

ČESKÁ TECHNICKÁ NORMA

ICS 29.040 **Květen 2013**

**Zkušební metody pro kvantitativní stanovení korozivních sloučenin síry v nepoužitých a použitých izolačních kapalinách -
Část 1: Zkušební metoda pro kvantitativní stanovení dibenzylsulfidu (DBDS)**

**ČSN
EN 62697-1**

34 6709

idt IEC 62697-1:2012

Test methods for quantitative determination of corrosive sulfur compounds in unused and used insulating liquids -

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

Méthodes d'essai pour la détermination quantitative des composés de soufre corrosif dans les liquides isolants usagés

et neufs -

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

Prüfverfahren zur quantitativen Bestimmung von Verbindungen korrosiven Schwefels in neuen und gebrauchten Isolierflüssigkeiten -

Teil 1: Prüfverfahren zur quantitativen Bestimmung von Dibenzylsulfid (DBDS)

Tato norma je českou verzí evropské normy EN 62697-1:2012. Překlad byl zajištěn Úřadem pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. Má stejný status jako oficiální verze.

This standard is the Czech version of the European Standard EN 62697-1:2012. It was translated by the Czech Office for Standards, Metrology and Testing. It has the same status as the official version.

Národní předmluva

Informace o citovaných dokumentech

IEC 60475 zavedena v ČSN EN 60475 (34 6702) Metodika vzorkování kapalných dielektrik

IEC 62535:2008 zavedena v ČSN EN 62535:2009 (34 6708) Izolační kapaliny - Zkušební metoda pro stanovení potenciálně korozivní síry v použitém a nepoužitém izolačním oleji

Informativní údaje z IEC 62697-1:2012

Mezinárodní normu IEC 62697-1 vypracovala technická komise IEC/TC 10 *Kapaliny pro elektrotechnické aplikace*.

Text této normy se zakládá na těchto dokumentech:

Úplnou informaci o hlasování při schvalování této normy lze najít ve zprávě o hlasování ve výše uvedené tabulce.

Tato publikace byla vypracována v souladu se směrnicemi ISO/IEC, část 2.

Komise rozhodla, že obsah této publikace se nebude měnit až do výsledného data aktualizace uvedeného na webových stránkách IEC (<http://webstore.iec.ch>) v údajích o této publikaci. K tomuto datu bude publikace buď

- znovu potvrzena;
- zrušena;
- nahrazena revidovaným vydáním, nebo
- změněna.

Souvisící ČSN

ČSN IEC 60050-212:2011 (33 0050) Mezinárodní elektrotechnický slovník – Část 212: Pevné, kapalné a plynné elektroizolační materiály

ČSN EN 60296 ed. 2 (34 6738) Kapaliny pro elektrotechnické aplikace – Nepoužité minerální izolační oleje pro transformátory a vypínače

ČSN EN 60567 ed. 3 (34 6725) Olejem plněná elektrická zařízení – Odběr vzorků plynů a analýza volných a rozpuštěných plynů – Návod

ČSN ISO 5725-1 (01 0251) Přesnost (správnost a shodnost) metod a výsledků měření – Část 1: Obecné zásady a definice

ČSN EN 13601 (42 1502) Měď a slitiny mědi – Tyče a dráty z mědi pro všeobecné použití v elektrotechnice

Vysvětlivky k textu této normy

V případě nedatovaných odkazů na evropské/mezinárodní normy jsou ČSN uvedené v člancích „Informace o citovaných dokumentech“ a „Souvisící ČSN“ nejnovějšími vydáními, platnými v době schválení této normy. Při používání této normy je třeba vždy použít taková vydání ČSN, která přejímají nejnovější vydání nedatovaných evropských/mezinárodních norem (včetně všech změn).

