

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE
NORME DE LA CEI

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION
IEC STANDARD

Publication 814
Première édition — First edition
1985

**Dosage de l'eau dans les diélectriques liquides par
titration coulométrique de Karl Fischer automatique**

**Determination of water in insulating liquids by
automatic coulometric Karl Fischer titration**



© 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 C E I 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 C E I et en consultant les documents ci-dessous:

- **Bulletin de la C E I**
- **Annuaire de la C E I**
- **Catalogue des publications de la C E I**

Publié annuellement

Terminologie

En ce qui concerne la terminologie générale, le lecteur se reportera à la Publication 50 de la C E I: 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 C E I, le lecteur consultera:

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

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

Publications de la C E I 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 C E I préparées par le Comité d'Etudes qui a établi la présente publication.

Revision of this publication

The technical content of I E C publications is kept under constant review by the I E C, 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 I E C National Committees and from the following I E C sources:

- **I E C Bulletin**
- **I E C Yearbook**
- **Catalogue of I E C Publications**

Published yearly

Terminology

For general terminology, readers are referred to I E C 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 I E C for general use, readers are referred to:

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

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

I E C publications prepared by the same Technical Committee

The attention of readers is drawn to the inside of the back cover, which lists I E C 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 814

Première édition — First edition

1985

**Dosage de l'eau dans les diélectriques liquides par
titration coulométrique de Karl Fischer automatique**

**Determination of water in insulating liquids by
automatic coulometric Karl Fischer titration**



© 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. Réactions chimiques	6
3. Appareillage	6
4. Réactifs et produits auxiliaires	10
5. Préparation de l'appareillage	10
6. Méthode d'échantillonnage	12
7. Procédure	12
8. Calcul des résultats	14
9. Rapport	14
10. Fidélité	14
ANNEXE A — Préparation des réactifs	16
FIGURES	22

CONTENTS

	Page
FOREWORD	5
PREFACE	5
Clause	
1. Scope	7
2. Chemistry	7
3. Apparatus	7
4. Reagents and auxiliary materials	11
5. Preparation of the apparatus	11
6. Sampling methods	13
7. Procedure	13
8. Calculation of the results	15
9. Report	15
10. Precision	15
APPENDIX A — Preparation of reagents	17
FIGURES	22

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

**DOSAGE DE L'EAU DANS LES DIÉLECTRIQUES LIQUIDES
PAR TITRATION COULOMÉTRIQUE DE KARL FISCHER
AUTOMATIQUE**

PRÉAMBULE

- 1) Les décisions ou accords officiels de la C E I 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 C E I exprime le vœu que tous les Comités nationaux adoptent dans leurs règles nationales le texte de la recommandation de la C E I, dans la mesure où les conditions nationales le permettent. Toute divergence entre la recommandation de la C E I 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 C E I: Fluides pour applications électrotechniques.

Le texte de cette norme est issu des documents suivants:

Règle des Six Mois	Rapport de vote
10A(BC)55	10A(BC)59

Pour de plus amples renseignements, consulter le rapport de vote mentionné dans le tableau ci-dessus.

Les publications suivantes de la C E I sont citées dans la présente norme:

- Publications n° 475 (1974): Méthode d'échantillonnage des diélectriques liquides.
567 (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.
733 (1982): Dosage de l'eau dans les huiles isolantes, dans les papiers et cartons imprégnés d'huile.

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

**DETERMINATION OF WATER IN INSULATING LIQUIDS
BY AUTOMATIC COULOMETRIC KARL FISCHER
TITRATION**

FOREWORD

- 1) The formal decisions or agreements of the I E C 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 I E C expresses the wish that all National Committees should adopt the text of the I E C recommendation for their national rules in so far as national conditions will permit. Any divergence between the I E C 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 I E C Technical Committee No. 10: Fluids for Electrotechnical Applications.

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

Six Months' Rule	Report on Voting
10A(CO)55	10A(CO)59

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

The following I E C publications are quoted in this standard:

- Publications Nos. 475 (1974): Method of Sampling Liquid Dielectrics.
567 (1977): Guide for the Sampling of Gases and of Oil from Oil-filled Electrical Equipment and for the Analysis of Free and Dissolved Gases.
733 (1982): Determination of Water in Insulating Oils, and in Oil-impregnated Paper and Pressboard.

DOSAGE DE L'EAU DANS LES DIÉLECTRIQUES LIQUIDES PAR TITRATION COULOMÉTRIQUE DE KARL FISCHER AUTOMATIQUE

1. Domaine d'application

La présente norme décrit une méthode de dosage de l'eau par titration coulométrique de Karl Fischer automatique dans les diélectriques liquides neufs et usagés. La méthode s'applique aux teneurs en eau de 2 mg/kg à 100 mg/kg. Les valeurs de la fidélité citée à l'article 10 s'appliquent uniquement aux huiles neuves dont la viscosité est inférieure à 20 mm²/s à 40 °C (voir note).

L'annexe A contient deux méthodes appropriées de préparation des réactifs qui peuvent être utiles dans les pays où il est difficile d'acheter des réactifs prêts à l'emploi.

