

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE
NORME DE LA CEI

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION
IEC STANDARD

Publication 813

Première édition — First edition

1985

**Méthode d'essai pour évaluer la stabilité à l'oxydation
des diélectriques liquides à base d'hydrocarbures**

**Test method for evaluating the oxidation stability
of hydrocarbon insulating liquids**



© CEI 1985

Droits de reproduction réservés — Copyright — all rights reserved

Bureau Central de la Commission Electrotechnique Internationale

3, 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**
- **Annuaire de la CEI**
- **Catalogue des publications de la CEI**
Publié annuellement

Terminologie

En ce qui concerne la terminologie générale, le lecteur se reportera à la Publication 50 de la CEI: Vocabulaire Electrotechnique International (VEI), 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 VEI peuvent être obtenus sur demande.

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

Symboles graphiques et littéraux

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

- la Publication 27 de la CEI: Symboles littéraux à utiliser en électrotechnique;
- la Publication 617 de la CEI: Symboles graphiques pour schémas.

Les symboles et signes contenus dans la présente publication ont été soit repris des Publications 27 ou 617 de la CEI, soit spécifiquement approuvés aux fins de cette publication.

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 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**
- **IEC Yearbook**
- **Catalogue of IEC Publications**
Published yearly

Terminology

For general terminology, readers are referred to IEC Publication 50: International Electrotechnical Vocabulary (IEV), 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 IEV will be supplied on request.

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

Graphical and letter symbols

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

- IEC Publication 27: Letter symbols to be used in electrical technology;
- IEC Publication 617: Graphical symbols for diagrams.

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

IEC publications prepared by the same Technical Committee

The attention of readers is drawn to the inside of the back cover, which lists 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 813

Première édition — First edition

1985

**Méthode d'essai pour évaluer la stabilité à l'oxydation
des diélectriques liquides à base d'hydrocarbures**

**Test method for evaluating the oxidation stability
of hydrocarbon insulating liquids**



© CEI 1985

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

3, rue de Varembe

Genève, Suisse

SOMMAIRE

	Pages
PRÉAMBULE	4
PRÉFACE	4
 Articles	
1. Domaine d'application	6
2. Résumé de la méthode	6
3. Appareillage	6
4. Réactifs	10
5. Nettoyage des récipients d'essai	12
6. Catalyseur	12
7. Conditionnement de l'échantillon d'huile	12
8. Durée de l'essai	12
9. Mode opératoire	12
10. Détermination sur l'huile oxydée	14
11. Rapport	18
12. Fidélité	18
 ANNEXE A — Détermination du diamètre maximal des pores d'un filtre en verre	 20
ANNEXE B — Spécification pour le thermomètre	22
 FIGURES	 24

CONTENTS

	Page
FOREWORD	5
PREFACE	5
Clause	
1. Scope	7
2. Summary of the method	7
3. Equipment	7
4. Reagents	11
5. Cleaning of test vessels	13
6. Catalyst	13
7. Oil sample conditioning	13
8. Test duration	13
9. Procedure	13
10. Determinations on the oxidized oil	15
11. Report	19
12. Precision	19
APPENDIX A — Determination of maximum diameter of the pores of a glass filter	21
APPENDIX B — Thermometer specification	23
FIGURES	24

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

MÉTHODE D'ESSAI POUR ÉVALUER LA STABILITÉ À L'OXYDATION DES DIÉLECTRIQUES LIQUIDES À BASE D'HYDROCARBURES

PRÉAMBULE

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

PRÉFACE

La présente norme a été établie par le Sous-Comité 10A: Huiles isolantes à base d'hydrocarbures, du Comité d'Etudes n° 10 de la CEI: Fluides pour applications électrotechniques.

Le texte de cette norme est issu des documents suivants:

Règle des Six Mois	Rapport de vote	Procédure des Deux Mois	Rapport de vote
10A(BC)48	10A(BC)52	10A(BC)56	10A(BC)58

Pour de plus amples renseignements, consulter les rapports de vote correspondants, mentionnés dans le tableau ci-dessus.

La publication suivante de la CEI est citée dans la présente norme:

Publication n° 247 (1978): Mesure de la permittivité relative, du facteur de dissipation diélectrique et de la résistivité (en courant continu) des liquides isolants.

Autres publications citées:

Norme ISO 383 (1976): Verrerie de laboratoire — Assemblages coniques rodés interchangeables.

Normes ISO 4793 (1980): Filtres frittés de laboratoire — Echelle de porosité — Classification et désignation.

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

**TEST METHOD FOR EVALUATING THE OXIDATION STABILITY
OF HYDROCARBON INSULATING LIQUIDS**

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: Fluids for Electrotechnical Applications.

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

Six Months' Rule	Report on Voting	Two Months' Procedure	Report on Voting
10A(CO)48	10A(CO)52	10A(CO)56	10A(CO)58

Further information can be found in the relevant Reports on Voting indicated in the table above.

The following IEC publication is quoted in this standard:

Publication No. 247 (1978): Measurement of Relative Permittivity, Dielectric Dissipation Factor and d.c. Resistivity of Insulating Liquids.

Other publications quoted:

ISO Standard 383 (1976): Laboratory Glassware — Interchangeable Conical Ground Joints.

ISO Standard 4793 (1980): Laboratory Sintered (Fritted) Filters — Porosity Grading, Classification and Designation.

MÉTHODE D'ESSAI POUR ÉVALUER LA STABILITÉ À L'OXYDATION DES DIÉLECTRIQUES LIQUIDES À BASE D'HYDROCARBURES

1. Domaine d'application

Cette méthode décrit un essai permettant d'évaluer la stabilité à l'oxydation, sous des conditions accélérées, de diélectriques liquides à base d'hydrocarbures contenant ou ne contenant pas d'additif antioxydant.