V příložené tabulce jsou uvedeny termíny, u nichž je možné se setkat s různými českými překlady a v posledním sloupci je uveden termín, používaný v této normě.

anglický termín

Round Robin Tests

split/splitless

aditivum

IS, internal standard

collision-induced dissociation (CID)

český termín

Round Robin Tests, okružní testy, kruhové zkoušky

dělený/nedělený, split/splitless

přísada, aditivum

IS, vnitřní standard

kolizní-indukovaná disociace, CID

použitý termín

kruhové zkoušky

split/splitless

aditivum

IS, vnitřní standard

kolizní-indukovaná disociace, CID

m/z	efektivní hmotnost (m/z, kde m- hmotnost iontu a z-nábojové číslo)	m/z
make-up gas	make-up gas, přídavek k nosnému plynu vstupující do detektoru	„make-up gas“
SIM mod (Selected Ion Monitoring)	SIM mód (Monitoring vybraných iontů)	SIM mod

Vypracování normy

Zpracovatel: ORGREZ a.s., IČ 46900829, Ing. Jiří Brázdil, Ph.D., MBA

Technická normalizační komise: TNK 110 Elektroizolační materiály

Pracovník Úřadu pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví: Ing. Zuzana Nejezchlebová, CSc.

EVROPSKÁ NORMA EN 62697-1
EUROPEAN STANDARD
NORME EUROPÉENNE
EUROPÄISCHE NORM Listopad 2012

ICS 29.040

**Zkušební metody pro kvantitativní stanovení korozivních sloučenin síry
v nepoužitých a použitých izolačních kapalinách -
Část 1: Zkušební metoda pro kvantitativní stanovení dibenzylsulfidu (DBDS)
(IEC 62697-1:2012)**

Test methods for quantitative determination of corrosive sulfur compounds in unused and used insulating liquids -

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

(IEC 62697-1:2012)

Méthodes d'essai pour la détermination quantitative des composés de soufre corrosif dans les liquides isolants usagés et neufs -
Partie 1: Méthode d'essai pour la détermination quantitative du disulfure de dibenzyle (DBDS)
(CEI 62697-1:2012)

Prüfverfahren zur quantitativen Bestimmung von Verbindungen korrosiven Schwefels in neuen und gebrauchten Isolierflüssigkeiten -
Teil 1: Prüfverfahren zur quantitativen Bestimmung von Dibenzylsulfid (DBDS)
(IEC 62697-1:2012)

Tato evropská norma byla schválena CENELEC dne 2012-09-28. Členové CENELEC jsou povinni splnit vnitřní předpisy CEN/CENELEC, v nichž jsou stanoveny podmínky, za kterých se této evropské normě bez jakýchkoliv modifikací uděluje status národní normy.

Aktualizované seznamy a bibliografické citace týkající se těchto národních norem lze obdržet na vyžádání v Řídicím centru CEN-CENELEC nebo u kteréhokoliv člena CENELEC.

Tato evropská norma existuje ve třech oficiálních verzích (anglické, francouzské, německé). Verze v každém jiném jazyce přeložená členem CENELEC do jeho vlastního jazyka, za kterou zodpovídá a kterou notifikuje Řídicímu centru CEN-CENELEC, má stejný status jako oficiální verze.

Členy CENELEC jsou národní elektrotechnické komitety Belgie, Bulharska, Bývalé jugoslávské republiky Makedonie, České republiky, Dánska, Estonska, Finska, Francie, Chorvatska, Irska, Islandu, Itálie, Kypru, Litvy, Lotyšska, Lucemburska, Maďarska, Malty, Německa, Nizozemska, Norska, Polska, Portugalska, Rakouska, Rumunska, Řecka, Slovenska, Slovinska, Spojeného království, Španělska, Švédska, Švýcarska a Turecka.

CENELEC

Evropský výbor pro normalizaci v elektrotechnice
European Committee for Electrotechnical Standardization
Comité Européen de Normalisation Electrotechnique
Europäisches Komitee für Elektrotechnische Normung
Řídící centrum: Avenue Marnix 17, B-1000 Brusel

© 2012 CENELEC Veškerá práva pro využití v jakékoli formě a jakýmkoli prostředky jsou celosvětově vyhrazena členům CENELEC.
Ref. č. EN 62697-1:2012 E

Předmluva

Text dokumentu 10/887/FDIS, budoucího prvního vydání IEC 62697-1, vypracovaný technickou komisí IEC/TC 10 *Kapaliny pro elektrotechnické aplikace*, byl předložen k paralelnímu hlasování IEC-CENELEC a byl schválen CENELEC jako EN 62697-1:2012.