Il s'agit d'une méthode complémentaire à celle qui est décrite dans la Publication 733 de la C E I: Dosage de l'eau dans les huiles isolantes, dans les papiers et cartons imprégnés d'huile. En cas de litige, cette dernière servira de méthode de référence pour l'arbitrage.

Note. — Pour les huiles usagées, la précision de la méthode peut être affectée par la présence de produits contaminants ou de produits de dégradation.

2. Réactions chimiques

Les réactions chimiques qui ont lieu au cours d'une titration de Karl Fischer sont complexes, mais il s'agit essentiellement de réactions de l'eau avec l'iode et le dioxyde de soufre. Elles peuvent s'écrire de la manière suivante:



Dans la titration coulométrique de Karl Fischer, l'échantillon est mélangé à une solution d'un ion iodure et de dioxyde de soufre dans un mélange pyridine-méthanol. L'iode est produit électrolytiquement et réagit avec l'eau suivant les réactions (1) et (2).

Suivant la loi de Faraday, la quantité d'iode produite est proportionnelle à la quantité d'électricité consommée dans la réaction suivante:



Comme il est montré dans la réaction (1), une mole d'iode réagit stœchiométriquement avec une mole d'eau, de sorte que 1 mg d'eau correspond à 10,72 C. Se fondant sur ce principe, il est possible de calculer la quantité d'eau directement à partir de la quantité d'électricité (nombre de coulombs) consommée par l'électrolyse.

3. Appareillage

Les circuits électroniques de ce type d'appareillage sont brevetés. Cependant, la description suivante reprend les principes généraux et s'applique à la majorité des appareils actuellement sur le marché*.

* De plus amples informations sur le fonctionnement de ces appareils peuvent être obtenus dans les articles suivants:

— Meyer et col., «Analytical Chemistry» 1959, Vol. 31, p. 215-219.

— Swensen et col., «Analytical Chemistry» 1963, Vol. 35, p. 863-867.

— Bizot, «Bulletin de la Société chimique de France» 1967, n° 1, p. 151-157.

DETERMINATION OF WATER IN INSULATING LIQUIDS BY AUTOMATIC COULOMETRIC KARL FISCHER TITRATION

1. Scope

This standard describes a method for the determination of water in unused or used insulating liquids with coulometrically generated Karl Fischer reagent. The method is applicable to water concentrations of 2 mg/kg to 100 mg/kg. The precision data given in Clause 10 apply only to new oils with viscosity less than 20 mm²/s at 40 °C (see note).

Appendix A contains two suitable methods for preparing the reagents which may be useful in countries where it is difficult to buy prepared reagents.

This method should be supplementary to the classical Karl Fischer titration as described in I E C Publication 733: Determination of Water in Insulating Oils, and in Oil-impregnated Paper and Pressboard, and in case of dispute this latter method shall be used as a reference for arbitration.

Note. — For liquids in service, the accuracy of the method may be affected by the presence of contaminants and degradation products.

2. Chemistry

The reactions occurring in a Karl Fischer titration are known to be complex but are essentially of water with iodine and sulphur dioxide and may be expressed as follows:



In coulometric Karl Fischer titration the sample is mixed with a pyridine-methanol solution of iodide ion and sulphur dioxide. Iodine is generated electrolytically and reacts with water as shown in reactions (1) and (2).

Iodine is generated in proportion to the quantity of electricity according to Faraday's law as shown by the following reaction.



One mole of iodine reacts with one mole of water stoichiometrically as shown in reaction (1) so that 1 mg of water is equivalent to 10.72 C. Based on this principle it is possible to determine the amount of water directly from the quantity of electricity (number of coulombs) required for the electrolysis.

3. Apparatus

This kind of apparatus uses patented circuitry, however the following description is of a general nature and applies to the majority of commercially existing apparatus*.

* More information on the working of this kind of titrator can be obtained in the following papers:

- Meyer et al. "Analytical Chemistry" 1959, Vol. 31, pp. 215-219.
- Swensen et al. "Analytical Chemistry" 1963, Vol. 35, pp. 863-867.
- Bizot, "Bulletin de la Société chimique de France" 1967, n° 1, pp. 151-157.

3.1 Description de l'appareillage

Le schéma d'ensemble est représenté à la figure 1, page 22, et comprend les composants suivants:

3.1.1 Ensemble de titrage

La figure 2, page 23, représente un ensemble de titrage approprié, composé de:

- Un vase à réaction en verre (a), à bride, possédant un orifice d'injection (b) et un robinet de vidange (c).
- Un couvercle en polytétrafluoréthylène (d), à bride s'adaptant au récipient. Il possède trois ouvertures permettant d'y adapter les électrodes et le tube dessiccateur.
- Un ensemble générateur (cellule d'électrolyse combinée) (e) comprenant un tube en verre fermé à son extrémité inférieure par un diaphragme et muni, de part et d'autre de ce dernier, d'une paire d'électrodes en platine.
Note. — Le diaphragme peut être une membrane échangeuse d'ions, un disque en verre fritté, un filtre en céramique ou tout autre système empêchant la diffusion de deux solutions tout en permettant le passage du courant pour l'électrolyse.
- Une paire d'électrodes de mesure du potentiel, en platine (f).
- Un barreau agitateur recouvert de polytétrafluoréthylène (g).
- Des tubes dessiccateurs (h) pour protéger le vase à réaction ainsi que l'ensemble générateur de l'humidité atmosphérique.
- Des septums en caoutchouc siliconé pour fermer l'orifice d'injection (les septums doivent être remplacés, dès que nécessaire, pour éviter les entrées d'air qui peuvent être détectées par une dérive de l'appareil).

