

# INTERNATIONAL STANDARD

## NORME INTERNATIONALE



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

**Part 1: Test method for quantitative determination of dibenzyl disulfide (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)**



## THIS PUBLICATION IS COPYRIGHT PROTECTED

Copyright © 2012 IEC, Geneva, Switzerland

All rights reserved. Unless otherwise specified, 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 either IEC or IEC's member National Committee in the country of the requester.

If you have any questions about IEC copyright or have an enquiry about obtaining additional rights to this publication, please contact the address below or your local IEC member National Committee for further information.

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, 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 la CEI ou du Comité national de la CEI du pays du demandeur.

Si vous avez des questions sur le copyright de la CEI ou si vous désirez obtenir des droits supplémentaires sur cette publication, utilisez les coordonnées ci-après ou contactez le Comité national de la CEI de votre pays de résidence.

IEC Central Office  
3, rue de Varembe  
CH-1211 Geneva 20  
Switzerland

Tel.: +41 22 919 02 11  
Fax: +41 22 919 03 00  
[info@iec.ch](mailto:info@iec.ch)  
[www.iec.ch](http://www.iec.ch)

### About the IEC

The International Electrotechnical Commission (IEC) is the leading global organization that prepares and publishes International Standards for all electrical, electronic and related technologies.

### About IEC publications

The technical content of IEC publications is kept under constant review by the IEC. Please make sure that you have the latest edition, a corrigenda or an amendment might have been published.

#### Useful links:

IEC publications search - [www.iec.ch/searchpub](http://www.iec.ch/searchpub)

The advanced search enables you to find IEC publications by a variety of criteria (reference number, text, technical committee,...).

It also gives information on projects, replaced and withdrawn publications.

IEC Just Published - [webstore.iec.ch/justpublished](http://webstore.iec.ch/justpublished)

Stay up to date on all new IEC publications. Just Published details all new publications released. Available on-line and also once a month by email.

Electropedia - [www.electropedia.org](http://www.electropedia.org)

The world's leading online dictionary of electronic and electrical terms containing more than 30 000 terms and definitions in English and French, with equivalent terms in additional languages. Also known as the International Electrotechnical Vocabulary (IEV) on-line.

Customer Service Centre - [webstore.iec.ch/csc](http://webstore.iec.ch/csc)

If you wish to give us your feedback on this publication or need further assistance, please contact the Customer Service Centre: [csc@iec.ch](mailto:csc@iec.ch).

### A propos de la CEI

La Commission Electrotechnique Internationale (CEI) est la première organisation mondiale qui élabore et publie des Normes internationales pour tout ce qui a trait à l'électricité, à l'électronique et aux technologies apparentées.

### A propos des publications CEI

Le contenu technique des publications de la CEI est constamment revu. Veuillez vous assurer que vous possédez l'édition la plus récente, un corrigendum ou amendement peut avoir été publié.

#### Liens utiles:

Recherche de publications CEI - [www.iec.ch/searchpub](http://www.iec.ch/searchpub)

La recherche avancée vous permet de trouver des publications CEI en utilisant différents critères (numéro de référence, texte, comité d'études,...).

Elle donne aussi des informations sur les projets et les publications remplacées ou retirées.

Just Published CEI - [webstore.iec.ch/justpublished](http://webstore.iec.ch/justpublished)

Restez informé sur les nouvelles publications de la CEI. Just Published détaille les nouvelles publications parues. Disponible en ligne et aussi une fois par mois par email.

Electropedia - [www.electropedia.org](http://www.electropedia.org)

Le premier dictionnaire en ligne au monde de termes électroniques et électriques. Il contient plus de 30 000 termes et définitions en anglais et en français, ainsi que les termes équivalents dans les langues additionnelles. Egalement appelé Vocabulaire Electrotechnique International (VEI) en ligne.

Service Clients - [webstore.iec.ch/csc](http://webstore.iec.ch/csc)

Si vous désirez nous donner des commentaires sur cette publication ou si vous avez des questions contactez-nous: [csc@iec.ch](mailto:csc@iec.ch).