Jsou stanovena tato data:

- nejzazší datum zavedení dokumentu na národní úrovni vydáním identické národní normy nebo vydáním oznámení o schválení k přímému používání jako normy národní (dop) 2013-06-28
- nejzazší datum zrušení národních norem, které jsou s dokumentem v rozporu (dow) 2015-09-28

Upozorňuje se na možnost, že některé prvky tohoto dokumentu mohou být předmětem patentových práv. CENELEC [a/nebo CEN] nelze činit odpovědným za identifikaci jakéhokoliv nebo všech patentových práv.

Oznámení o schválení

Text mezinárodní normy IEC 62697-1:2012 byl schválen CENELEC jako evropská norma bez jakýchkoliv modifikací.

Obsah

Strana

Úvod 9

1 Rozsah platnosti 10

2 Citované dokumenty 10

3 Termíny, definice a zkratky 10

3.1 Termíny a definice 10

3.2	Zkratky	13
4	Vzorkování	13
5	Postup	14
5.1	Princip	14
5.2	Význam a použití	14
5.3	Rušivé vlivy (interference)	14
5.3.1	Koelující sloučeniny	14
5.3.2	Detektor elektronového záchytu (ECD)	14
5.3.3	Detektor emise atomů (AED)	14
5.3.4	Hmotnostní spektrometr (MS)	14
5.3.5	MS/MS	15
5.3.6	Rušivé vlivy (interference) z matrice	15
5.4	Přístrojové vybavení	15
5.4.1	Váhy	15
5.4.2	Plynový chromatograf	15
5.4.3	Systém sběru dat	16
5.5	Činidla a materiály	16
5.5.1	Čistota činidel	16
5.5.2	Plyny	16
5.5.3	Rozpouštědla	16
5.6	Standardní materiály (standards)	16
5.6.1	Dibenzyldisulfid (DBDS)	16
5.6.2	Difenyldisulfid (DPDS)	16
5.6.3	Čistý olej	16
5.7	Standardní roztoky	16
5.7.1	Zásobní roztok	16
5.7.2	Roztok vnitřního standardu (IS)	16
6	Nastavení přístroje	17

6.1	Plynový chromatograf	17
6.1.1	Obecně	17
6.1.2	Nosný plyn	17
6.1.3	Injektor	17
6.1.4	Separační parametry	17
6.1.5	Detekce ECD	17
6.1.6	Detekce AED	17
6.1.7	Detekce MS	17
6.1.8	Detekce MS/MS	18
6.2	Kalibrace	18
6.2.1	Obecně	18
6.2.2	Postup kalibrace	18
6.2.3	Faktor odezvy determinace (ECD a AED)	18
6.2.4	Faktor odezvy determinace (MS)	18
6.2.5	Faktor odezvy stanovení (MS/MS)	19
6.3	Analýza	19
6.3.1	Předúprava vzorku	19
6.3.2	Dávkování vzorku	19
6.3.3	Chromatografický chod	19
6.3.4	Integrace píků	19
6.4	Výpočty	20
6.4.1	ECD a AED	20
6.4.2	Hmotnostní spektrometr (MS)	20
6.4.3	MS/MS	20
6.5	Výsledky	20
7	Přesnost dat	20
7.1	Detekční limit	20

7.2 Opakovatelnost 20

7.3 Reprodukovatelnost 21

8 Protokol 21

Příloha A (informativní) Obrázky s typickými chromatogramy a výsledky 22

Příloha B (informativní) Provozní parametry pro další vhodné detektory 28

Bibliografie 29

Příloha ZA (normativní) Normativní odkazy na mezinárodní publikace a na jim příslušející evropské publikace 30

Obrázek A.1 – GC-ECD chromatogram – 2 mg kg⁻¹ DBDS and DPDS (IS) v bílém minerálním oleji 22

Obrázek A.2 – GC-ECD chromatogram – 200 mg kg⁻¹ DBDS and DPDS (IS) v bílém minerálním oleji 22

Obrázek A.3 – GC-ECD chromatogram komerčního minerálního izolačního oleje se známou kontaminací DBDS 23

