, en grammes

6. Analyse du gaz par chromatographie gaz-solide

6.1 Remarques générales

Les échantillons de gaz, qu'ils proviennent d'un matelas gazeux, d'un relais collecteur ou d'un échantillon d'huile, sont analysés par chromatographie. Les gaz à déterminer sont les suivants:

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

La détermination d'hydrocarbures en C₃ et de l'argon peut être utile.

5.2.3 Extraction procedure (Figure 3)

- 1) Weigh the syringe ① and connect it to the degassing flask ⑩.
- 2) Evacuate the apparatus to 0.1 mbar using either the Toepler pump ② or an auxiliary pump.
- 3) Open the syringe cock and admit oil into the degassing flask and switch on the magnetic stirrer.

Degassing is improved by increasing the surface of the oil such as by allowing the oil to enter through a sintered filter or by impinging the jet of oil against the wall of the flask. The syringe stopcock should be closed while some oil still remains in the syringe, thus avoiding subjecting the syringe to vacuum.

- 4) Operate the Toepler pump and transfer the gas into the burette ③. Degassing will be complete when no increase in the volume of extracted gas is observed (see Item e) of Sub-clause 5.2.2).
- 5) Reweigh the syringe to obtain the mass of oil degassed. Measure the volume of extracted gas and record pressure and temperature.
- 6) Calculate the gas content of the oil sample in microlitres per litre at 20 °C and 1013 mbar by the equation:

$$\frac{P}{1013} \times \frac{293}{273+t} \times \frac{Vd}{m} \times 10^6$$

where:

P = pressure of the extracted gas, in millibars

t = temperature of the extracted gas, in degrees Celsius

V = volume of the extracted gas, in cubic centimetres, at pressure P

d = density of the oil, in grams per cubic centimetre, at 20 °C

m = mass of the degassed oil, in grams

6. Gas analysis by gas-solid chromatography

6.1 General remarks

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

- hydrogen: H_2
- oxygen: O_2
- nitrogen: N_2
- methane: CH_4
- ethane: C_2H_6
- ethylene: C_2H_4
- acetylene: C_2H_2
- carbon monoxide: CO
- carbon dioxide: CO_2

The determination of C_3 hydrocarbons and argon may be useful.

De nombreuses méthodes d'analyse peuvent être utilisées. Celle qui est décrite dans l'article D1 est un exemple acceptable parmi d'autres.

Pour obtenir la sensibilité exigée à l'article 7, il est nécessaire de disposer à la fois d'un détecteur à ionisation de flamme (pour les hydrocarbures) et d'un détecteur à conductivité thermique (pour les gaz atmosphériques, CO, CO₂ et H₂).

Une seule phase stationnaire capable de séparer tous les gaz en régime isothermique n'est pas disponible.

La séparation sur une seule colonne ne peut être réalisée qu'avec programmation de température et à partir d'une température inférieure à l'ambiante. En opération isothermique, il faut disposer de deux colonnes raccordées en parallèle ou commutables.

Le gaz porteur pourra être l'hélium ou l'argon. Avec l'hélium, la sensibilité est meilleure pour le monoxyde de carbone et moins bonne pour l'hydrogène, tandis qu'avec l'argon, on améliore la sensibilité pour l'hydrogène et on la réduit pour le monoxyde de carbone.

Une large fourchette de compositions pourra être rencontrée et pour éviter de continuels changements de position de l'atténuateur, il sera commode d'utiliser un intégrateur.

6.2 Appareillage

6.2.1 Chromatographie

Tout instrument, équipé de deux détecteurs, l'un à ionisation de flamme, l'autre à conductivité thermique, peut être utilisé. Les échantillons de gaz seront introduits de préférence à l'aide d'une vanne d'injection bien conçue et permettant d'injecter un volume de gaz compris entre 0,5 cm³ et 5 cm³.

Au lieu d'une vanne d'injection, on peut utiliser une seringue de précision étanche aux gaz.

6.2.2 Colonnes

Plusieurs colonnes ont été essayées et trouvées satisfaisantes. Quelques combinaisons convenables sont décrites dans l'annexe D, mais beaucoup d'autres sont possibles.

6.2.3 Gaz porteur

On utilise normalement l'hélium ou l'argon d'un degré de pureté convenant pour la chromatographie.

6.3 Etalonnage

Le chromatographe est étalonné par injection de quantités connues de gaz purs pour établir la courbe d'étalonnage et connaître les temps de rétention. Pour les étalonnages journaliers, il est préférable d'utiliser un mélange de gaz de référence contenant une quantité connue adéquate de chacun des gaz à examiner et dilués dans de l'azote. L'étalonnage sera établi en unités de molarité, de pression partielle ou de volume.

6.4 Procédure d'analyse des gaz

6.4.1 Remarque générale

Toute méthode convenable peut être utilisée pourvu que la sensibilité requise soit atteinte. Un exemple détaillé est donné dans l'article D1 et des exemples sont résumés dans l'article D2.

A number of methods may be used for the analysis. The method described in Clause D1 is an example of one which is acceptable.

To obtain the sensitivity required in Clause 7, both a flame ionization detector for hydrocarbons and a thermal conductivity unit for atmospheric gases CO , CO_2 and H_2 will be needed.

A single stationary phase capable of resolving all the gases under isothermal conditions is not available.

Single column operation is possible but only with temperature programming and sub-ambient starting temperature. Isothermal operation requires two columns and these may be operated in parallel or switched.

The carrier gas may be helium or argon. Helium gives improved sensitivity for carbon monoxide with loss of sensitivity for hydrogen, while for argon improved sensitivity for hydrogen is gained at the expense of loss of sensitivity for carbon monoxide.

A wide range of compositions can be expected and, to avoid constant alterations to the attenuator settings, it will be convenient to use an integrator.

6.2 Apparatus

6.2.1 Gas chromatography

Any instrument, preferably fitted with both flame ionization and thermal conductivity detectors, can be used. Gas samples shall be injected preferably by means of a properly designed injection valve capable of injection of 0.5 cm^3 to 5 cm^3 gas volume.

A precision gas-tight syringe may be used instead of the injection valve.

6.2.2 Columns

Several columns have been tried and found to be suitable. Some suitable arrangements are described in Appendix D, but many other arrangements are possible.

6.2.3 Carrier gas

Helium or argon of grades suitable for gas chromatography are normally used.

6.3 Calibration

The chromatograph is calibrated by the injection of known amounts of pure gases to establish the calibration curve and the retention time. For daily calibration checks, it is convenient to use a standard gas mixture containing a suitable known amount of each of the gas components to be analysed and diluted by nitrogen. Calibration may be in terms of molarity, partial pressure or volume.