3.1.2 Circuit de détection

Une tension continue stabilisée ou un courant alternatif stabilisé est appliqué aux électrodes de détection (paire d'électrodes de mesure en platine) de sorte qu'un changement de polarisation du courant ou de la tension indique le point final du titrage.

3.1.3 Circuit de stabilisation du courant

Ce circuit permet de contrôler l'électrolyse en fonction du signal fourni par le circuit de détection.

3.1.4 Alimentation en tension continue pour l'électrolyse

3.1.5 Affichage du point final

Il permet de signaler la fin de la mesure.

3.1.6 Intégrateur de courant

A partir de la quantité d'électricité consommée par la cellule d'électrolyse au cours de la titration, l'intégrateur de courant calcule la quantité d'eau titrée et affiche la valeur en microgrammes d'eau.

3.1.7 Agitateur électromagnétique

Un agitateur électromagnétique capable de maintenir une vitesse constante dans la gamme des 300 tr/min à 600 tr/min (un agitateur électromagnétique entraîné par un moteur synchrone est particulièrement indiqué).

3.1 Description of the apparatus

The block diagram is illustrated in Figure 1, page 22, and includes the following components:

3.1.1 Titration vessel assembly

A suitable titration vessel assembly is shown in Figure 2, page 23, and consists of:

- Flanged glass reaction vessel (a), with sample injection plug (b) and drain cock (c).
- Polytetrafluoroethylene lid (d), flanged to match the titration vessel, with three holes to receive the electrodes and drying tube.
- Generator assembly (combined electrolysis cell) (e) consisting of a glass tube closed at its lower end by a diaphragm and equipped with platinum electrodes on each side of the diaphragm.
Note. — The diaphragm may consist of ion exchange membrane, fritted disk, ceramic filter or other system to prevent diffusion of both solutions while allowing enough current for electrolysis.
- Dual platinum electrodes for potential measurement (f).
- Polytetrafluoroethylene coated stirring bar (g).
- Drying tubes (h) to protect the titration vessel and the generator assembly from atmospheric moisture.
- Silicone rubber septa to seal the injection plug (septa should be replaced as required to prevent air leakage as indicated by instrument drift).

3.1.2 Detection circuit

D.C. constant voltage or a.c. constant current is supplied to the detector electrodes (dual platinum measuring electrodes) so that the end point may be detected from the change of the polarized current or voltage.

3.1.3 Current regulator circuit

This circuit controls the electrolysis according to the signal from the detector circuit.

3.1.4 D.C. power supply for the electrolysis

3.1.5 End-point display

It displays the end of the measurement.

3.1.6 Current integrator

It displays the quantity of water in microgrammes of water which has been titrated, calculated from the quantity of electricity consumed by the electrolysis cell during the titration.

3.1.7 Electromagnetic stirrer

An electromagnetic stirrer, capable of maintaining a constant speed within the range 300 rev/min to 600 rev/min (electromagnetic stirrer driven by a synchronous motor is particularly suitable).

3.2 Principe de fonctionnement

L'ensemble de titrage est constitué par une cellule d'électrolyse à deux compartiments séparés par un diaphragme poreux. Le compartiment anodique contient le mélange réactif-solvant-échantillon, le compartiment cathodique (ensemble générateur) contient un réactif anhydre. De part et d'autre du diaphragme poreux se trouvent les électrodes d'électrolyse.

L'iode généré par l'électrolyse, comme montré dans la réaction (3), réagit avec l'eau suivant les réactions de Karl Fischer (1) et (2). Le point final de la réaction est décelé par une paire d'électrodes en platine plongées dans la solution anodique. A la fin du titrage, l'excès de réactif de Karl Fischer dépolarise la cathode de la paire d'électrodes en platine, ce qui provoque une augmentation du courant qui allume l'affichage du point de fin de mesure et arrête l'intégrateur de courant.

L'intégrateur de courant intègre la quantité de courant consommée pendant l'électrolyse. D'après la loi de Faraday, il calcule la teneur en eau et finalement l'affiche en microgrammes d'eau.

4. Réactifs et produits auxiliaires

4.1 Réactifs

Des réactifs prêts à l'emploi sont disponibles dans le commerce. Néanmoins, il faut s'assurer que le réactif convient au type particulier d'appareil utilisé.

Si nécessaire, et suivant les circonstances locales, des réactifs appropriés peuvent être préparés suivant l'une ou l'autre des méthodes décrites à l'annexe A.