Obrázek A.4 – GC-ECD chromatogram komerčního minerálního izolačního oleje s neznámou kontaminací DBDS 23

Obrázek A.5 – GC-ECD chromatogram komerčního minerálního izolačního oleje se známou kontaminací DBDS obohacený nekomerční směsí polychlorovaných bifenylů (PCBs) 24

Obrázek A.6 – Olejový „otisk prstu“ uhlíku a síry (C-S) komerčního minerálního izolačního oleje se známou DBDS kontaminací získaný pomocí GC-AED 24

Obrázek A.7 – Olejový „otisk prstu“ uhlíku a síry (C-S) komerčního minerálního izolačního oleje s neznámou DBDS kontaminací získaný pomocí GC-AED 25

Obrázek A.8 – Olejový „otisk prstu“ uhlíku a síry (C-S) komerčního minerálního izolačního oleje se známou DBDS kontaminací získaný pomocí GC-AED 25

Obrázek A.9 – Extrahované iontové chromatogramy DPDS (IS) molekulárních iontů m/z 218 a DBDS molekulárních iontů m/z 246 v bílém minerálním oleji obohaceném DBDS, koncentrace 4 mg kg⁻¹ 26

Obrázek A.10 – Extrahované iontové chromatogramy DPDS (IS) molekulárních iontů m/z 218 a DBDS molekulárních iontů m/z 246 v komerčním minerálním izolačním oleji se známou DBDS kontaminací 26

Obrázek A.11 – Extrahované iontové chromatogramy m/z 109 odvozené z CID DPDS (IS) molekulárního iontu m/z 218 a m/z 91 odvozené z CID DBDS molekulárního iontu m/z 246 v bílém minerálním oleji obohaceném DBDS, koncentrace (4 mg kg⁻¹) 27

Obrázek A.12 – Extrahované iontové chromatogramy m/z 109 odvozené z CID DPDS (IS) molekulárního iontu m/z 218 a m/z 91 odvozené z CID DBDS molekulárního iontu m/z 246 v komerčním minerálním oleji se známou DBDS kontaminací 27

Tabulka 1 – Naprogramované parametry teploty kolonové pece 17

Tabulka 2 – Parametry hmotnostního spektrometru 18

Tabulka 3 – Mez opakovatelnosti 21

Tabulka 4 – Mez reprodukovatelnosti 21

Úvod

Síra může být přítomna v izolačních kapalinách v různých formách, včetně elementární síry, anorganických sirných sloučenin a organických sloučenin síry. Počet různých sloučenin síry sestávajících z různých izomerů a homologů může jít do stovek. Koncentrace celkové síry (TS) v izolačních kapalinách závisí na původu kapaliny, rafinačních procesech, stupni rafinace a složení, včetně přidávání aditiv do základových olejů. Základové oleje obsahují minerální bázi parafinických a naftenických olejů, syntetické iso-parafiny, získané prostřednictvím procesu konverze plynu do kapaliny (GTL-Fischer-Tropsch), estery, polyalfaolefiny, polyalkylenglykoly, atd. Aditiva mohou být složena z látek potlačujících elektrostatický výboj, dezaktivátorů kovů, pasivátorů kovů, fenolických a síru obsahujících antioxidantů, jako jsou polysulfidy, disulfidy, dibenzylsulfidy (DBDS), atd.

Některé sloučeniny síry, přítomné v izolační kapalině, vykazují antioxidační vlastnosti a vlastnosti deaktivace kovů, aniž by byly korozivní, zatímco o jiných sloučeninách síry je známo, že reagují s kovovými povrchy. Konkrétně, sloučeniny síry, jako sulfanylové sloučeniny (dříve merkaptany), jsou velmi korozivní vůči kovovým komponentům elektrických zařízení. Přítomnost těchto agresivních sloučenin síry byla spojena s poruchami elektrických zařízení, používaných ve výrobě, přenosu a distribuci elektrické energie po několik desetiletí. Proto, norma IEC pro minerální izolační oleje uvádí, že korozivní sloučeniny síry, nesmí být přítomny v nepoužitých a použitých izolačních kapalinách (viz IEC 60296) [5].