6.4 Procedure for gas analysis

6.4.1 General remark

Any convenient method may be used provided that the sensitivity requirements are met. One example is given in detail in Clause D1 and others in outline in Clause D2.

6.5 *Calculs*

- 6.5.1 Mesurer les surfaces de chaque pic et noter leur temps de rétention.
- 6.5.2 Identifier les gaz correspondant à chaque pic par comparaison avec les chromatogrammes obtenus lors de l'étalonnage et utiliser les résultats de l'étalonnage pour obtenir le volume de gaz.
- 6.5.3 Convertir le volume de gaz en microlitres de gaz par litre d'huile.

7. **Sensibilité et précision**

- 7.1 Les limites de détection des gaz dissous dans l'huile devront satisfaire aux prescriptions suivantes:
 - hydrogène: 0,5 µl/l d'huile (0,2 µmole/l d'huile)
 - hydrocarbures: 0,1 µl/l d'huile (0,04 µmole/l d'huile)
 - oxydes de carbone: 25 µl/l d'huile (1 µmole/l d'huile)
 - gaz atmosphériques: 50 µl/l d'huile (20 µmole/l d'huile)
- 7.2 Pour les échantillons de gaz libres, une sensibilité équivalente à celle obtenue lors de l'analyse des gaz extraits de l'huile est requise.
- 7.3 La répétabilité doit être telle que les résultats de l'analyse de deux échantillons de la même huile, prélevés au même moment et analysés successivement, ne puissent pas différer de plus de 5% de la valeur la plus élevée.

Note. — 1 µl/l correspond à 1 ppm en volume et à 0,45 µmole/l.

6.5 Calculations

6.5.1 Measure the area of each peak and note its retention time.

6.5.2 Identify the gases corresponding to each peak by comparison with the chromatograms obtained by calibration and apply the calibration data to obtain the gas volume.

6.5.3 Convert the gas volume to microlitres of gas per litre of oil.

7. Sensitivity and precision

7.1 The detection limits for gases dissolved in oil shall meet the following requirements:

- hydrogen: 0.5 $\mu\text{l/l}$ oil (0.2 $\mu\text{mol/l}$ oil)
- hydrocarbons: 0.1 $\mu\text{l/l}$ oil (0.04 $\mu\text{mol/l}$ oil)
- carbon oxides: 25 $\mu\text{l/l}$ oil (1 $\mu\text{mol/l}$ oil)
- atmospheric gases: 50 $\mu\text{l/l}$ oil (20 $\mu\text{mol/l}$ oil)

7.2 For free gas samples, a sensitivity equivalent to that obtained by the analyses of the gases extracted from the oil is required.

7.3 Repeatability should be such that analysis of two samples of the same oil, taken at the same time and tested consecutively, should agree to within 5% of the higher value.

Note. — 1 $\mu\text{l/l}$ corresponds to 1 ppm in volume and 0.45 $\mu\text{mol/l}$.

ANNEXE A

PRÉLÈVEMENT DES GAZ

A1. Remarques générales

Les méthodes décrites dans cette annexe peuvent également être utilisées à la place de celles déjà décrites.

Le prélèvement par déplacement de liquide, avec soit une solution saline saturée soit une huile isolante comme liquide de déplacement, est simple mais présente des inconvénients. Si l'huile est usagée, il faut tenir compte des solubilités des différents composants gazeux. La solution saline peut être aspirée dans les matelas de gaz si ces derniers sont en légère dépression.

Le prélèvement sous vide requiert une certaine habileté afin d'éviter de contaminer l'échantillon par la présence de fuites.

A1.2 *Prélèvement sous vide*

Le dispositif est raccordé comme représenté à la figure 5, page 46, avec le raccord de prise d'échantillon ⑤ fermé, les deux robinets ② ouverts et le robinet à trois voies ④ orienté comme indiqué sur la figure. La pompe à vide est actionnée pour évacuer les raccords, le piège et le récipient d'échantillonnage.

Un vide de 1 mbar au moins peut être satisfaisant. L'étanchéité du système sera contrôlée en fermant le robinet côté aspiration de la pompe et en vérifiant qu'aucun changement appréciable du vide ne se produit durant une période équivalente à celle du prélèvement.

Si le raccord entre la vanne du dispositif de prélèvement ⑤ et le relais collecteur de gaz a été rempli d'huile, le robinet à trois voies est tourné en position A. La vanne du dispositif de prélèvement ⑤ est ouverte prudemment et l'huile s'écoule dans le piège. Lorsqu'on voit que la fin du flot d'huile atteint le robinet à trois voies, celui-ci est tourné en position B. Lorsque le prélèvement est terminé, le robinet ② d'abord, la vanne du dispositif de prélèvement ⑤ ensuite, sont fermés. Le dispositif est finalement déconnecté.

Si le raccord entre le matériel et la vanne d'échantillonnage est vide, on omet la procédure d'élimination de l'huile, et le robinet à trois voies est utilisé en position B après vérification de l'étanchéité de l'appareillage.

A1.3 *Prélèvement par déplacement liquide*

On peut utiliser, soit une huile de transformateur dégazée, soit une solution saline saturée comme liquide de garde dans l'un des dispositifs représentés aux figures 6 et 7, page 47. Les principes des deux modèles sont similaires.

Le raccord est rempli d'huile, soit à l'aide d'un récipient séparé ou, si le raccord entre le relais et la vanne de prélèvement est rempli d'huile, en laissant s'écouler l'huile pour remplir le raccord.

Le bout ouvert du tube est raccordé à la vanne d'échantillonnage. Ensuite, on ouvre avec précaution la vanne de prélèvement d'échantillon et le robinet d'entrée de l'ampoule de prélèvement. Si c'est l'appareil représenté à la figure 6 qui est utilisé, l'ampoule de prélèvement est inclinée de façon que l'extrémité fermée soit au point inférieur. Le robinet de fermeture ② de l'ampoule est ensuite ouvert de façon à éliminer le liquide de garde et à introduire ainsi le gaz dans l'ampoule.

APPENDIX A

SAMPLING OF GASES

A1. General remarks

The methods described in this appendix may also be used instead of those already described.

Sampling by liquid displacement using either saturated brine or transformer oil as a sealing fluid is simple but has drawbacks. If oil is used, the different solubilities of the gas components need to be taken into account. Brine as a sealant may be drawn into unflushed gas cushions if these are under a slight vacuum.

The vacuum method requires skill to avoid contaminating the sample by leakage.

A1.2 *Sampling by vacuum*

The apparatus is connected as shown in Figure 5, page 46. With the equipment sampling valve ⑤ closed and both cocks ② open, and the three-way cock ④ turned as shown in the figure; the vacuum pump is allowed to evacuate the connecting tubing, the trap and the sampling vessel.