2. Résumé de la méthode

L'échantillon d'huile maintenu à 120 °C en présence d'un fil de cuivre, agissant comme catalyseur, est traversé par un courant d'air, au débit de $0,15 \pm 0,015$ l/h.

La durée de l'essai dépend de la vitesse d'oxydation de l'échantillon d'huile.

Le degré d'oxydation est caractérisé par la mesure de l'acidité volatile, de l'acidité soluble dans l'huile et du dépôt.

D'autres critères tels que la période d'induction, le facteur de dissipation diélectrique et la résistivité peuvent également être déterminés.

3. Appareillage

3.1 Dispositifs de chauffage

On utilise un bloc chauffant en alliage d'aluminium ou un bain d'huile, à contrôle thermostatique, pour maintenir l'échantillon d'huile dans le nombre requis de tubes à essai à $120 \pm 0,5$ °C (comme exemples, voir figures 1 et 3, pages 24 et 25). La température est lue sur un thermomètre (voir annexe B) plongé dans un tube d'oxydation jusqu'à 5 mm du fond; ce tube d'oxydation est rempli d'huile jusqu'à la ligne d'immersion du thermomètre et ensuite placé dans le dispositif de chauffage.

La température de la paroi supérieure du dispositif chauffant doit être maintenue à 60 ± 5 °C. Cette température est contrôlée à l'aide d'un thermomètre placé dans la cavité d'un bloc en aluminium (voir figure 2, page 25). Les faces de ce bloc, autres que celles qui sont en contact avec la surface supérieure du dispositif de chauffage, sont protégées par une isolation thermique convenable de 4 mm d'épaisseur. Il convient de placer ce bloc au voisinage des trous et à l'intérieur de l'aire définie par ceux-ci sur la face supérieure du dispositif de chauffage.

Si on utilise un bloc chauffant en aluminium, les tubes d'oxydation sont insérés dans les alésages sous une profondeur totale de 150 mm. La profondeur des alésages dans la partie chauffante du bloc est au moins de 125 mm et de petits colliers en alliage d'aluminium, traversant le couvercle isolant, entourent chaque tube d'oxydation et assurent le chauffage du tube sur une hauteur de 150 mm.

Dans le cas de l'utilisation d'un bain d'huile, les tubes d'oxydation sont immergés dans l'huile sous une profondeur de 137 mm et la hauteur totale dans le bain est de 150 mm (voir figure 3).

Pour les deux types de dispositifs de chauffage, la hauteur du tube au-dessus de la paroi supérieure est de 60 mm et le diamètre des trous est juste suffisant pour permettre l'introduction du tube d'oxydation spécifié. S'il y a du jeu, on utilise des joints toriques d'un diamètre intérieur de 25 mm que l'on place autour des tubes et que l'on presse contre le couvercle isolé du dispositif de chauffage. Les dispositifs de chauffage seront équipés de supports pour maintenir les tubes d'absorption.

L'essai est effectué à l'abri direct de la lumière solaire.

TEST METHOD FOR EVALUATING THE OXIDATION STABILITY OF HYDROCARBON INSULATING LIQUIDS

1. Scope

This method describes a test for evaluating the oxidation stability of hydrocarbon based insulating liquids under accelerated conditions regardless of whether or not antioxidant additives are present.

2. Summary of the method

The oil sample is maintained at 120 °C in the presence of a copper wire serving as catalyst whilst air is bubbled through at a flow rate of 0.15 ± 0.015 l/h.

The test duration depends on the rate of oxidation of the oil sample.

The extent of oxidation is determined by measurement of volatile acids, oil soluble acids and sludge.

Additional criteria such as induction period, dielectric dissipation factor and d.c. resistivity may also be determined.

3. Equipment

3.1 Heating arrangement

A thermostatically controlled aluminium alloy block heater or oil bath may be used to maintain the oil in the desired number of oxidation tubes at the required temperature of 120 ± 0.5 °C (as examples see Figures 1 and 3, pages 24 and 25). This temperature shall be read on a thermometer (see Appendix B) inserted in an oxidation tube to within 5 mm from the bottom; this oxidation tube shall be filled with oil up to the immersion line of the thermometer and placed in the heating bath.

The temperature of the upper surface of the heating device shall be maintained at 60 ± 5 °C. Measure this temperature by the use of a thermometer in a drilled aluminium block (see Figure 2, page 25). The surfaces of this block, other than that against the upper surface of the heating device, are protected by suitable insulation of 4 mm thickness. This block should be placed as near to the holes as practicable and within the area of the upper surface covering the heating device.

When using an aluminium heating block, the oxidation tubes are inserted into the holes to an overall depth of 150 mm. The depth of the holes in the heating part of the block shall be at least 125 mm and short aluminium alloy collars, passing through the insulating cover and surrounding each oxidation tube, will ensure heating over the 150 mm length of the tube.

In the case of oil baths, the oxidation tubes shall be immersed to a depth of 137 mm in the oil and to an overall depth of 150 mm in the bath (see Figure 3).

For both types of heating device, the height of the oxidation tubes above the upper surface shall be 60 mm and the diameter of the holes shall be just sufficient to allow insertion of the specified tube. In the case of slackness, a 25 mm internal diameter O-ring may be placed round the tube and pressed against the heater top. The heating bath should be equipped with supports to hold the absorption tubes.

The test shall be conducted away from sunlight.