V poslední době byl vážný nepříznivý vliv korozivní síry spojován s přítomností specifické vysoce korozivní sloučeniny síry, DBDS. Tato sloučenina byla nalezena v některých minerálních izolačních olejích [1, 14, 15, 16], a bylo prokázáno, že přítomnost této sloučeniny má za následek tvorbu sulfidu mědi na povrchu měděných vodičů za normálních provozních podmínek transformátorů [2].

Současné standardní zkušební metody pro detekci korozivní síry (ASTM D1275, metody A a B, a DIN 51353) a potenciálně korozivní síry v použitém a nepoužitém izolačním oleji (IEC 62535) jsou empirické a kvalitativní. Tyto metody se opírají o vizuální a subjektivní vnímání barevných profilů. Metody neposkytují kvantitativní výsledky, pokud jde o koncentraci DBDS nebo jiných korozivních sloučenin síry, přítomných v izolačních kapalinách.

Navíc, metody stanovení korozivní síry a potenciálně korozivní síry v izolačních kapalinách (ASTM D1275, metoda B a IEC 62535) jsou aplikovatelné pouze na minerální izolační oleje, které neobsahují pasivátory kovů, jinak mohou metody přinést negativní výsledky, dokonce i když jsou sloučeniny korozivní síry v izolačních kapalinách přítomny – tudíž poskytují falešně negativní výsledek zkoušky. Na druhé straně, pokud se zkouší zestárlé izolační oleje (např. ty s relativně vysokou kyselostí), může zkušební metoda vykazovat nejednoznačné výsledky a vést k falešně pozitivním výsledku zkoušky. Je doporučena další analýza izolačních kapalin, např. IEC 62535 uvádí, že v případě, že jsou pochybnosti v interpretaci výsledků kontroly papíru, mělo by být složení sraženiny analyzováno jinými metodami (například SEM-EDX).

Z tohoto důvodu byla ustavena IEC/TC 10 WG 37, aby připravila zkušební metody pro jednoznačné kvantitativní stanovení korozivních sloučenin síry v nepoužitých a použitých izolačních kapalinách. Vzhledem ke složitosti těchto stanovení jsou zkušební metody rozděleny do tří částí:

Část 1 – Zkušební metoda pro kvantitativní stanovení dibenzylsulfidu (DBDS).

Část 2 – Zkušební metody pro kvantitativní stanovení celkového obsahu korozivní síry (TCS).

Část 3 – Zkušební metody pro kvantitativní stanovení celkového množství sulfanylových sloučenin (dříve merkaptany) a disulfidů (TMD) a jiných cílených korozivních druhů síry.

Zdraví a bezpečnost

Smyslem této části IEC 62697 není zamýšlet se nad všemi bezpečnostními problémy, spojenými s jejím použitím. Je na odpovědnosti uživatele normy, aby si před jejím použitím stanovil přiměřená zdravotní a bezpečnostní opatření a určil použitelnost regulačních omezení.

S izolačními kapalinami, které jsou předmětem této normy, by se mělo zacházet s ohledem na požadavky osobní hygieny. Přímý kontakt s očima může způsobit mírné podráždění. V případě kontaktu s očima by se měl provést výplach velkým množstvím čisté tekoucí vody a měla by se vyhledat lékařská pomoc.

Některé ze zkoušek, specifikovaných v této normě, používají postupy, které by mohly vést k nebezpečným situacím. V těchto případech je nutné se obrátit pro návod na příslušné normy.

Životní prostředí

Tato norma je použitelná pro minerální izolační oleje, izolační oleje na bázi přírodních esterů, chemikálie a použité vzorkovnice. Odstranění těchto položek by se mělo provádět v souladu s platnou národní legislativou s důrazem na vliv na životní prostředí. Měla by být přijata všechna bezpečnostní opatření, aby se předešlo únikům chemikálií, použitých během zkoušky, do životního prostředí.

1 Rozsah platnosti

Tato část IEC 62697 specifikuje zkušební metodu pro kvantitativní stanovení korozivních sloučenin síry – dibenzylsulfidu (DBDS) v použitých a nepoužitých izolačních kapalinách v rozsahu koncentrace (5 až 600) mg kg⁻¹.

Konec náhledu - text dále pokračuje v placené verzi ČSN.