Note. — Les réactifs habituels contiennent de la pyridine. Il est maintenant possible d'utiliser des réactifs exempts de pyridine, mais il faut noter que les valeurs de la fidélité, citées à l'article 10, ne sont pas applicables dans ce cas.

4.1.1 Solution anodique (solution de titrage se trouvant dans le vase à réaction).

4.1.2 Solution cathodique (solution se trouvant dans l'ensemble générateur).

4.2 Solution de neutralisation: méthanol contenant approximativement 20 mg H₂O/cm³.

4.3 Desséchant, par exemple perchlorate de magnésium anhydre.

4.4 Graisse lubrifiante à base de polytétrafluoréthylène ou d'hydrocarbures fluorés.

4.5 Seringues en verre, de capacité de 20 cm³, 10 cm³ et 5 cm³, munies d'aiguilles d'au moins 120 mm pour introduire les échantillons dans le vase à réaction.

AVERTISSEMENT! Certains réactifs sont nuisibles pour la santé et doivent être manipulés avec prudence.

5. Préparation de l'appareillage

5.1 Nettoyer et sécher dans une étuve bien ventilée à 115 ± 5 °C le vase à réaction, la paire d'électrodes en platine, l'ensemble générateur, le barreau agitateur et les seringues.

5.2 Fixer l'ensemble générateur, la paire d'électrodes en platine et le tube dessiccateur dans le couvercle en polytétrafluoréthylène (voir figure 2, page 23).

3.2 Principle of operation

The titration vessel has the configuration of an electrolysis cell with two compartments connected by a porous diaphragm. The anodic compartment contains the mixture of reagent-solvent and sample (anodic solution), the cathodic compartment (generator assembly) contains anhydrous reagent (cathodic solution). On both sides of the porous diaphragm are located the electrolysis electrodes.

Iodine generated by the electrolysis, as shown in reaction (3), reacts with the water according to the Karl Fischer reactions (1) and (2). The end point of the reaction is detected by a pair of platinum electrodes immersed in the anodic solution. At the end of the titration, excess Karl Fischer reagent depolarizes the cathode of the dual platinum electrodes giving an increase in current which is used to activate the end-point display and to stop the current integrator.

The current integrator integrates the current consumed during the electrolysis, calculates the water content according to Faraday's law and finally displays it in microgrammes of water.

4. Reagents and auxiliary materials

4.1 Reagents

Prepared reagents are commercially available, nevertheless, care is needed that the reagent is suitable for the particular type of instrument used.

If necessary, due to local circumstances, suitable reagents can be prepared according to either one of the two methods described in Appendix A.

Note. — Conventional reagents are pyridine based. It is now possible to use pyridine-free reagents but it should be noted that the figures of precision given in Clause 10 do not apply.

4.1.1 Anodic solution (titration solution put in the titration vessel).

4.1.2 Cathodic solution (solution put in the generator assembly).

4.2 Neutralizing solution: methanol containing approximately 20 mg $\text{H}_2\text{O}/\text{cm}^3$.

4.3 Desiccant, for example anhydrous magnesium perchlorate.

4.4 Lubricating grease, polytetrafluoroethylene filled petroleum or fluorinated hydrocarbon types.

4.5 Glass syringes of 20 cm^3 , 10 cm^3 and 5 cm^3 capacity with a needle length of at least 120 mm for introduction of samples into the glass reaction vessel.

WARNING! Certain reagents used may be detrimental to health and must be handled with proper care.

5. Preparation of the apparatus

5.1 Clean and dry in a well-ventilated oven at $115 \pm 5^\circ\text{C}$ the titration vessel, the dual platinum electrodes, the generator assembly, the stirrer bar and the syringes.

5.2 Install the generator assembly, the dual platinum electrodes and the desiccator tube in the polytetrafluoroethylene lid (see Figure 2, page 23).

- 5.3 Graisser légèrement la bride rodée du vase à réaction. Introduire le barreau agitateur dans le vase à réaction et ensuite fixer le couvercle. Placer le vase à réaction sur l'agitateur magnétique et établir les connexions électriques (voir figure 1, page 22).
- 5.4 Préparer la solution anodique, comme indiqué, et l'introduire dans le vase à réaction.
- 5.5 Ajouter environ 6 cm³ de la solution cathodique dans l'ensemble générateur. Le niveau de la solution cathodique devra être inférieur au niveau de la solution anodique pour éviter toute contamination par rétrodiffusion.
- 5.6 Enclencher l'agitateur électromagnétique ainsi que les différents appareils électroniques.
- 5.7 Si la solution anodique n'est pas épuisée, fixer une aiguille hypodermique de 120 mm à une seringue de 20 cm³. Prélever une dose (de 5 cm³ à 20 cm³) de la solution de neutralisation et l'injecter dans le vase à réaction jusqu'à épuisement de la solution anodique.
- 5.8 Enclencher l'électrolyse afin de consommer l'excès d'eau présent.
- 5.9 Laisser le système se stabiliser pendant 1 heure.

Le système est alors prêt à fonctionner.

Note. — Certains instruments possèdent des sécurités qui empêchent le fonctionnement de l'appareil tant que la stabilisation n'est pas achevée.