A satisfactory vacuum will be below 1 mbar. The system should be checked for leaks by closing the pump suction cock and observing that no appreciable change in vacuum occurs within a time equal to that which will be taken for sampling.

If the connecting tube between the equipment sampling valve ⑤ and the gas collecting relay has been filled with oil, the three-way cock is turned to position A. The equipment sampling valve ⑤ is carefully opened and oil allowed to flow into the trap. When the end of the oil stream is observed to reach the three-way cock, it is turned to position B. When sampling is complete, cock ② is closed first, then the equipment sampling valve ⑤ and the apparatus disconnected.

If the connecting tube between the equipment and the sampling valve is empty, the procedure for draining oil is omitted and the three-way cock used in position B after testing that the apparatus is leak-proof.

A1.3 *Sampling by liquid displacement*

Degassed transformer oil or saturated brine may be used as sealing liquid in the alternative designs of apparatus shown in Figures 6 and 7, page 47. The principles of both designs are similar.

The connecting tube is filled with oil either from a separate vessel, or, if the connection between the relay and the sampling valve is filled with oil, by allowing this oil to fill the connecting tube.

The open end of the tube is connected to the gas sampling valve. The sampling valve and inlet cock of the sampling vessel are carefully opened. If the apparatus in Figure 6 is used, the sampling vessel is then inclined so that its closed end becomes its lowest point. Outlet cock ② on the sampling vessel is then opened, allowing the sealing liquid to run to waste, thus drawing the gas into the sampling vessel.

Si l'on utilise le dispositif représenté à la figure 7, page 47, le robinet inférieur de l'ampoule est ouvert et le réservoir à niveau abaissé, ce qui entraîne l'échantillon de gaz dans l'ampoule de prélèvement.

Dans les deux cas, le prélèvement est terminé lorsque le relais collecteur de gaz est entièrement rempli d'huile ou lorsque, pratiquement, tout le liquide de garde a quitté l'ampoule de prélèvement.

Les deux robinets de l'ampoule de prélèvement et la vanne de prélèvement de l'appareil sont fermés, ensuite les raccords enlevés.

Withdrawing
IEC NORM.COM: Click to view the full PDF of IEC 60567:1977

If the apparatus in Figure 7, page 47, is used, the lower cock on the sampling vessel is opened and the levelling bulb lowered, drawing sample gas into the sampling vessel.

In both cases, sampling is complete when the gas-collecting relay is completely filled with oil or when nearly all the sealing liquid in the sampling vessel has been displaced.

Both cocks on the sampling vessel and the equipment sampling valve are closed and then the connections removed.

Withdrawing
IECNORM.COM: Click to view the full PDF of IEC 60567:1977

ANNEXE B

PRÉLÈVEMENT DE L'HUILE

B1. Remarques générales

Les principes généraux sont ceux énoncés au paragraphe 3.2.1 de ce guide.

La méthode où l'on utilise des récipients d'échantillonnage ou «bombes» convient particulièrement pour les huiles à faible teneur en gaz dissous nécessitant un volume d'huile important. Cette méthode peut être utilisée conjointement avec la «méthode de dégazage partiel» (voir le paragraphe C4.2).

La méthode utilisant les flacons est simple; elle ne demande pas une habileté spéciale et peut se révéler adéquate dans de nombreux cas.

B2. Prélèvement par ampoule

L'ampoule (voir la figure 8, page 48) peut être en verre ou en métal et d'un volume de 250 cm³ à 1 litre. Elle peut être fermée, soit par des robinets, soit par des pincés à vis sur des tuyaux en caoutchouc résistants à l'huile, soit par des vannes.

L'ampoule est connectée à l'endroit de prélèvement par un raccord. Les robinets de l'ampoule sont ouverts et la vanne de prélèvement de l'appareillage ouverte avec précaution, de façon que l'huile s'écoule de l'ampoule vers l'extérieur.

Après remplissage complet de l'ampoule, on laisse écouler 1 litre à 2 litres d'huile vers l'extérieur.

L'écoulement d'huile est ensuite arrêté en fermant d'abord le robinet extérieur de l'ampoule, ensuite le robinet intérieur et enfin la vanne de prélèvement du matériel.

On déconnecte ensuite l'ampoule.

B3. Prélèvement en bouteilles

Cette méthode nécessite l'utilisation de bouteilles pouvant être complètement étanches. Des bouteilles convenables ont des capuchons vissés en plastique avec joint d'étanchéité conique en polyéthylène.

Avant d'adopter un type de bouteille, il faudra vérifier son étanchéité en conservant des échantillons identiques durant deux semaines dans deux bouteilles et en déterminant la teneur en hydrogène dissous dans une des bouteilles au début de cette période et dans l'autre à la fin.

Une bouteille et son joint d'étanchéité sont jugés acceptables si la perte d'hydrogène est inférieure à 5% par semaine.

Un type de fermeture satisfaisant est représenté à la figure 9, page 48.

Le raccord au point de prélèvement peut être un tuyau en plastique ou en caoutchouc résistant à l'huile, d'environ 5 mm de diamètre.

APPENDIX B

SAMPLING OF OIL

B1. General remarks

The general principles are outlined in Sub-clause 3.2.1 of this guide.

The method using sampling vessels or “bombs” is convenient especially when oils with low dissolved gas contents requiring a large sample volume are involved. This method may be used in conjunction with the “partial degassing method” (see Sub-clause C4.2).

The method using bottles is simple, requires little skill and will be adequate for many purposes.

B2. Sampling by sampling tube

The sampling tube (see Figure 8, page 48) may be of glass or metal and of volume 250 cm³ to 1 litre. It may be closed either by cocks or pinch cocks on impermeable oil-resistant rubber tubing, or by valves.

The sampling tube is connected to the sample point by tubing. The cocks on the sampling tube are opened and the sampling valve on the equipment carefully opened, so that oil flows through the sampling tube to waste.

After the sampling tube has been completely filled with oil, about 1 litre to 2 litres are allowed to flow to waste.

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

The sampling tube is then disconnected.

B3. Sampling by bottles

This method requires the use of bottles capable of being sealed gas-tight. Suitable bottles have screwed plastic caps holding a conical polyethylene seal.

Before accepting a design of bottle, its gas-tightness should be proved by taking identical samples in two bottles, and making an analysis for dissolved hydrogen content using one bottle at the beginning and one at the end of a two-week storage period.

A bottle and seal design is acceptable if it permits losses of hydrogen of less than 5% each week.

A design of seal cap found satisfactory is shown in Figure 9, page 48.

The connection to the sample point may be made by oil-proof plastic or rubber tubing about 5 mm diameter.