3.2 Récipients d'essai

Tubes à essai en verre borosilicaté ou neutre munis d'un rodage 24/29 (voir Norme ISO 383). Les dimensions sont les suivantes:

	(mm)
— longueur totale	210 ± 2
— diamètre extérieur	26 ± 0,5
— épaisseur de paroi	1,4 ± 0,2
— hauteur de la tête	28 ± 2
— tube d'arrivée d'air:	
diamètre extérieur	5,0 ± 0,4
épaisseur de paroi	0,8 ± 0,1

Le tube à essai est fermé par une tête du type Drechsel à laquelle est attaché le tube d'arrivée d'air qui se prolonge jusqu'à $2,5 \pm 0,5$ mm du fond du tube à essai et dont le bout est taillé en biseau suivant un angle de 60° par rapport à l'axe horizontal (voir figure 4, page 26).

3.3 Tubes d'absorption

Ces tubes sont identiques aux tubes à essai et la distance entre axes des deux tubes doit être de 150 ± 50 mm. Les raccords entre les tubes à essai et d'absorption seront aussi courts que possible; ce sont des tubes de verre, réunis par de petits manchons flexibles (des manchons en caoutchouc au silicone conviennent bien). Ces tubes sont montés à l'extérieur du dispositif de chauffage.

3.4 Creusets filtrants

Creusets du type de Gooch avec plaque en verre fritté de porosité P 10 suivant la Norme ISO 4793 (porosité $> 4 \mu\text{m}$ et $\leq 10 \mu\text{m}$) et, par exemple, d'un volume de 35 ml.

Note. — Le diamètre des pores est déterminé conformément à la méthode décrite dans l'annexe A.

3.5 Récipients en porcelaine

Creusets en porcelaine, d'une capacité de 50 ml.

3.6 Mesureur de débit à bulles de savon

Pour la mesure du débit d'air (voir figure 5, page 26).

3.7 Chronomètre

Pour la mesure du débit d'air. Graduations: 0,2 s.

3.8 Alimentation en air

L'air d'une source appropriée, de préférence une bouteille d'air comprimé, est séché par passage dans un flacon laveur contenant de l'acide sulfurique concentré et ensuite dans une tour de séchage remplie de couches alternées de laine de verre et de chaux sodée.

L'air sec est introduit dans le tube d'oxydation au moyen d'un système de régulation adapté au débit d'air spécifié. Ce système peut consister en un tube relié au dispositif de purification de l'air, percé d'un certain nombre d'orifices, chacun pourvu d'une vanne de réglage fin à aiguille et alimentant en air un tube d'oxydation. La mesure du débit d'air peut être effectuée commodément au moyen d'un débitmètre à tube capillaire calibré. La différence de niveau du liquide entre les deux branches du débitmètre doit être suffisamment grande pour effectuer la mesure avec la précision requise.

Tout système reconnu d'une efficacité égale ou supérieure peut toutefois être utilisé.

Note. — Un détendeur à double détente ainsi qu'un récipient de compensation de pression peuvent être utiles pour ajuster correctement la pression d'air.

3.2 Test vessels

These consist of borosilicate or neutral glass test tubes provided with a 24/29 ground joint (see ISO Standard 383), of the following dimensions:

	(mm)
— overall length	210 ± 2
— external diameter	26 ± 0.5
— wall thickness	1.4 ± 0.2
— height of the head	28 ± 2
— air inlet tube:	
external diameter	5.0 ± 0.4
wall thickness	0.8 ± 0.1

The test tube is fitted with a Drechsel head to which is attached the inlet tube which extends to within 2.5 ± 0.5 mm from the bottom and has its end ground at an angle of 60° to the horizontal axis (see Figure 4, page 26).

3.3 Absorption tubes

These are identical to the test vessels and the distance between the axes of the two tubes shall be 150 ± 50 mm. Connections between the test and absorption tubes should be as short as possible, of glass tubing butt-jointed to the vessels by means of short flexible sleeves (silicone rubber sleeving has been found suitable for this purpose). These tubes are mounted outside the heating device.

3.4 Filtering crucibles

Gooch-type crucibles with fused-in fritted glass disk according to ISO Standard 4793 — grade P 10 porosity (porosity $>4 \mu\text{m}$ and $\leq 10 \mu\text{m}$) of, for example, 35 ml capacity.

Note. — Maximum diameter of the pores can be determined in accordance with the method described in Appendix A.

3.5 Porcelain vessels

Porcelain crucibles, capacity: 50 ml.

3.6 Soap bubble flowmeter

For measuring air flow rate (see Figure 5, page 26).

3.7 Timer

For measuring air flow rate. Subdivisions of the graduation: 0.2 s.

3.8 Air supply train

Air from a convenient source, preferably a compressed-air cylinder, is dried by passing through a scrubber bottle containing concentrated sulphuric acid and then through a tower filled with alternate layers of glass wool and soda lime.

The dried air is passed into the oxidation tube via a flow control system which shall be suitable for the specified flow rate. This may consist of a manifold, connected to the air-purifying train, with a number of tappings, each provided with a fine-control adjustable needle valve and supplying the air to one oxidation tube. The rate of air flow may be conveniently measured by means of a calibrated capillary tube flowmeter. The difference in level of the liquid in the two limbs of the flowmeter should be sufficiently great to ensure that adequate sensitivity of measurement is obtained.

Any system known to be of equal or greater efficiency can however be used.

Note. — A two-stage pressure regulator and a pressure compensator vessel may be helpful to achieve the required accurate regulation of the air pressure.

3.9 Burette

Volume de 10 ml avec graduations de 0,01 ml.

3.10 Thermomètre

Un thermomètre conforme aux prescriptions données dans l'annexe B.

3.11 Erlenmeyer

Erlenmeyer à bouchon rodé d'une capacité de 500 ml.

4. Réactifs

4.1 Heptane normal

Masse volumique à 20 °C: 0,6836 g/ml à 0,6839 g/ml.

Indice de réfraction à 20 °C: 1,3876 à 1,3879.