6. Méthodes d'échantillonnage

6.1 *Echantillonnage de routine*

Utiliser, pour l'échantillonnage de routine, les méthodes décrites dans l'article 2 et au paragraphe 3.1 de la Publication 475 de la C E I: Méthode d'échantillonnage des diélectriques liquides.

6.2 *Echantillonnage conseillé*

Pour obtenir une meilleure précision, et particulièrement lorsque la teneur en eau est très faible, utiliser la procédure décrite au paragraphe 3.2 et à l'annexe B de la Publication 567 de la C E I: 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.

7. Procédure

- 7.1 Pour les échantillons qui ont été prélevés dans des bouteilles en verre, remplir une seringue de liquide isolant en maintenant la pointe de l'aiguille bien en dessous de la surface du liquide. Refermer la bouteille immédiatement. Maintenir la seringue verticalement, l'aiguille dirigée vers le haut, éliminer les bulles d'air et vider la seringue.

Remplir à nouveau la seringue et la peser à 0,1 g près. Pour les échantillons qui ont été prélevés au moyen d'une seringue, éliminer environ 2 cm³ de liquide isolant afin de rincer l'aiguille, ensuite peser la seringue à 0,1 g près.

La quantité de l'échantillon à prélever dépend de la teneur en eau, supposée, de l'échantillon:

- | | | |
|----------|------------|----------------------------------|
| 0 à ≤ | 10 mg/kg: | 20 cm ³ d'échantillon |
| > 10 à ≤ | 50 mg/kg: | 10 cm ³ d'échantillon |
| > 50 à | 100 mg/kg: | 5 cm ³ d'échantillon |

- 5.3 Lightly grease the ground glass flange of the reaction vessel. Put the stirrer bar into the vessel and fit the lid onto the vessel. Then put the vessel on the magnetic stirrer and make the electrical connections (see Figure 1, page 22).
- 5.4 Prepare the anodic solution as required and introduce it into the titration vessel.
- 5.5 Add approximately 6 cm³ of the cathodic solution into the generator assembly. The surface of the cathodic solution should be below the level of the surface of the anodic solution to prevent backflow contamination.
- 5.6 Switch on the electromagnetic stirrer and also the various electronic parts of the system.
- 5.7 If the anodic solution is not depleted, attach a 120 mm hypodermic needle to a 20 cm³ syringe, withdraw a volume (between 5 cm³ and 20 cm³) of neutralizing solution and inject it into the titration vessel until the depletion of the anodic solution is achieved.
- 5.8 Start the electrolysis in order to consume the excess water present.
- 5.9 Allow the system to stabilize for 1 h.
The system is now ready to work.
Note. — Some instruments have interlocks to prevent operation until stabilization is achieved.

6. Sampling methods

6.1 Routine sampling

For routine tests, the sampling methods described in Clause 2 and Sub-clause 3.1 of I E C Publication 475: Method of Sampling Liquid Dielectrics, shall be used.

6.2 Recommended sampling

For better accuracy, and particularly where the moisture content is very low, the procedure described in Sub-clause 3.2 and Appendix B of I E C Publication 567: Guide for the Sampling of Gases and of Oil from Oil-filled Electrical Equipment and for the Analysis of Free and Dissolved Gases, shall be used.

7. Procedure

- 7.1 With samples which have been collected in glass bottles, fill a syringe with insulating liquid, keeping the tip of the needle well below the surface of the liquid. Replace the top of the glass bottle immediately. Hold the syringe vertically, with the needle uppermost, discharge all air bubbles and discard the contents of the syringe.

Refill the syringe and weigh to the nearest 0.1 g. With samples which have been collected in a syringe, discharge approximately 2 cm³ to flush out the needle and weigh the syringe to the nearest 0.1 g.

The sample size is governed by the expected range of moisture content:

- | | | |
|-----------|------------|---------------------------|
| 0 to ≤ | 10 mg/kg: | 20 cm ³ sample |
| > 10 to ≤ | 50 mg/kg: | 10 cm ³ sample |
| > 50 to | 100 mg/kg: | 5 cm ³ sample |

- 7.2 En perçant le septum, injecter une quantité appropriée de liquide isolant dans le vase à réaction et repeser la seringue. Noter la masse M , en grammes, de liquide injecté.

S'assurer que le liquide est parfaitement mélangé au solvant.

- 7.3 Commencer l'électrolyse. Lorsque le titrage est achevé, lire la quantité d'eau titrée, « m », affichée.
- 7.4 Effectuer un deuxième titrage en répétant la procédure décrite aux paragraphes 7.2 et 7.3.
- 7.5 Après plusieurs déterminations, une quantité importante de liquide s'est accumulée. Mettre le système hors circuit et attendre que le solvant se sépare du liquide isolant. Suivant la masse volumique du liquide isolant, l'excès de liquide peut être aspiré au moyen d'une pipette ou soutiré par le robinet de vidange. Après plusieurs vidanges, la solution de titrage et la solution de l'ensemble générateur doivent être remplacées par des solutions fraîches.