Si, pour le prélèvement, le raccord doit être fait à la vanne de vidange, on utilisera un bouchon convenable résistant à l'huile et percé de façon à recevoir un tube en laiton de 5 mm de diamètre. Un jeu de bouchons de 12 mm à 100 mm s'adaptera pratiquement à tous les cas.

La vanne d'échantillonnage est ouverte, et on laisse s'écouler par le tuyau vers l'extérieur approximativement 1 litre d'huile. Sans interruption de l'écoulement d'huile, le bout du tube est placé au fond de la bouteille d'échantillonnage, et on remplit celle-ci complètement. On laisse déborder l'huile (environ le volume de la bouteille) et, sans interrompre le débit, on enlève doucement le tube de la bouteille. La bouteille est ensuite inclinée, de façon à amener le niveau d'huile à environ 1 mm à 2 mm du bord supérieur de la bouteille. La bouteille est ensuite fermée avec le capuchon, et enfin on ferme la vanne de prélèvement d'échantillon.

Withdrawing
IEC NORM.COM: Click to view the full PDF of IEC 60567:1977

If the connection is to be made to a drain valve for sampling, use should be made of a suitable oil-proof bung drilled to take a 5 mm diameter brass tube. A set of bungs 12 mm to 100 mm will fit almost every unit.

The sampling valve is opened and about 1 litre of oil allowed to flow to waste through the tube. The end of the tube is then placed, with the oil still flowing, at the bottom of the sampling bottle and the bottle allowed to fill. After allowing about one bottle volume to overflow, the sample tube is gently withdrawn with the oil flow continuing. The bottle is then tilted, allowing the oil level to fall to 1 mm to 2 mm from the rim and the bottle cap is placed in position. The sampling valve is then closed.

Withdrawing
IECNORM.COM: Click to view the full PDF of IEC 60567:1977

ANNEXE C

PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS D'HUILE POUR L'ANALYSE

C1. Remarques générales

Dans cette annexe, on décrit les méthodes en variante.

La méthode de Torricelli sous vide est, dans son principe, une version moins élaborée de la méthode de la pompe Toepler.

Dans la méthode par barbotage, on associe l'extraction des gaz dissous dans l'huile et leur injection dans le chromatographe. Pour éviter l'étalement des pics, le volume d'huile est limité. De ce fait, la sensibilité ne peut être atteinte qu'en utilisant un chromatographe approprié. La méthode est applicable pour l'analyse des hydrocarbures plus solubles et à poids moléculaire plus élevé.

Dans les méthodes par dégazage partiel, l'huile est maintenue en équilibre sous vide dans un volume connu, et on apporte une correction pour les gaz restant dissous en tenant compte de leur solubilité.

Une variante de cette méthode, qui utilise un rapport du volume vide au volume d'huile élevé, se rapproche de la méthode de Toepler.

La seconde variante utilise des volumes d'huile et de vide équivalents. Elle est utile pour des investigations rapides. Puisque l'équilibre se réalise rapidement après le prélèvement, cette méthode évite beaucoup de difficultés rencontrées pour le transport des échantillons. Elle est aussi intéressante dans le cas des prélèvements de gaz effectués par déplacement de liquide, lorsque le volume de gaz est insuffisant pour déplacer la quantité totale d'huile utilisée comme liquide de garde.

C2. Méthode de Torricelli sous vide

L'appareillage doit être conforme aux principes généraux énoncés au paragraphe 5.2.2.

- 1) Effectuer le montage de l'appareil tel qu'il est représenté à la figure 10, page 49, avec les robinets ② et ③ fermés. S'il existe, le raccord provisoire à la pompe à vide se fait au robinet supérieur ④. Abaisser le niveau de mercure de façon à vider le flacon ⑪.
- 2) Avec les deux robinets ④ ouverts, évacuer l'appareillage avec la pompe à vide. S'il n'y a pas de pompe à vide, l'appareillage est évacué en l'utilisant comme une pompe Toepler.
- 3) Fermer le robinet supérieur ④ et abaisser le réservoir à mercure ⑩ pour amener le niveau de mercure au bas du flacon ⑪.

Vérifier l'étanchéité de l'appareil.

- 4) Ouvrir doucement le robinet ② de la seringue d'échantillonnage et le robinet ③ du flacon de dégazage. Laisser écouler environ 30 cm³ d'huile dans le flacon de dégazage. (Si l'on utilise une ampoule de prélèvement au lieu d'une seringue, ouvrir d'abord le robinet extérieur et ensuite, lentement, le robinet intérieur.) Ensuite, fermer le robinet ③ du flacon de dégazage.

APPENDIX C

PREPARATION OF OIL SAMPLES FOR ANALYSIS

C1. General remarks

This appendix describes optional methods.

The Torricelli vacuum method is basically a field version of the Toepler pump method.

The stripping method combines the extraction of dissolved gases from the oil and their injection into the chromatograph. To avoid peak tailing, the oil volume is limited, so that sensitivity can be gained only by using a suitable chromatograph. The method is applicable for higher molecular weight and more soluble hydrocarbons.

The partial degassing methods allow the oil sample to come into equilibrium with vacuum in a known volume, and correction for gases remaining dissolved is made with the solubility data.

One variant of this method, which uses a large vacuum-to-oil ratio, approaches the Toepler method.

The second variant uses an almost equal vacuum-to-oil ratio and is useful for rapid screening. Since equilibrium can be achieved immediately after extraction, this method avoids many of the difficulties associated with sample transport. It is also useful for dealing with those gas samples taken by the oil displacement method, where the gas volume is insufficient to displace the whole of the oil used as a sealant.

C2. Torricelli vacuum method

The apparatus should conform to the general principles described in Sub-clause 5.2.2.

- 1) Assemble the apparatus as shown in Figure 10, page 49, with cocks ② and ③ closed. A temporary connection to a vacuum pump, if available, is made at the upper cock ④. Lower the mercury level to empty flask ⑪.
- 2) With both cocks ④ open, evacuate the whole apparatus using the vacuum pump. If a vacuum pump is not available, the evacuation is done by using the apparatus as a Toepler pump.
- 3) Close upper cock ④ and lower mercury reservoir ⑩ to bring the mercury level to the bottom of flask ⑪.

Check the tightness of the apparatus.

- 4) Slowly open cock ② on the sample syringe and cock ③ on the degassing flask. Allow about 30 cm³ of oil to flow into the degassing flask. (If a sampling tube is used in place of a syringe, open the outer cock, and then, slowly, the inner cock.) Finally close cock ③ on the degassing flask.