# INTERNATIONAL STANDARD

## NORME INTERNATIONALE



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

**Part 1: Test method for quantitative determination of dibenzyl disulfide (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)**

INTERNATIONAL  
ELECTROTECHNICAL  
COMMISSION

COMMISSION  
ELECTROTECHNIQUE  
INTERNATIONALE

PRICE CODE  
CODE PRIX



ICS 29.040

ISBN 978-2-83220-305-7

**Warning! Make sure that you obtained this publication from an authorized distributor.**  
**Attention! Veuillez vous assurer que vous avez obtenu cette publication via un distributeur agréé.**

## CONTENTS

|                                              |    |
|----------------------------------------------|----|
| FOREWORD.....                                | 5  |
| INTRODUCTION.....                            | 7  |
| 1 Scope.....                                 | 9  |
| 2 Normative references .....                 | 9  |
| 3 Terms, definitions and abbreviations ..... | 9  |
| 3.1 Terms and definitions .....              | 9  |
| 3.2 Abbreviations .....                      | 13 |
| 4 Sampling .....                             | 13 |
| 5 Procedure .....                            | 13 |
| 5.1 Principle .....                          | 13 |
| 5.2 Significance and use .....               | 13 |
| 5.3 Interferences .....                      | 14 |
| 5.3.1 Co-eluting compounds .....             | 14 |
| 5.3.2 Electron capture detector (ECD) .....  | 14 |
| 5.3.3 Atomic emission detector (AED) .....   | 14 |
| 5.3.4 Mass spectrometer (MS).....            | 14 |
| 5.3.5 MS/MS .....                            | 14 |
| 5.3.6 Interference from the matrix.....      | 14 |
| 5.4 Apparatus.....                           | 15 |
| 5.4.1 Balance .....                          | 15 |
| 5.4.2 Gas chromatography system .....        | 15 |
| 5.4.3 Data system .....                      | 16 |
| 5.5 Reagents and materials.....              | 16 |
| 5.5.1 Purity of reagents .....               | 16 |
| 5.5.2 Gases.....                             | 16 |
| 5.5.3 Solvents .....                         | 16 |
| 5.6 Standard materials .....                 | 16 |
| 5.6.1 Dibenzyl disulfide (DBDS) .....        | 16 |
| 5.6.2 Diphenyl disulfide (DPDS) .....        | 16 |
| 5.6.3 Blank oil .....                        | 16 |
| 5.7 Standard solutions .....                 | 17 |
| 5.7.1 Stock solution.....                    | 17 |
| 5.7.2 Internal standard (IS) solution.....   | 17 |
| 6 Instrument set-up .....                    | 17 |
| 6.1 Gas chromatograph .....                  | 17 |
| 6.1.1 General .....                          | 17 |
| 6.1.2 Carrier gas .....                      | 17 |
| 6.1.3 Injector .....                         | 17 |
| 6.1.4 Separation parameters .....            | 17 |
| 6.1.5 ECD detection .....                    | 18 |
| 6.1.6 AED detection .....                    | 18 |
| 6.1.7 MS detection .....                     | 18 |
| 6.1.8 MS/MS detection .....                  | 18 |
| 6.2 Calibration.....                         | 19 |
| 6.2.1 General .....                          | 19 |
| 6.2.2 Calibration procedure .....            | 19 |