8. Calcul des résultats

$$\text{Teneur en eau} = \frac{m}{M} \text{ mg/kg}$$

où:

m = nombre affiché par le système (microgrammes d'eau)

M = masse de l'échantillon de liquide isolant, en grammes

9. Rapport

La teneur en eau de l'échantillon de liquide isolant est exprimée comme la moyenne de deux déterminations, arrondie à l'entier le plus proche, en milligrammes d'eau par kilogramme de liquide isolant.

10. Fidélité

10.1 Répétabilité

Les essais effectués en double par le même opérateur devront être considérés comme suspects, pour un intervalle de confiance de 95%, s'ils diffèrent de plus de $0,60 \sqrt{X}$ mg/kg (où X est la moyenne des deux déterminations).

10.2 Reproductibilité

Lorsque deux laboratoires examinent des échantillons provenant d'un même liquide isolant, ils doivent présenter un rapport qui comporte les résultats des essais effectués en double ainsi que la moyenne de ceux-ci.

Les deux moyennes devront être considérées comme suspectes, pour un intervalle de confiance de 95%, si elles diffèrent de plus de $1,50 \sqrt{X}$ mg/kg (où X est la moyenne des deux moyennes).

- 7.2 Inject a suitable quantity of insulating liquid into the titration vessel via the septum of the injection plug and reweigh the syringe. Record the mass M , in grammes, of sample injected.

Ensure that the oil is thoroughly mixed with the solvent.

- 7.3 Start the electrolysis. Read out the quantity of water titrated, " m ", on the display when the titration is over.

- 7.4 Carry out a duplicate determination by repeating the steps of Sub-clauses 7.2 and 7.3.

- 7.5 After several runs, a considerable amount of insulating liquid will have accumulated. Switch off the system and allow the insulating liquid and titration solution to separate. Depending upon the specific gravity of the insulating liquid, the excess liquid can be withdrawn with a pipette or by the draincock. After several withdrawals, the titration vessel and generator electrode should be recharged with fresh solutions.

8. Calculation of the results

$$\text{Water content} = \frac{m}{M} \text{ mg/kg}$$

where:

m = read out number on the display (microgrammes of water)

M = mass of insulating liquid, in grammes

9. Report

The water content of the insulating liquid sample is expressed as the average of duplicate determinations to the nearest integer mg/kg.

10. Precision

10.1 Repeatability

Duplicate determinations carried out by one operator should be considered suspect at the 95% confidence level if they differ by more than $0.60 \sqrt{X}$ mg/kg (where X is the average of the duplicate determinations).

10.2 Reproducibility

When two laboratories test different samples of the same insulating liquid, each shall produce duplicate results and report their average.

The two averages should be considered suspect at the 95% confidence level if they differ by more than $1.50 \sqrt{X}$ mg/kg (where X is the average of the two averages).

ANNEXE A

PRÉPARATION DES RÉACTIFS

A1. Remarque générale

Les méthodes décrites ci-dessous peuvent être utilisées pour préparer les réactifs pour le dosage de l'eau dans les liquides isolants par titration coulométrique automatique de Karl Fischer. Il est cependant plus commode d'utiliser les réactifs commerciaux dont la stabilité et d'autres performances sont améliorées. Elles sont améliorées par ajout de certains agents stabilisants, tels que le glycol, par un ajustement de leur concentration en utilisant des iodures métalliques comme source d'ion iodure, en utilisant une solution anodique à deux composants, en éliminant l'iode de la solution cathodique ou en ajoutant des hydrocarbures halogénés pour augmenter le pouvoir dissolvant.

AVERTISSEMENT! Certains réactifs sont nuisibles pour la santé et doivent être manipulés avec prudence.

A2. Méthode A

La solution anodique comporte deux solutions, A et B, qui sont mélangées avant introduction dans le vase à réaction.

A2.1 Préparation de la solution anodique (solution de titrage)

- a) Dans un flacon laveur, séché, de 250 cm³, verser de la pyridine jusqu'à mi-hauteur. Introduire dans le flacon un petit barreau agitateur magnétique et fixer à l'entrée et à la sortie un petit tube en plastique muni d'une pince. Graisser légèrement le raccord en verre rodé et le maintenir en place à l'aide d'élastiques.
- b) Peser le flacon laveur et noter la masse.
- c) Relier l'entrée du flacon laveur à une bouteille de dioxyde de soufre munie d'une vanne à aiguille en acier inoxydable et d'un piège (voir figure 3, page 24).
- d) Introduire le flacon laveur dans un becher contenant un mélange eau-glace. Ensuite, poser le becher sur un agitateur électromagnétique.
- e) Relier la sortie du flacon laveur à un piège contenant une solution d'hydroxyde de sodium à 10%. Toute la manipulation doit être effectuée dans une hotte bien ventilée.
- f) Ouvrir les deux pinces des tuyaux en plastique du flacon laveur. Ensuite, ouvrir lentement la vanne à aiguille de la bouteille de dioxyde de soufre de sorte que le gaz barbote doucement dans la pyridine, tout en agitant, pendant environ 1 h à 1,5 h. Le volume dans le flacon laveur doit augmenter d'environ 25% à 35%.
- g) Fermer la vanne à aiguille de la bouteille de dioxyde de soufre, ensuite la pince du tube d'entrée et, finalement, la pince du tube de sortie.