Température de congélation: max. -90,72 °C.

Distillation: 50% distillent entre 98,38 °C et 98,48 °C.

La température s'élève au maximum de 0,20 °C entre les fractions correspondant à 20% et à 80%.

Note. — L'heptane normal ainsi défini est identique à celui qui est utilisé comme carburant de référence dans les essais d'indice d'octane pour carburants de moteurs à essence.

4.2 Indicateur au bleu alcalin 6 B

2 g de bleu alcalin 6 B dissous dans 100 ml d'éthanol azéotropique (environ 5% d'eau)*.

Extraire 2 g de bleu alcalin 6 B par de l'éthanol azéotropique dans un appareil Soxhlet, filtrer si nécessaire et diluer à 100 ml par de l'éthanol azéotropique. Ajouter 3 ml de HCl 0,1 mol/l et, après 24 h, effectuer un essai d'acidité pour confirmer que l'indicateur a été sensibilisé, c'est-à-dire qu'il se produit un changement de coloration semblable à celui qui est décrit au paragraphe 10.2 de la présente norme. Si la sensibilisation n'est pas suffisante, ajouter plus de HCl 0,1 mol/l jusqu'à ce que la sensibilisation soit réalisée. Il peut être nécessaire de resensibiliser périodiquement.

4.3 Indicateur à la phénolphtaléine

1 g de phénolphtaléine dans 100 ml d'éthanol azéotropique (environ 5% d'eau).

4.4 Solvant de titrage

Mélanger 3 parties (volume) de toluène (exempt de soufre) et 2 parties (volume) d'éthanol azéotropique.

4.5 Hydroxyde de potassium

Solution alcoolique 0,1 mol/l.

4.6 Air

Prélevé dans une bouteille d'air comprimé, ou air atmosphérique.

4.7 Acide chlorhydrique

Solution aqueuse 0,1 mol/l.

* De l'isopropanol contenant 5% d'eau peut également être utilisé.

3.9 Burette

Volume 10 ml with graduations of 0.01 ml.

3.10 Thermometer

A thermometer conforming to the requirements given in Appendix B.

3.11 Erlenmeyer

Volume 500 ml with ground glass stopper.

4. Reagents

4.1 Normal heptane

Density at 20 °C: 0.6836 g/ml to 0.6839 g/ml.

Refractive index at 20 °C: 1.3876 to 1.3879.

Solidification temperature: max. -90.72 °C.

Distillation: 50% distills between 98.38 °C and 98.48 °C.

A maximum temperature rise of 0.20 °C between 20% and 80% recovery.

Note. — Normal heptane as described above is exactly the same as that used as a reference fuel in testing the octane index of internal combustion engine fuels.

4.2 Alkali blue 6 B indicator

2 g of alkali blue 6 B per 100 ml of azeotropic ethanol (about 5% water)*.

Extract 2 g of alkali blue 6 B with azeotropic ethanol in a Soxhlet apparatus, filter if necessary, and dilute to 100 ml with azeotropic ethanol. Add 3 ml of 0.1 mol/l HCl and after 24 h carry out a check acid value to confirm that the indicator has been sensitized, i.e. a colour change as given in Sub-clause 10.2 of this standard occurs. Should sensitization not be sufficient, then add more 0.1 mol/l HCl until sensitization has occurred. Periodic resensitization may be necessary.

4.3 Phenolphthalein indicator

1 g of phenolphthalein per 100 ml of azeotropic ethanol (about 5% water).

4.4 Titration solvent

Mix 3 parts by volume of toluene (sulphur-free grade) and 2 parts by volume of azeotropic ethanol.

4.5 Potassium hydroxide

0.1 mol/l alcoholic solution.

4.6 Air

Obtained from cylinder or atmosphere.

4.7 Hydrochloric acid

Aqueous 0.1 mol/l solution.

* Alternatively isopropanol containing 5% of water may be used.

4.8 *Chloroforme* (réactif pour analyse)

5. Nettoyage des récipients d'essai

Les tubes à essai et d'absorption sont lavés chimiquement. Une méthode de nettoyage qui s'est avérée satisfaisante consiste à laver successivement avec de l'acétone et de l'eau distillée ou déionisée; égoutter et ensuite immerger pendant au moins 16 h dans de l'acide sulfurique concentré. Egoutter et éliminer complètement les reliquats d'acide, tout d'abord à l'eau du robinet, ensuite à l'eau distillée ou déionisée. Sécher les tubes dans une étuve à 105 °C pendant au moins 3 h. Ensuite laisser refroidir jusqu'à température ambiante dans un dessiccateur où les tubes à essai sont conservés prêts à l'emploi.

6. Catalyseur

Le cuivre métallique utilisé comme catalyseur d'oxydation est constitué par un fil de cuivre électrolytique recuit, dont le diamètre est compris entre 1 mm et 2 mm, d'une longueur telle que la surface développée soit de 28,5 cm². Il est préparé comme suit:

- 6.1 Immédiatement avant usage, polir la longueur voulue de fil de cuivre à l'aide d'une toile abrasive au carbure de silicium de granulométrie 100. Toute trace d'abrasif est éliminée à l'aide de papier filtre n'abandonnant pas de fibres, puis d'un drap sec n'abandonnant pas de fibres.
- 6.2 Enrouler le fil poli en une spirale ayant approximativement 2 cm de diamètre extérieur et une longueur d'environ 5 cm.
- 6.3 Nettoyer la spirale à fond en la trempant dans de l'heptane normal, sécher à l'air et introduire immédiatement dans le récipient d'essai.
- 6.4 Le cuivre préparé ne peut plus être manipulé qu'à l'aide de pinces afin d'éviter toute souillure. Le fil de cuivre ne doit pas être réutilisé.