- 5) Transférer le gaz extrait dans la burette à gaz ⑬.
- 6) Fermer le robinet inférieur à trois voies ④, abaisser le réservoir jusqu'à ce que l'huile se soit écoulée dans le récipient inférieur et comprimer de nouveau les gaz libérés dans la burette à gaz.
- 7) Répéter l'opération, décrite au point 6), quatre à six fois jusqu'au moment où l'on n'observe plus d'extraction.
- 8) Après dégazage de l'huile dans le flacon de dégazage, tourner le robinet inférieur à trois voies ④ et chasser l'huile dégazée par la sortie prévue. Récupérer toute l'huile évacuée après la procédure de dégazage car il faut déterminer le volume total d'huile dégazée.
- 9) Répéter ces opérations jusqu'à ce qu'une quantité suffisante de gaz ait été rassemblée dans la burette.
- 10) Ouvrir le robinet inférieur à trois voies ④ et lever le réservoir à mercure jusqu'à ce que la pression du gaz à l'intérieur de la burette à gaz ait atteint la pression atmosphérique et lire le volume de gaz à partir des graduations dans la burette.
Noter la température ambiante et la pression barométrique.
- 11) Déterminer le volume total d'huile dégazée.
- 12) Calculer la teneur en gaz de l'échantillon d'huile en microlitres par litre à 20 °C et 1013 mbar suivant l'équation:

$$\frac{P}{1013} \times \frac{293}{273+t} \times \frac{V}{v} \times 10^6$$

où:

P = pression du gaz extrait, en millibars

t = température du gaz extrait, en degrés Celsius

V = volume du gaz extrait, en centimètres cubes, à la pression P

v = volume d'huile dégazée, en centimètres cubes

C3. Méthode par barbotage

L'extraction des gaz dissous est réalisée par barbotage du gaz porteur dans l'échantillon d'huile (voir la figure 11, page 50).

- 1) Intercaler le barboteur avec son septum en caoutchouc, à la place de la boucle d'échantillonnage, en le raccordant avec quelques centimètres de tuyau en caoutchouc à vide (par exemple, diamètre intérieur 4 mm) à la vanne à gaz du chromatographe.
- 2) Balayer le barboteur par le gaz porteur; le barboteur peut être porté à une température de 50 °C à 60 °C. Le tube de verre central est l'entrée. Afin d'éviter toute fuite, la pression à l'entrée de la colonne sera aussi faible que possible.
- 3) Attendre le moment où la ligne de base revient à sa position normale.
- 4) Introduire, à l'aide d'une seringue de précision, 0,25 cm³ d'huile à analyser à travers le septum en caoutchouc du barboteur. Durant cette opération, le gaz porteur continue à circuler dans le barboteur.

Un même septum peut être utilisé plusieurs fois (de trois à dix, suivant la dimension des aiguilles) avant d'occasionner des fuites trop importantes.

- 5) Lorsque l'analyse est terminée, il faut éviter que l'échantillon d'huile ne pénètre dans la vanne à gaz au moment où l'on déconnecte le barboteur. Pour éviter cet inconvénient, déconnecter d'abord le tube de sortie de gaz du barboteur.

- 5) Transfer the evolved gas to gas burette ⑬.
- 6) Close lower three-way cock ④, lower the reservoir until the oil has flowed into the lower vessel and again compress the liberated gases into the gas burette.
- 7) Repeat the operation, described in point 6), about four to six times until no further extraction is observed.
- 8) After the oil in the degassing flask has been degassed, turn lower three-way cock ④ and discharge the degassed oil through the oil outlet. Collect all the discharged oil since after the degassing procedure the total volume of degassed oil has to be determined.
- 9) Repeat these operations until a sufficient amount of gas has been collected in the burette.
- 10) Open lower three-way cock ④ and raise the mercury reservoir until the gas pressure inside the gas burette has reached atmospheric pressure, and read the gas volume from the graduations on the burette.
Record the ambient temperature and barometric pressure.
- 11) Determine the total volume of oil which has been degassed.
- 12) Calculate the gas content of the oil sample in microlitres per litre at 20 °C, and 1013 mbar by the equation:

$$\frac{P}{1013} \times \frac{293}{273+t} \times \frac{V}{v} \times 10^6$$

where:

P = pressure of the extracted gas, in millibars

t = temperature of the extracted gas, in degrees Celsius

V = volume of the extracted gas, in cubic centimetres, at pressure P

v = volume of the degassed oil, in cubic centimetres

C3. Stripping method

The extraction of dissolved gases is achieved by bubbling the carrier gas through the oil sample (see Figure 11, page 50).

- 1) Insert the bubbler with its rubber septum in the place of the sample loop, connecting it by means of a few centimetres of vacuum rubber tube (for example, internal diameter 4 mm) to the gas sample valve of the chromatograph.
- 2) Allow the carrier gas to flow through the bubbler; the bubbler can be raised to a temperature of 50 °C to 60 °C. The inlet is the central glass tube. In order to avoid any leakage, the pressure at the inlet of the column should be as low as possible.
- 3) Wait until the base line comes back to its normal position.
- 4) Introduce 0.25 cm³ of the oil to be analysed by means of a precision syringe through the rubber septum of the bubbler. During this operation, the carrier gas flow continues through the bubbler.

One septum can be used several times (three to ten, depending on the size of the needles) before permitting excessive leakage.

- 5) After the analysis has been completed, care must be taken to prevent the oil sample entering the gas sample valve while the bubbler is being disconnected. To avoid this, first disconnect the gas outlet tube of the bubbler.

- 6) L'étalonnage du dispositif sera effectué sans manipulation de la vanne à gaz. Une façon simple consiste à introduire, à l'aide d'une seringue à gaz, une quantité connue de gaz pur ou un mélange étalon dans l'injecteur du chromatographe. Il est recommandé d'étalonner l'appareil complètement équipé, exactement tel qu'il est utilisé lors des analyses.

C4. Méthode par dégazage partiel

C4.1 Méthode par dégazage partiel — Méthode de laboratoire

L'appareil est représenté à la figure 12, page 51.

Les échantillons sont introduits à travers un tube en polytétrafluoréthylène de petit diamètre qui se termine par un raccord adaptable à la seringue de prélèvement. Le volume du flacon de dégazage est suffisant pour contenir 50 cm³ d'huile en dessous de l'extrémité du tube d'arrivée d'huile.

Ce flacon contient un barreau d'agitateur magnétique.

Le volume du vase d'expansion sous vide est important par rapport au volume d'huile: 500 cm³, par exemple. La burette est étalonnée par divisions de 0,01 cm³ et son volume total est de 3,5 cm³. Elle est terminée par un support de septum conformément à la figure 12.

C4.1.1 Note préliminaire

1. L'appareil ne doit pas avoir de fuite et doit être tel que la pression puisse atteindre 10⁻³ mbar ou mieux 10⁻⁵ mbar.
2. Le volume de l'appareil doit être connu. Le volume du vase d'expansion et de la burette est repéré V_E , le volume total V_T . Le rapport V_E/V_T est par définition le rapport volumétrique collecteur.