Retirer le flacon laveur, le sécher et le peser muni des mêmes tubes et pinces qu'au point b). Déterminer la masse de dioxyde de soufre dissoute dans la pyridine à 1 g près. Diviser la masse de dioxyde de soufre dissoute par 16,25 pour obtenir le nombre entier de bouteilles de solution A et de solution B qui peuvent être fabriquées. (Par exemple, si 75 g de dioxyde de soufre ont été dissous, $75/16,25 = 4,6$ ou encore quatre bouteilles de chaque réactif peuvent être fabriquées.)

APPENDIX A

PREPARATION OF REAGENTS

A1. General remark

The following methods should be used for the preparation of reagents for automatic coulometric Karl Fischer titration of water in insulating liquids. However, it is more convenient to use commercially available reagents which are improved mainly in their stability and other performance by addition of stabilizers such as glycol, by adjusting their concentrations, by using metal iodides as an iodide ion source, by dividing the anodic solution in two, by removing iodine from the cathodic solution, or by addition of halogenated hydrocarbons to improve the dissolving power.

WARNING! Certain reagents may be detrimental to health and must be handled with proper care.

A2. Method A

The anodic solution consists of two solutions A and B which are mixed prior to adding to the titration vessel.

A2.1 Preparation of the anodic solution (titration solution)

- a) Approximately half-fill a dry 250 cm³ gas wash-bottle with pyridine. Place a small magnetic stirring bar in the bottle and attach short plastic tubes with clamps onto the inlet and outlet of the gas wash-bottle. The ground-glass connection should be lightly greased and held on with elastic bands.
- b) Weigh the gas wash-bottle and record the mass.
- c) Connect the inlet to a sulphur dioxide cylinder fitted with a stainless steel needle valve and a trap (see Figure 3, page 24).
- d) Place the gas wash-bottle in a beaker containing ice and water. Place the beaker on an electromagnetic stirrer.
- e) Connect the outlet of the gas wash-bottle to a trap filled with a 10% sodium hydroxide solution. The entire operation shall be carried out in an efficient fume cupboard.
- f) Open both clamps on the gas wash-bottle connections and then slowly open the needle valve of the sulphur dioxide cylinder so that sulphur dioxide is gently bubbled through, while stirring the pyridine until the volume in the gas wash-bottle increases by 25% to 35%. This normally takes between 1 h and 1.5 h.
- g) Close the needle valve on the sulphur dioxide cylinder, then the clamp on the inlet tube and finally the clamp on the outlet tube.

Remove the gas wash-bottle, dry, and weigh with the same connecting tubing and clamps as in b). Determine the mass of sulphur dioxide dissolved in the pyridine to the nearest 1 g. Divide the mass of the sulphur dioxide dissolved by 16.25 to give the integer of the number of bottles of solution A and solution B that can be made. (For example, if 75 g of sulphur dioxide is dissolved, $75/16.25 = 4.6$ or four bottles of each reagent will be made.)

- h) Verser le contenu du flacon laveur dans une éprouvette graduée appropriée et ajouter de la pyridine afin d'obtenir un volume égal à la masse, en grammes, de dioxyde de soufre dissous multiplié par 5,7.
- i) Verser des fractions de 74 cm³ de la solution pyridine-dioxyde de soufre dans des flacons en verre brun, séchés, de 250 cm³. Etiqueter «Solution anodique partie A», sceller et dater.
- j) Pour chaque flacon de solution (comme calculé au point g) ci-dessus), dissoudre, dans un Erlenmeyer de 500 cm³, 8,9 g d'iode dans 50,5 cm³ de méthanol.
Ajouter 43,8 cm³ d'éther monoéthylique de l'éthylèneglycol par bouteille de solution.
- k) Dans un flacon en verre brun, séché, de 125 cm³, verser 94,3 cm³ de la solution d'iode et 18,5 cm³ de la solution pyridine-dioxyde de soufre préparée au point h). Etiqueter «solution anodique partie B», sceller et dater.
- l) Lorsque le réactif doit être utilisé, verser la solution B dans la bouteille contenant la solution A, mélanger et laisser reposer une demi-heure avant utilisation.

Note. — La durée de vie du réactif est de l'ordre de six mois.

A2.2 *Solution cathodique* (solution à introduire dans l'ensemble générateur).

La solution cathodique est constituée d'un réactif normal de Karl Fischer.

A3. **Méthode B**

La solution anodique ne comporte qu'un seul constituant.