|       |                                                                                                                                                                                                                      |    |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 6.2.3 | Response factor determination (ECD and AED).....                                                                                                                                                                     | 19 |
| 6.2.4 | Response factor determination (MS).....                                                                                                                                                                              | 19 |
| 6.2.5 | Response factor determination (MS/MS).....                                                                                                                                                                           | 20 |
| 6.3   | Analysis .....                                                                                                                                                                                                       | 20 |
| 6.3.1 | Sample pre-treatment .....                                                                                                                                                                                           | 20 |
| 6.3.2 | Sample injection .....                                                                                                                                                                                               | 20 |
| 6.3.3 | Chromatographic run .....                                                                                                                                                                                            | 20 |
| 6.3.4 | Peak integration .....                                                                                                                                                                                               | 20 |
| 6.4   | Calculations .....                                                                                                                                                                                                   | 21 |
| 6.4.1 | ECD and AED.....                                                                                                                                                                                                     | 21 |
| 6.4.2 | Mass spectrometer (MS).....                                                                                                                                                                                          | 21 |
| 6.4.3 | MS/MS .....                                                                                                                                                                                                          | 21 |
| 6.5   | Results.....                                                                                                                                                                                                         | 21 |
| 7     | Precision data .....                                                                                                                                                                                                 | 21 |
| 7.1   | Detection limit .....                                                                                                                                                                                                | 21 |
| 7.2   | Repeatability .....                                                                                                                                                                                                  | 22 |
| 7.3   | Reproducibility .....                                                                                                                                                                                                | 22 |
| 8     | Report.....                                                                                                                                                                                                          | 22 |
|       | Annex A (informative) Figures with typical chromatograms and results .....                                                                                                                                           | 23 |
|       | Annex B (informative) Operating parameters for other suitable detectors .....                                                                                                                                        | 30 |
|       | Bibliography.....                                                                                                                                                                                                    | 31 |
|       | Figure A.1 – GC-ECD chromatogram of 2 mg kg <sup>-1</sup> DBDS and DPDS (IS) in white mineral oil.....                                                                                                               | 23 |
|       | Figure A.2 – GC-ECD chromatogram of 200 mg kg <sup>-1</sup> DBDS and DPDS (IS) in white mineral oil.....                                                                                                             | 24 |
|       | Figure A.3 – GC-ECD chromatogram of commercial mineral insulating oil with a known DBDS contamination.....                                                                                                           | 24 |
|       | Figure A.4 – GC-ECD chromatogram of commercial mineral insulating oil with no known DBDS contamination.....                                                                                                          | 25 |
|       | Figure A.5 – GC-ECD chromatogram of commercial mineral insulating oil with known DBDS contamination fortified with a commercial polychlorinated biphenyls (PCBs) formulation.....                                    | 25 |
|       | Figure A.6 – Carbon and sulfur (C-S) oil finger prints of a commercial mineral insulating oil with known DBDS contamination obtained with GC-AED .....                                                               | 26 |
|       | Figure A.7 – C-S oil fingerprints of a commercial mineral insulating oil with no known DBDS contamination obtained with GC-AED .....                                                                                 | 26 |
|       | Figure A.8 – C-S oil fingerprints of a commercial mineral insulating oil with known DBDS contamination obtained with GC-AED .....                                                                                    | 27 |
|       | Figure A.9 – Extracted ion chromatograms of DPDS (IS) molecular ion m/z 218 and DBDS molecular ion m/z 246 in white mineral fortified with DBDS, concentration 4 mg kg <sup>-1</sup> .....                           | 27 |
|       | Figure A.10 – Extracted ion chromatograms DPDS (IS) molecular ion m/z 218 and DBDS molecular ion m/z 246 in commercial mineral insulating oil with known DBDS contamination .....                                    | 28 |
|       | Figure A.11 – Extracted ion chromatograms m/z 109 derived from CID of DPDS (IS) molecular ion m/z 218 and m/z 91 derived from CID of DBDS molecular ion m/z 246 in white mineral fortified with DBDS (4 mg/kg) ..... | 28 |

Figure A.12 – Extracted ion chromatograms  $m/z$  109 derived from CID of DPDS (IS) molecular ion  $m/z$  218 and  $m/z$  91 derived from CID of DBDS molecular ion  $m/z$  246 in a commercial mineral oil with known DBDS contamination ..... 29

Table 1 – Column oven temperature programming parameters ..... 18

Table 2 – Mass spectrometer parameters ..... 18

Table 3 – Repeatability limit..... 22

Table 4 – Reproducibility limit ..... 22

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62697-1:2012

## INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

# TEST METHODS FOR QUANTITATIVE DETERMINATION OF CORROSIVE SULFUR COMPOUNDS IN UNUSED AND USED INSULATING LIQUIDS –

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

## FOREWORD

- 1) The International Electrotechnical Commission (IEC) is a worldwide organization for standardization comprising all national electrotechnical committees (IEC National Committees). The object of IEC is to promote international co-operation on all questions concerning standardization in the electrical and electronic fields. To this end and in addition to other activities, IEC publishes International Standards, Technical Specifications, Technical Reports, Publicly Available Specifications (PAS) and Guides (hereafter referred to as "IEC Publication(s)"). Their preparation is entrusted to technical committees; any IEC National Committee interested in the subject dealt with may participate in this preparatory work. International, governmental and non-governmental organizations liaising with the IEC also participate in this preparation. IEC collaborates closely with the International Organization for Standardization (ISO) in accordance with conditions determined by agreement between the two organizations.
- 2) The formal decisions or agreements of IEC on technical matters express, as nearly as possible, an international consensus of opinion on the relevant subjects since each technical committee has representation from all interested IEC National Committees.
- 3) IEC Publications have the form of recommendations for international use and are accepted by IEC National Committees in that sense. While all reasonable efforts are made to ensure that the technical content of IEC Publications is accurate, IEC cannot be held responsible for the way in which they are used or for any misinterpretation by any end user.
- 4) In order to promote international uniformity, IEC National Committees undertake to apply IEC Publications transparently to the maximum extent possible in their national and regional publications. Any divergence between any IEC Publication and the corresponding national or regional publication shall be clearly indicated in the latter.
- 5) IEC itself does not provide any attestation of conformity. Independent certification bodies provide conformity assessment services and, in some areas, access to IEC marks of conformity. IEC is not responsible for any services carried out by independent certification bodies.
- 6) All users should ensure that they have the latest edition of this publication.
- 7) No liability shall attach to IEC or its directors, employees, servants or agents including individual experts and members of its technical committees and IEC National Committees for any personal injury, property damage or other damage of any nature whatsoever, whether direct or indirect, or for costs (including legal fees) and expenses arising out of the publication, use of, or reliance upon, this IEC Publication or any other IEC Publications.
- 8) Attention is drawn to the Normative references cited in this publication. Use of the referenced publications is indispensable for the correct application of this publication.
- 9) Attention is drawn to the possibility that some of the elements of this IEC Publication may be the subject of patent rights. IEC shall not be held responsible for identifying any or all such patent rights.