Le volume total V_T est trouvé par la relation:

$$V_T = V_E - V_{\text{huile}}$$

ou V_E est le volume vide du système comprenant la burette ⑬, le vase d'expansion ⑫ et le flacon de dégazage ⑪.

C4.1.2 Mode opératoire

- 1) Abaisser le niveau du mercure du vase d'expansion.
- 2) Evacuer l'appareil, au moins jusqu'à 1×10^{-3} mbar dans le vase d'expansion et le flacon de dégazage.
- 3) Raccorder la seringue de prélèvement au robinet à trois voies ④ menant vers le flacon de dégazage au moyen du tube en PTFE.
- 4) Laisser s'écouler vers l'extérieur une petite quantité d'huile de la seringue à travers le tube et le robinet en s'assurant que tout l'air du tube de raccordement est déplacé par l'huile.
Toute bulle de gaz présente dans la seringue doit être retenue durant ce rinçage, et il faut en tenir compte pour la mesure du volume de gaz total et pour l'analyse à effectuer.
- 5) Fermer le robinet ② en communication avec la pompe à vide et ensuite ouvrir doucement le robinet à trois voies ④ pour permettre à l'huile et à toute bulle de gaz, qui peut être présente dans la seringue de prélèvement, de pénétrer dans le flacon de dégazage.
- 6) Laisser s'écouler la quantité requise d'huile dans le flacon de dégazage et actionner vigoureusement l'agitateur magnétique durant approximativement 10 min.

- 6) The calibration of the apparatus shall be made without operating the gas sample valve. A simple way is to introduce a known amount of pure gas or a standard mixture in the injector of the chromatograph by a gas syringe. It is advisable to calibrate the apparatus with all the accessories exactly in the same position as that during the analysis.

C4. Partial degassing method

C4.1 Partial degassing method — Laboratory version

The apparatus is shown in Figure 12, page 51.

Samples are introduced through a narrow bore polytetrafluoroethylene tube which terminates in a connector matching that on the sample syringe. The degassing flask has sufficient volume to contain 50 cm³ of oil below the end of the inlet tube.

The flask contains a magnetic stirrer.

The volume of the vacuum expansion flask is large compared with that of the oil sample, 500 cm³ being suitable. The burette is calibrated in 0.01 cm³ divisions and has a total volume of 3.5 cm³. It terminates in a septum holder shown in Figure 12.

C4.1.1 Preliminary

1. The apparatus must be free of leaks and should be capable of evacuation to 10⁻³ mbar, preferably 10⁻⁵ mbar.
2. The volume of the apparatus should be established. The volume of the expansion flask and burette is designated V_e , the total volume V_T . The ratio V_e/V_T is defined as the volumetric collecting ratio.

The total volume V_T is calculated by:

$$V_T = V_E - V_{oil}$$

where V_E is the empty volume of the system consisting of burette ⑬, expansion flask ⑳ and degassing flask ㉑.

C4.1.2 Procedure

- 1) Lower the mercury level of the expansion flask.
- 2) Evacuate the system of expansion and degassing flasks to a pressure of 1×10^{-3} mbar or less.
- 3) Connect the oil sample syringe by PTFE tubing to three-way cock ④ leading to the degassing flask.
- 4) Flush to waste a small quantity of oil from the syringe through the tubing and cock making sure that all the air in the connecting tubing is displaced by oil.

Any gas bubbles present in the syringe should be retained during the flushing operation and included in the measurement of total gas content and subsequent analysis.

- 5) Close cock ② to the vacuum pump and then slowly open three-way cock ④ to allow oil and any gas bubbles that may be present in the sample syringe to enter the degassing flask.
- 6) Allow the desired amount of oil to enter the degassing flask and operate the magnetic stirrer vigorously for approximately 10 min.

- 7) Fermer le robinet ⑤ pour isoler le vase d'expansion et y introduire le mercure.
- 8) Ouvrir le robinet ⑥ vers la colonne de référence et à l'aide du réservoir à mercure ⑩, amener le niveau du mercure dans la colonne de référence à hauteur de celui de la burette.
- 9) Mesurer le volume du gaz extrait dans la burette et corriger ce volume en le divisant par le rapport volumétrique collecteur défini ci-dessus au point 2) du paragraphe C4.1.1.
Corriger à 20 °C et 1013 mbar.
Déterminer le volume d'huile dégazée.
- 10) Augmenter la pression sur le gaz extrait contenu dans la burette jusqu'à une pression un peu supérieure à la pression atmosphérique en élevant le niveau du mercure dans la colonne de référence.
- 11) Insérer l'aiguille de la seringue d'injection étanche aux gaz à travers le septum de la burette et prélever le volume nécessaire de gaz dans la seringue.
Régler la pression du gaz, suivant l'indication de la colonne de référence, exactement à la pression atmosphérique avant de fermer la seringue ou de retirer l'aiguille du septum.
- 12) Lorsque les conditions dans le chromatographe sont équivalentes à celles qui étaient établies durant le processus d'étalonnage, injecter rapidement le volume connu de gaz dans l'injecteur.

C4.2. Méthode par dégazage partiel — Méthode rapide d'investigation

C4.2.1. Domaine d'application

Cette méthode convient pour les essais d'investigation rapide car l'extraction des gaz ne requiert aucune intervention supplémentaire.

Le principe consiste à laisser l'huile se répandre dans un espace vide de volume connu et à analyser le mélange de gaz libre qui en résulte. Le calcul du résultat nécessite la connaissance des solubilités des gaz.

C4.2.2. Prélèvement

Le prélèvement se fait suivant la procédure décrite au paragraphe B2.

C4.2.3. Traitement des échantillons

- 1) Reher à l'aide d'un raccord approprié le récipient d'échantillonnage à un récipient semblable en verre dans lequel on aura, au préalable, fait le vide.
- 2) Ouvrir les robinets séparant les récipients et laisser l'huile se répartir librement dans le volume total.
- 3) Si l'échantillon d'huile a été transporté sous la forme décrite ci-dessus, maintenir les récipients d'échantillonnage, connectés par paire, jusqu'à ce que l'on atteigne la température ambiante.
Si l'on a transporté un seul flacon, raccorder ce flacon à un autre préalablement mis sous vide avant stockage.
- 4) Agiter vigoureusement l'huile dans les deux récipients durant 3 min en maintenant l'axe des récipients horizontalement.
- 5) Attendre 10 min et répéter l'agitation.