7. Conditionnement de l'échantillon d'huile

L'huile à examiner est filtrée sur filtre en verre fritté (porosité P 10 suivant la Norme ISO 4793) préalablement sèche (1 h à 105 °C) afin d'éliminer toute trace de sédiment, de fibre et d'eau en excès. Les 25 premiers millilitres du filtrat sont éliminés.

8. Durée de l'essai

La durée de l'essai est de 164 h. Les diélectriques liquides dont la stabilité à l'oxydation est améliorée nécessitent des essais de plus longue durée. Dans de tels cas, la durée de l'essai est augmentée par multiple de 168 h jusqu'à ce que le degré de détérioration devienne significatif.

Lorsque la méthode est utilisée pour déterminer la période d'induction, l'essai est poursuivi jusqu'à ce que l'acidité volatile (AV) excède significativement 0,10 mg KOH/g.

Note. — Pour information seulement, et en se basant sur l'expérience, une durée d'essai de 164 h est suffisante pour évaluer les huiles minérales non inhibées.

Les huiles minérales inhibées nécessitent normalement des essais de plus longue durée; une durée de 500 h s'est avérée appropriée pour de nombreuses huiles commerciales.

9. Mode opératoire

9.1 Préparation de l'essai

Régler le dispositif de chauffage pour que l'huile soit maintenue à la température requise de $120 \pm 0,5$ °C dans tous les tubes d'oxydation.

4.8 *Chloroform* (analytical grade)

5. **Cleaning of test vessels**

The test and absorption tubes shall be chemically cleaned. A method of cleaning which has been found satisfactory is to wash with acetone followed by distilled or deionized water. Drain and then soak in concentrated sulphuric acid for a minimum of 16 h. Drain and complete removal of acid by washing, first with tap water, then with distilled or deionized water. Dry the tubes in an air oven at 105 °C for at least 3 h, and then allow to cool to room temperature in a desiccator in which they are kept ready for use.

6. **Catalyst**

The metallic copper used as oxidation catalyst consists of a wire of soft electrolytic copper, of diameter between 1 mm and 2 mm, of such a length as to give a surface area of 28.5 cm². It is prepared as follows:

- 6.1 Immediately before use, the requisite length of copper wire is cleaned with 100 grade silicon carbide abrasive cloth. All traces of abrasive are removed with a lintless filter paper and then with a dry, lintless cloth.
- 6.2 Roll the wire into a spiral of approximately 2 cm external diameter and 5 cm long.
- 6.3 The spiral is thoroughly cleaned by dipping it into normal heptane, then dried in air and immediately introduced into the test vessel.
- 6.4 To avoid contamination, the prepared copper shall be handled only with tweezers. The copper wire shall not be re-used.

7. **Oil sample conditioning**

Oil to be tested shall be filtered through a previously dried (1 h at 105 °C) fritted glass filter (ISO Standard 4793 grade P 10 porosity) to remove traces of sediment, fibre and excess water. The first 25 ml of filtrate should be discarded.

8. **Test duration**

The test duration is 164 h. Insulating liquids with improved oxidation stability require longer test periods. In such cases the test duration is extended by multiples of 168 h until the degree of deterioration becomes significant.

If the method is used for measuring the induction period, the test shall be continued until the Volatile Acidity Value (VAV) significantly exceeds 0.10 mg KOH/g.

Note. — For general guidance only, based on current experience, a test period of 164 h is sufficient for evaluating uninhibited mineral oil.

Inhibited oils normally require longer test periods and 500 h has been found adequate for many commercial oils.

9. **Procedure**

9.1 *Preparation of the test*

Adjust the heating bath to maintain the oil in all oxidation tubes at the required temperature of 120 ± 0.5 °C.

Peser $25 \pm 0,1$ g d'huile dans le tube d'oxydation et insérer l'enroulement de catalyseur préparé préalablement comme décrit à l'article 6. Enfoncer la tête de Drechsel et placer le tube dans le dispositif de chauffage. Utiliser si nécessaire un joint torique en caoutchouc pour obstruer le passage existant entre le tube et le couvercle isolé thermiquement.

Verser dans le tube d'absorption 25 ml d'eau distillée. Ajouter quelques gouttes de la solution d'indicateur à la phénolphthaléine. Enfoncer la tête de Drechsel et connecter au tube d'oxydation. Ajuster le débit d'air à $0,15 \pm 0,015$ l/h mesuré avec le débitmètre à bulles de savon connecté à la sortie du tube d'absorption (voir figure 5, page 26).

9.2 Oxydation

9.2.1 Oxyder l'huile en maintenant la température à $120 \pm 0,5$ °C et le débit d'air à $0,15 \pm 0,015$ l/h.

9.2.2 Vérifier quotidiennement le débit d'air et la température.

9.2.3 S'il est prescrit de mesurer la période d'induction, déterminer l'acidité volatile en titrant l'eau dans le tube d'absorption (voir paragraphe 10.3) à intervalle régulier.

En fonction de la vitesse d'oxydation de l'échantillon examiné, des intervalles de 24 h ou 48 h (72 h pour les week-ends) sont suffisants.

10. Déterminations sur l'huile oxydée

10.1 Dépôt

Le recueil du dépôt est effectué en suivant rigoureusement la technique décrite ci-après:

La prise initiale de 25 g d'huile vieillie artificiellement est versée, après 1 h de refroidissement dans l'obscurité, dans un Erlenmeyer de 500 ml à bouchon rodé.

On utilise par fractions successives, 300 ml d'heptane normal pour recueillir par rinçage l'huile adhérent à l'éprouvette, à la spirale de cuivre et au tube d'arrivée de l'air; la totalité de cet heptane est ajoutée à l'huile contenue dans l'Erlenmeyer.