A3.1 *Préparation de la solution anodique* (solution de titrage)

- a) Dans un flacon laveur de 250 cm³, verser 50 cm³ de pyridine. Introduire dans le flacon un petit barreau agitateur magnétique et fixer à l'entrée et à la sortie un petit tube en plastique muni d'une pince. Graisser légèrement le raccord en verre rodé et le maintenir en place à l'aide d'élastiques.
- b) Peser le flacon laveur et noter la masse.
- c) Relier l'entrée du flacon laveur à une bouteille de dioxyde de soufre munie d'une vanne à aiguille en acier inoxydable et d'un piège (voir figure 3, page 24).
- d) Introduire le flacon laveur dans un becher contenant un mélange eau-glace. Ensuite, poser le becher sur un agitateur électromagnétique.
- e) Relier la sortie du flacon laveur à un piège contenant une solution d'hydroxyde de sodium à 10%. Toute la manipulation doit être effectuée dans une hotte bien ventilée.
- f) Ouvrir les deux pinces des tuyaux en plastique du flacon laveur. Ensuite, ouvrir lentement la vanne à aiguille de la bouteille de dioxyde de soufre de sorte que le gaz barbote doucement dans la pyridine, tout en agitant, pendant environ 30 min. Dix grammes de dioxyde de soufre seront approximativement dissous.
- g) Fermer la vanne à aiguille de la bouteille de dioxyde de soufre, ensuite la pince du tube d'entrée et finalement la pince du tube de sortie.

Retirer le flacon laveur, le sécher et le peser muni des mêmes tubes et pinces qu'au point b). Déterminer la masse de dioxyde de soufre dissoute dans la pyridine à 1 g près.

- h) Pour contents of the gas wash-bottle into a suitable graduated cylinder. Multiply the mass, in grammes, of added sulphur dioxide by 5.7 and add pyridine to the cylinder until the volume equals this value.
- i) Pour 74 cm³ aliquots of the pyridine-sulphur dioxide solution into separate dry 250 cm³ amber bottles, label as "Anodic Solution Part A", seal, and date.
- j) For each bottle of titration solution (as calculated in Item g) above) dissolve 8.9 g of iodine in 50.5 cm³ of methanol in a 500 cm³ Erlenmeyer flask.
Add 43.8 cm³ of ethylene glycol monomethyl ether per bottle.
- k) Pour 94.3 cm³ of the iodine solution into a dry 125 cm³ amber bottle plus 18.5 cm³ of the pyridine-sulphur dioxide solution made as described in Item h). Label as "Anodic Solution Part B", seal, and date.
- l) When the reagent is required, pour the contents of Part B into the Part A bottle, mix and allow to stand for half an hour before use.

Note. — The reagent has a shelf life of approximately six months.

A2.2 Cathodic solution (solution put into the generator assembly).

The cathodic solution consists of normal Karl Fischer reagent.

A3. Method B

The anodic solution consists of one single constituent.

A3.1 Preparation of the anodic solution (titration solution)

- a) Pour 50 cm³ of pyridine into a 250 cm³ gas wash-bottle. Place a small magnetic stirring bar in the bottle and attach short plastic tubes with clamps on the inlet and outlet of the bottle. The ground-glass connection should be lightly greased and held on with elastic bands.
- b) Weigh the gas wash-bottle and record its mass.
- c) Connect the inlet to a sulphur dioxide cylinder fitted with a stainless steel needle valve and a trap (see Figure 3, page 24).
- d) Place the gas wash-bottle in a beaker containing ice and water. Place the beaker on an electromagnetic stirrer.
- e) Connect the outlet of the gas wash-bottle to a trap filled with a 10% sodium hydroxide solution. The entire operation shall be carried out in an efficient fume cupboard.
- f) Open both clamps to the connection with the gas wash-bottle and then slowly open the needle valve of the sulphur dioxide cylinder so that the sulphur dioxide is gently bubbled through while stirring the pyridine for about 30 min. Approximately 10 g of the sulphur dioxide is to be dissolved.
- g) Close the needle valve of the sulphur dioxide cylinder, then the clamp on the inlet tube and finally the clamp on the outlet tube.

Remove the gas wash-bottle, dry and weigh it along with the same connecting tubing and clamp as described in Item b). Determine the mass of the sulphur dioxide dissolved in the pyridine solution to the nearest 1 g.

- h) Dans un flacon en verre brun, séché, de 500 cm³, verser 150 cm³ de méthanol, 130 cm³ de chloroforme, 150 cm³ de propylèneglycol et 10 cm³ de tétrachlorure de carbone. Après avoir mélangé à l'aide d'un agitateur électromagnétique, ajouter 6,8 g d'iode et les dissoudre dans la solution. Ajouter à cette solution le contenu du flacon laveur. Mélanger convenablement.
- i) Au contenu du flacon en verre brun, ajouter de l'eau jusqu'à ce que la couleur de la solution vire au jaune. Mélanger convenablement et étiqueter «solution anodique», sceller et dater.

Note. — La durée de vie du réactif est de l'ordre de un an.

A3.2 *Solution cathodique* (solution à introduire dans l'ensemble générateur)

- a) Dans 30 cm³ de pyridine, dissoudre 14 g de dioxyde de soufre comme décrit aux points a) à g) du paragraphe A3.1.
- b) Dans un flacon en verre brun, séché, de 250 cm³, verser 120 cm³ de méthanol et 20 cm³ de tétrachlorure de carbone. Mélanger convenablement. Verser le contenu du flacon laveur dans cette bouteille. Mélanger convenablement, étiqueter «solution cathodique», sceller et dater.