- 7) Close cock ⑤ isolating the expansion flask and allow mercury to flow into it.
- 8) Open cock ⑥ to the reference column and by means of mercury reservoir ⑩, bring the level of the mercury in the reference column to that in the burette.
- 9) Measure the volume of extracted gas in the burette and correct by dividing it by the volumetric collecting ratio defined in Item 2) of Sub-clause C4.1.1.
Correct to 20 °C and 1013 mbar.
Determine the volume of oil degassed.
- 10) Increase the pressure of the extracted gas contained in the burette slightly above atmospheric pressure by raising the level of the mercury in the reference column.
- 11) Insert the needle of the gas-tight injection syringe through the septum of the burette and withdraw a suitable volume of gas into the syringe.
Adjust the gas pressure, as indicated by the reference column, precisely to atmospheric pressure before closing the syringe or withdrawing the needle from the septum.
- 12) When the conditions in the chromatograph are equivalent to those established during the calibration procedure, quickly inject the known volume of gas through the injection port.

C4.2 *Partial degassing method — Screening version*

C4.2.1 *Scope*

This method is suitable for rapid screening since no further gas extraction is required.

The principle is to allow the oil sample to expand into a vacuum of known volume and to analyse the resultant free gas mixture. The calculation of the result requires a knowledge of the gas solubilities.

C4.2.2 *Sampling*

Sampling is done according to Sub-clause B2.

C4.2.3 *Treatment of samples*

- 1) Connect the sample vessel to a similar glass vessel, previously evacuated, by suitable tubing.
- 2) Open the cocks separating the vessels and allow the oil to distribute itself over the entire volume.
- 3) If the oil sample has been shipped as described above, store the connected pair of sample vessels until room temperature is reached.

If only one sample vessel has been shipped, connect the oil sample vessel before storage to a similar, previously evacuated glass vessel.

- 4) Shake the oil in both sample vessels vigorously for 3 min, with vessel axis horizontal.
- 5) Wait another 10 min and repeat shaking.

- 6) Environ 10 min après la seconde agitation, peser les récipients connectés et les maintenir verticalement l'un au-dessus de l'autre de façon à renvoyer complètement l'huile dans le récipient d'origine.
- 7) Fermer les robinets séparant les deux récipients et déconnecter le récipient supérieur.
- 8) Analyser le gaz se trouvant dans le récipient supérieur suivant la procédure décrite au paragraphe C4.2.4.
- 9) Vider l'huile, nettoyer et sécher les deux récipients de prélèvement et les repeser pour connaître le poids total de l'échantillon d'huile. Déterminer le volume du système par toute méthode appropriée.

C4.2.4 Analyse

Le récipient de prélèvement contenant l'échantillon de gaz est raccordé à la vanne à gaz du chromatographe. Celle-ci est évacuée et après l'avoir déconnectée du dispositif à vide, elle est remplie avec l'échantillon de gaz. La pression est mesurée et l'échantillon introduit dans le chromatographe.

C4.3 Calcul

- 1) Les rendements du dégazage des gaz sont calculés d'après la formule suivante:

$$E = \frac{1}{1 + \frac{KV_o}{V_T}}$$

où:

E = rendement du dégazage pour un gaz déterminé
 V_o = volume de l'échantillon d'huile
 V_T = volume de la chambre d'expansion
 K = coefficient de solubilité du gaz (Ostwald)

- 2) Déterminer la quantité de chaque gaz présent au moyen de la courbe d'étalonnage.
- 3) Calculer la concentration volumique de chaque constituant gazeux en termes de pourcentage du volume total dans l'échantillon gazeux.
- 4) Ramener le volume total de gaz extrait à 20 °C et 1013 mbar et l'exprimer par rapport au volume d'huile.
- 5) Pour chaque constituant gazeux, calculer la concentration de gaz dans l'huile en microlitres par litre et la corriger pour le rendement du dégazage en divisant par le rendement du dégazage défini au point 1) de ce paragraphe.

*Valeurs types des coefficients de solubilité d'Ostwald
à 20 °C et 1013 mbar*

Gaz		Gaz	
Hydrogène	0,05	Dioxyde de carbone	1,08
Azote	0,09	Acétylène	1,20
Monoxyde de carbone	0,12	Ethylène	1,70
Oxygène	0,17	Ethane	2,4
Méthane	0,43	Propane	10,0

- 6) About 10 min after the second shaking, weigh the connected vessels and arrange them one above the other in order to return the entire oil volume into the original oil sample vessel.
- 7) Close the cocks separating the two vessels and disconnect the upper vessel.
- 8) Analyse the gas in the upper vessel following the procedure described in Sub-clause C4.2.4.
- 9) Displace the oil sample, clean and dry both sample vessels and re-weigh them in order to determine the total weight of oil sample. Determine the volume of the pair of glass vessels by any convenient method.

C4.2.4 Analysis

The sample vessel containing the gas sample is connected to the gas sample valve of the chromatograph. The latter is evacuated and after disconnection from the vacuum is allowed to fill with the gas sample. The pressure is measured and the sample introduced into the chromatograph.

C4.3 Calculation

- 1) The degassing efficiencies for gases are calculated using the formula:

$$E = \frac{-1}{1 + \frac{KV_o}{V_T}}$$

where:

E = degassing efficiency for a given gas

V_o = volume of oil sample

V_T = volume of expansion space

K = Ostwald solubility coefficient of the gas

- 2) Determine the amount of each gas present by the calibration graph.
- 3) Calculate the volume concentration of each gas component as a percentage of the total volume in the gas sample.
- 4) Correct the total volume of extracted gas to 20 °C and 1013 mbar and express as a ratio to the oil volume.
- 5) Calculate the gas-in-oil concentration in microlitres per litre for each gas component and correct it for degassing efficiency by dividing by the degassing efficiency defined in Item 1) of this sub-clause.

*Typical Ostwald solubility coefficients
at 20 °C and 1013 mbar*

Gas		Gas	
Hydrogen	0.05	Carbon dioxide	1.08
Nitrogen	0.09	Acetylene	1.20
Carbon monoxide	0.12	Ethylene	1.70
Oxygen	0.17	Ethane	2.4
Methane	0.43	Propane	10.0

ANNEXE D

ANALYSE DES GAZ

D1. Exemple de procédure

D1.1 *Domaine d'application*

Dans cet exemple de méthode acceptable (voir la figure 4, page 45), on utilise deux colonnes en parallèle sélectionnées par une vanne. Les sorties de ces deux colonnes sont raccordées aux détecteurs à ionisation de flamme et à conductivité thermique montés en parallèle. Le signal du détecteur est transmis à un enregistreur et à un intégrateur, chaque sortie étant sélectionnée par un interrupteur.

Les échantillons sont injectés à l'aide d'une vanne étalonnée. Cette vanne est mise sous vide avant remplissage par le gaz à analyser. On effectue deux passages séparés, l'un sur la colonne Porapak N et l'autre sur la colonne tamis moléculaire 5A.