On laisse ensuite reposer le mélange dans l'obscurité pendant 16 h à 24 h, à la température de 20 ± 5 °C, avant de le filtrer sur filtre en verre préalablement séché jusqu'à masse constante.

Au début de toute opération de filtration, opérer avec une dépression faible pour éviter la traversée du dépôt. Repasser les filtrats troubles.

Toute trace d'huile adhérente est éliminée par des lavages répétés du dépôt à l'heptane normal. Le volume total d'heptane normal utilisé pour le lavage du dépôt est fixé à 150 ml. Le filtre contenant le dépôt est séché à 150 °C jusqu'à masse constante.

Le dépôt adhérent au catalyseur, au tube d'essai et au tube d'amenée de l'air est transféré par dissolution dans de petites portions de chloroforme — au total 30 ml — dans un creuset de porcelaine taré. On sèche à 105 °C après évaporation du chloroforme jusqu'à masse constante et on ajoute la masse du résidu à celle du dépôt obtenu par précipitation par l'heptane normal.

Le dépôt total est exprimé en pourcentage de la masse initiale de l'huile.

Il importe de vérifier l'acidité de l'heptane normal de récupération provenant d'essais antérieurs, qui serait éventuellement utilisé. Un produit qui ne serait pas neutre doit être purifié avant usage.

10.2 Acidité soluble (AS)

La solution heptanique séparée par filtration du dépôt est recueillie dans un ballon jaugé de 500 ml et portée à volume avec de l'heptane normal. L'indice de neutralisation est déterminé en triple sur des prises de 100 ml de la solution heptanique de l'huile.

Weigh 25 ± 0.1 g of oil into the oxidation tube and insert the catalyst coil previously prepared as described in Clause 6. Insert the Drechsel head and place the tube into the heater using a rubber O-ring if necessary to close the gap between the tube and the thermal insulated tap.

Pour into the absorption tube 25 ml of distilled water. Add a few drops of phenolphthalein indicator solution. Insert the Drechsel head and connect to the oxidation tube. Adjust the air flow to deliver 0.15 ± 0.015 l/h measured by means of the soapmeter connected to the outlet end of the absorption tube (see Figure 5, page 26).

9.2 Oxidation

9.2.1 Oxidize the oil while maintaining its temperature at $120 \pm 0.5^\circ\text{C}$ and an air flow rate of 0.15 ± 0.015 l/h.

9.2.2 Check air flow and temperature daily.

9.2.3 If the induction period is required, determine the volatile acidity by titrating the water in the absorption tube (see Sub-clause 10.3) at suitable time intervals.

Depending upon the oxidation rate of the sample being tested, 24 h or 48 h intervals (72 h at weekends) are satisfactory.

10. Determinations on the oxidized oil

10.1 Sludge formation

The sludge shall be precipitated by adhering strictly to the procedure described below:

The sample of 25 g of artificially aged oil is cooled in the dark for 1 h, and is then poured into an Erlenmeyer flask of 500 ml capacity, fitted with a ground glass stopper.

Use 300 ml normal heptane in successive fractions to rinse out the oil adhering to the test tube, copper spiral and air lead-in tube and add the washings to the oil in the flask.

The mixture is then allowed to stand in the dark for 16 h to 24 h, at a temperature of $20 \pm 5^\circ\text{C}$, before filtering through a filter crucible previously dried to constant mass.

At the start of filtering only a small pressure drop should be used, to prevent the sludge passing through the filter. Cloudy filtrates should be passed through a second time.

All traces of oil shall be removed by repeated washing of the sludge with normal heptane. The total volume of the normal heptane used for the washing of the sludge shall be 150 ml. The filter containing the sludge is dried at 150°C to constant mass.

Sludge adhering to the catalyst, to the test-tube, and to the air lead-in tube is transferred, by dissolving it in small quantities of chloroform (a total of 30 ml), to a tared porcelain vessel. It is then dried at 105°C , after the evaporation of the chloroform, to constant mass. The mass of the residue is added to that of the sludge obtained by precipitation with normal heptane.

The total sludge is expressed as a percentage of the initial weight of the oil.

If normal heptane recovered from previous tests is used, it is important that its acidity be checked before re-use. A product which is not neutral shall be purified before use.

10.2 Soluble acidity (SA)

The heptane solution obtained after filtering off the sludge is collected in a 500 ml measuring flask and made up to mark with normal heptane. Three determinations of the neutralization value are made on 100 ml samples of the heptane oil solution.

Juste avant l'emploi, on prépare le solvant de titrage de la façon suivante: 1 ml à 3 ml de la solution de bleu alcalin sont ajoutés à 100 ml du solvant de titrage.

Ce mélange est neutralisé par la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium 0,1 mol/l jusqu'à coloration rouge comparable à celle d'une solution à 10% de nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Cette coloration persistera pendant au moins 15 s.

Le solvant neutralisé est ajouté, en agitant, à 100 ml de la solution heptanique. La solution est ensuite titrée à l'aide de la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium 0,1 mol/l à une température ne dépassant pas 25 °C.

L'acidité soluble, exprimée en milligrammes de KOH par gramme d'huile, est calculée d'après la formule:

$$\text{AS} = \frac{n \times 56,1 (V_2 - V_1)}{5}$$

dans laquelle:

- n = molarité de la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium
- V_2 = nombre de millilitres de la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium nécessaire pour neutraliser la solution d'huile dans l'heptane normal
- V_1 = nombre de millilitres de la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium nécessaire pour neutraliser 100 ml d'heptane normal auxquels ont été ajoutés 100 ml du solvant de titration.