La longueur de chaque colonne est de 2 m et son diamètre extérieur de 6 mm.

D1.2 *Préparation de l'appareil*

- 1) Faire fonctionner le chromatographe et attendre la stabilisation du débit de gaz porteur et de la température jusqu'à réalisation d'une bonne ligne de base.
- 2) Evacuer la boucle d'échantillonnage jusqu'à une pression inférieure à 0,1 mbar. Déconnecter la liaison au vide.
- 3) Introduire l'échantillon de gaz dans la boucle. Ajuster la pression à la pression atmosphérique ou à toute autre pression connue.

D1.3 *Analyse*

- 1) Mettre la vanne de sélection en position d'utilisation de la colonne de Porapak N.
- 2) Tourner la vanne d'échantillonnage pour introduire l'échantillon de gaz.
- 3) Raccorder vers le détecteur à ionisation de flamme; le premier pic à apparaître sera CH_4 .
Lorsque la plume de l'enregistreur revient à la ligne de base, raccorder vers le détecteur à conductivité thermique pour enregistrer le pic de CO_2 . Enfin, raccorder de nouveau vers le détecteur à ionisation de flamme pour C_2H_4 , C_2H_6 et C_2H_2 .
- 4) Placer la vanne de sélection de colonne vers la colonne de tamis moléculaire 5A.
Attendre d'avoir une bonne ligne de base.
- 5) Remplir une nouvelle fois la boucle d'échantillonnage comme indiqué aux points 2) et 3) du paragraphe D1.2.
- 6) Tourner la vanne d'échantillonnage pour introduire l'échantillon de gaz.
- 7) Mettre en communication avec le détecteur à conductivité thermique. Les pics sortiront dans l'ordre suivant: H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 et CO .
- 8) Purger les deux colonnes de tout gaz qui aurait pu y être retenu.

Note. — L'utilisation d'un enregistreur à deux voies évite de devoir commuter les détecteurs.

D1.4 *Calculs*

- 1) Mesurer la surface de chaque pic et noter son temps de rétention.
- 2) Identifier les gaz correspondant à chaque pic par comparaison avec les chromatogrammes obtenus lors de l'étalonnage et utiliser les résultats de l'étalonnage pour obtenir le volume de gaz.

APPENDIX D

GAS ANALYSIS

D1. Example of procedure

D1.1 Scope

In this example of an acceptable method (see Figure 4, page 45), two parallel columns are used, being selected by a valve. The outlets of both columns are connected to flame ionization and thermal conductivity detectors in parallel. The detector output is fed into a recorder and integrator, either output being selected by a switch.

Samples are injected by a calibrated valve, which is evacuated before being filled with the gas sample. Two separate runs are made, one with the Porapak N column and the other with the molecular sieve 5A column.

Each column is 2 m long with an outer diameter of 6 mm.

D1.2 Preparation of apparatus

- 1) Set up the chromatograph and allow the flow of carrier gas and the temperature to stabilize as shown by the production of a steady base line.
- 2) Evacuate the gas sample loop to a pressure below 0.1 mbar. Disconnect the vacuum line.
- 3) Introduce the gas sample into the loop. Adjust the pressure to atmospheric or some other known pressure.

D1.3 Analysis

- 1) Adjust the selector valve to bring the Porapak N column into use.
- 2) Turn the sample valve to introduce the gas sample.
- 3) Select the flame ionization detector, the first peak to emerge will be that of CH_4 .
When the recorder pen returns to the base line, select the thermal conductivity detector to record the CO_2 peak. Finally, re-select the flame ionization detector for C_2H_4 , C_2H_6 and C_2H_2 .
- 4) Adjust the selector valve to bring the molecular sieve 5A column into use.
Obtain a stable base line.
- 5) Refill the gas sample loop according to Items 2) and 3) of Sub-clause D1.2.
- 6) Turn the sample valve to introduce the gas sample.
- 7) Select the thermal conductivity detector. The peaks will emerge in the order H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 and CO .
- 8) Purge any retained gases from both columns.

Note. — A dual channel recorder eliminates the need for switching from one detector to another.

D1.4 Calculations

- 1) Measure the area of each peak and note its retention time.
- 2) Identify the gases corresponding to each peak by comparison with the chromatograms obtained by the calibration and apply the calibration data to obtain the gas volume.

D2. Exemple de combinaisons appropriées de colonnes

D2. Examples of suitable column assembly

Méthode Procédure	Essai n° Run No.	Colonne — Column				Gaz porteur Carrier gas	Détecteur Detector (1)	Gaz à séparer — Gases to be separated (2)
		N°	Longueur Length (m)	Ø (mm)	Phase stationnaire Stationary phase	Temp. (°C)		
1	1	1 2	2,0	6	Porapak N	35	{ CT/TC + IF/FI CT/TC	CO₂ CH₄ C₂H₄ C₂H₆ C₂H₂ H₂ O₂ N₂ CO(*)
			2,0	6	Tamis moléculaire 5A Molecular sieve	35		
2	1	1 2	0,5	3	Porapak N	55	{ IF/FI + CT/TC CT/TC + IF/FI CT/TC	H₂+N₂+O₂+A+CO CH₄ CO₂ C₂H₄ C₂H₆ C₂H₂
			1,5	3	Porapak P			
			1,0	3	Tamis moléculaire 5A Molecular sieve	55		
			2,0	4	Tamis moléculaire 5A Molecular sieve	35		
3	1	1 2	2,0		Porapak Q	35	{ CT/TC + IF/FI CT/TC	H₂+N₂+O₂+A+CO CH₄ CO₂ C₂H₄ C₂H₆ C₂H₂
			2,0		Tamis moléculaire 5A Molecular sieve	35		

- (1) CT: conductivité thermique. IF: ionisation de flamme.
 (2) Seuls les pics des gaz dont les noms sont encadrés sont évalués.
 (3) A utiliser seulement pour essais de contrôle.
 (4) O₂ + A sont déterminés ensemble.
 (*) Cette méthode ne satisfait pas aux exigences du paragraphe 7.1 du point de vue limites de détection du CO.
 (**) Cette méthode ne satisfait pas aux exigences du paragraphe 7.1 du point de vue limites de détection de l'H₂.
- (1) TC: thermal conductivity. FI: flame ionization.
 (2) Only the peaks of framed gases are to be evaluated.
 (3) Evaluated only for control process.
 (4) O₂ + A are determined together.
 (*) This method does not comply with the sensitivity requirements given for CO in Sub-clause 7.1.
 (**) This method does not comply with the sensitivity requirements given for H₂ in Sub-clause 7.1.