10.3 Acidité volatile (AV)

Pour les titrages, procéder comme suit:

- déconnecter le tube d'absorption;
- titrer l'acidité volatile à l'aide de la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium 0,1 mol/l en utilisant quelques gouttes de la solution indicatrice de phénolphthaléine;
- reconnecter le tube d'absorption contenant l'eau titrée;
- l'acidité volatile, exprimée en milligrammes de KOH par gramme d'huile, est calculée d'après la formule:

$$\text{AV} = \frac{n \times 56,1 \times V}{25}$$

dans laquelle:

- n = molarité de la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium
- V = nombre de millilitres de la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium utilisé pour la titration

L'acidité volatile totale est égale à la somme des acidités volatiles partielles.

10.4 Autres déterminations (facultatif)

10.4.1 Facteur de dissipation diélectrique et résistivité

Le facteur de dissipation diélectrique ou la résistivité sont déterminés, sur des échantillons oxydés séparément, au moyen des méthodes décrites dans la Publication 247 de la CEI: Mesure de la permittivité relative, du facteur de dissipation diélectrique et de la résistivité (en courant continu) des liquides isolants. Avant les mesures, l'échantillon d'huile est préparé comme suit:

Dès que l'échantillon est refroidi, le filtrer sur une plaque en verre fritté de porosité P 10 suivant la Norme ISO 4793, ensuite déterminer le facteur de dissipation diélectrique ou la résistivité à 90 °C.

10.4.2 Période d'induction (PI)

Porter sur un graphique les différentes valeurs de l'acidité volatile en fonction du temps; la période d'induction est donnée par le temps correspondant à une acidité volatile de 0,10 mg KOH/g.

Immediately before use, the titrating solution is prepared as follows: 1 ml to 3 ml of the alkali blue solution are added to 100 ml of the titration solvent.

The mixture is neutralized by 0.1 mol/l alcoholic potassium hydroxide to give a red colour comparable to that of a 10% solution of cobalt nitrate $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. This colour shall persist for at least 15 s.

This neutralized titration solvent is added, while stirring, to 100 ml of the heptane solution and the mixture is then titrated with 0.1 mol/l alcoholic potassium hydroxide at a temperature not exceeding 25 °C.

Calculate the soluble activity, in milligrammes of potassium hydroxide per gramme of oil, as follows:

$$\text{SA} = \frac{n \times 56.1 (V_2 - V_1)}{5}$$

where:

n = molarity of the alcoholic potassium hydroxide solution

V_2 = the number of millilitres of alcoholic potassium hydroxide solution necessary to neutralize the normal heptane oil solution

V_1 = the number of millilitres of alcoholic potassium hydroxide solution necessary to neutralize 100 ml of normal heptane to which have been added 100 ml of the titration solvent.

10.3 Volatile acidity (VA)

For titrations, operate as follows:

- disconnect the absorption tube;
- titrate the volatile acidity with 0.1 mol/l alcoholic potassium hydroxide solution using a few drops of the solution of phenolphthalein as indicator;
- reconnect the absorption tube containing the titrated water;
- calculate the volatile acidity, in milligrammes of potassium hydroxide per gramme of oil, as follows:

$$\text{VA} = \frac{n \times 56.1 \times V}{25}$$

where:

n = molarity of the alcoholic potassium hydroxide solution

V = the number of millilitres of the alcoholic potassium hydroxide solution used in the titration

The total volatile acidity (VA) is the sum of the individual volatile acidities.

10.4 Other determinations (optional)

10.4.1 Dielectric dissipation factor and resistivity

Determine on separately oxidized samples of oil using the method described in IEC Publication 247: Measurement of Relative Permittivity, Dielectric Dissipation Factor and D.C. Resistivity of Insulating Liquids. The oil sample shall be conditioned before measurement as follows:

Filter as soon as cold through a fritted glass disk of ISO Standard 4793 grade P 10 porosity and determine dissipation factor or resistivity at 90 °C.

10.4.2 Induction period (IP)

Plot volatile acidity against time and determine the induction period by reading off the time corresponding to 0.10 mg KOH/g volatile acidity.

11. Rapport

11.1 Durée de l'essai

11.2 Acidité totale (AT)

$$AT = AV + AS$$

Exprimer l'acidité totale à 0,01 mg KOH/g près.

11.3 Dépôt

Exprimer le dépôt à 0,01% près.

11.4 Facteur de dissipation diélectrique (facultatif)

Exprimer le facteur de dissipation diélectrique à 0,001 près.

11.5 Résistivité (facultatif)

Exprimer la résistivité au gigaohmmètre près.

11.6 Période d'induction (facultatif)

Exprimer la période d'induction à l'heure près.

12. Fidélité

Les valeurs de la fidélité, données ci-dessous, ont été obtenues pour des huiles non inhibées et pour une durée d'essai de 164 h (voir note 1).

12.1 Répétabilité (r) (limite de confiance à 95%)

Deux résultats successifs obtenus par le même opérateur devront être considérés comme suspects si la différence, exprimée en pourcentage de la moyenne de ceux-ci, est supérieure aux valeurs figurant au tableau ci-dessous.

12.2 Reproductibilité (R) (limite de confiance à 95%)

Les résultats obtenus par deux laboratoires (voir note 2) devront être considérés comme suspects si la différence, exprimée en pourcentage de la moyenne de ceux-ci, est supérieure aux valeurs figurant au tableau ci-dessous.

	r	R
Acidité totale	16	52
Dépôt	24	87

Notes 1. — La précision n'a pas été déterminée pour des huiles inhibées. Cependant la répétabilité et la reproductibilité dépendent de la précision de la période d'induction et de la pente de la courbe de la vitesse d'oxydation. Une courbe à faible pente fournira une précision comparable à celle qui est obtenue pour une huile non inhibée. Une courbe à forte pente peut conduire à une mauvaise précision si le claquage de l'huile se produit au voisinage de la fin de l'essai. La courbe définissant la vitesse d'oxydation s'obtient en portant sur un graphique les différentes valeurs de l'acidité volatile en fonction du temps, de la même manière que pour la période d'induction.

2. — Le résultat d'un laboratoire est constitué par la moyenne de deux résultats obtenus conformément au paragraphe 12.1 (Répétabilité).

11. Report

11.1 Test duration

11.2 Total acidity (TA)

$$TA = VA + SA$$

Report to the nearest 0.01 mg KOH/g.

11.3 Sludge

Report to the nearest 0.01%.

11.4 Dielectric dissipation factor (optional)

Report to the nearest 0.001.

11.5 Resistivity (optional)

Report to the nearest gigaohmmetre.

11.6 Induction period (optional)

Report to the nearest hour.

12. Precision

The following precision values were obtained on uninhibited oils (see Note 1) in a 164 h test.

12.1 Repeatability (r) (95% confidence)

Duplicate results obtained at the same time by the same operator should be considered suspect if their difference, when expressed as a percentage of their mean, is more than the amount given in the following table.

12.2 Reproducibility (R) (95% confidence)

The results (see Note 2) submitted by each of two laboratories should be considered suspect if their difference, when expressed as a percentage of their mean, is more than the amount given in the table below.

	r	R
Total acidity	16	52
Sludge	24	87

Notes 1. — The precision has not been established for inhibited oils. However, both repeatability and reproducibility are dependent upon the precision of the induction period and the slope of the oxidation time curve. A flat curve will give a precision comparable to that of the uninhibited oils.

A steep slope may give poor precision if the break point of the oil occurs near the termination of the test. The oxidation-time curve can be obtained by plotting the volatile acidity against time, as for the induction period.

2. — A result from one laboratory is the mean of the two results obtained to show compliance with Sub-clause 12.1 (Repeatability).

ANNEXE A

DÉTERMINATION DU DIAMÈTRE MAXIMAL DES PORES D'UN FILTRE EN VERRE

La détermination du diamètre maximal des pores fournit une indication valable du pouvoir de rétention du filtre, soit le diamètre maximal d'une particule sphérique pouvant le traverser.

Le diamètre maximal des pores est déterminé en mesurant la pression d'air nécessaire pour faire passer la première bulle d'air au travers du filtre mouillé par le liquide à essayer.

On utilise la relation :

$$D = \frac{400\gamma}{P}$$

dans laquelle :

D = diamètre du pore, en micromètres

γ = tension superficielle du liquide d'essai, en newtons/mètre

P = pression observée, en pascals

Pour vérifier un filtre présentant un diamètre maximal des pores de 4 μm à 10 μm , on utilisera, comme liquide d'essai, soit de l'eau, soit du tétrachlorure de carbone.

Le filtre lavé est complètement plongé dans le liquide d'essai dont une couche de plusieurs millimètres d'épaisseur restera sur la surface supérieure du filtre fixé sur l'appareil (figure 6, page 27).

On applique sur le filtre une pression régulièrement croissante jusqu'à ce qu'une ou deux bulles d'air apparaissent dans le liquide au-dessus du filtre. La lecture du manomètre permet de calculer le diamètre maximal des pores. Ce manomètre peut être calibré directement en diamètres de pores.

Pour un filtre dont le diamètre maximal des pores est compris entre 4 μm et 10 μm , la lecture du manomètre, en pascals, sera de 72 kPa à 29 kPa pour l'eau et de 26 kPa à 10,5 kPa pour le tétrachlorure de carbone.

APPENDIX A

DETERMINATION OF MAXIMUM DIAMETER OF THE PORES OF A GLASS FILTER

The determination of the maximum diameter of the pores provides an indication of the retaining capacity of the filter, that is the maximum diameter of a spherical particle that can pass through it.

The maximum diameter of the pores is determined by measuring the air pressure necessary to cause the first air bubble to pass through the filter moistened by the liquid to be tested.

The following relationship is used:

$$D = \frac{400\gamma}{P}$$

where:

D = diameter, in micrometres, of the pore

γ = surface tension of the test liquid, in newtons/metre

P = observed pressure, in pascals

In order to check a filter having a maximum pore diameter of 4 μm to 10 μm , either water or carbon tetrachloride is used as a test liquid.

The washed filter is completely immersed in the test liquid of which a film of several millimetres thickness will remain on the upper surface of the filter attached to the apparatus (Figure 6, page 27).

A uniformly increasing pressure is applied to the filter until one or two bubbles of air appear in the liquid above the filter. The manometer reading enables the maximum diameter of the pores to be calculated. This manometer can be directly calibrated in pore diameters.

For a filter whose maximum pore diameter is between 4 μm and 10 μm , the manometer reading in pascals will be 72 kPa to 29 kPa for water and 26 kPa to 10.5 kPa for carbon tetrachloride.

ANNEXE B

SPÉCIFICATION POUR LE THERMOMÈTRE

Echelle	98 °C à 152 °C
Ligne d'immersion, depuis le bas	100 mm
Graduations:	
Subdivisions	0,2 °C
Longs traits, tous les	1 °C
Indication chiffrée, tous les	2 °C
Erreur d'échelle, maximum	0,3 °C
Chambre d'expansion permettant le chauffage jusqu'à	180 °C
Longueur totale	395 ± 5 mm
Diamètre de la tige	6,0 mm à 8,0 mm
Longueur du bulbe	15 mm à 20 mm
Diamètre du bulbe	non supérieur à celui de la tige
Distance du bas du bulbe à 98 °C	125 mm à 145 mm
Distance de la chambre de contraction au sommet, maximum	35 mm