International Standard IEC 62697-1 has been prepared by IEC technical committee 10: Fluids for electrotechnical applications.

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

| FDIS        | Report on voting |
|-------------|------------------|
| 10/887/FDIS | 10/891/RVD       |

Full information on the voting for the approval of this standard can be found in the report on voting indicated in the above table.

This publication has been drafted in accordance with the ISO/IEC Directives, Part 2.

The committee has decided that the contents of this publication will remain unchanged until the stability date indicated on the IEC web site under "<http://webstore.iec.ch>" in the data related to the specific publication. At this date, the publication will be

- reconfirmed,
- withdrawn,
- replaced by a revised edition, or
- amended.

**IMPORTANT – The 'colour inside' logo on the cover page of this publication indicates that it contains colours which are considered to be useful for the correct understanding of its contents. Users should therefore print this document using a colour printer.**

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62697-1:2012

## INTRODUCTION

Sulfur can be present in insulating liquids in various forms, including elemental sulfur, inorganic sulfur compounds and organic sulfur compounds. The number of diverse sulfur species comprised of different isomers and homologous can run into hundreds. The total sulfur (TS) concentration in insulating liquids depends on the origin of the liquid, refining processes and the degree of refining and formulation including addition of additives to the base oils. Base oils include mineral based paraffinic and naphthenic oils, synthetic iso-paraffins obtained through gas to liquid conversion process (GTL-Fischer-Tropsch), esters, poly alpha olefins, poly alkylene glycols, etc. Additives can be comprised of electrostatic discharge depressants, metal deactivators, metal passivators, phenolic and sulfur containing antioxidants such as the polysulfides, disulfides, dibenzyl disulfide (DBDS), etc.

Certain sulfur compounds present in the insulating liquids exhibit antioxidant and metal deactivating properties without being corrosive, whereas other sulfur compounds have been known to react with metal surfaces. Specifically, sulfur compounds such as mercaptans are very corrosive to metallic components of electrical devices. Presence of these corrosive sulfur species has been linked to failures of electrical equipment used in generation, transmission and distribution of electrical energy for several decades. Therefore, the IEC standard for mineral insulating oils states that corrosive sulfur compounds shall not be present in unused and used insulating liquids (see IEC 60296) [5]<sup>1</sup>.

Recently, the serious detrimental impact of corrosive sulfur has been linked to the presence of a specific highly corrosive sulfur compound, DBDS. This compound has been found in certain mineral insulating oils [1, 14, 15, 16]; presence of this compound has been shown to result in copper sulfide formation on the surfaces of copper conductors under normal operating conditions of transformers [2].

Current standard test methods for detection of corrosive sulfur (ASTM D1275, methods A and B, and DIN 51353) and potentially corrosive sulfur in used and unused insulating oil (IEC 62535) are empirical and qualitative. These methods rely on visual and subjective perception of colour profiles. The methods do not yield quantitative results in regard to the concentration of DBDS or other corrosive sulfur compounds present in insulating liquids.

Furthermore, methods for corrosive sulfur and potentially corrosive sulfur in insulating liquids (ASTM D1275, method B and IEC 62535) are applicable only to mineral insulating oils that do not contain a metal passivator additive, the methods otherwise can yield negative results even when corrosive sulfur compounds are present in the insulating liquids – thus providing a false negative test result. On the other hand, the test method when used with aged insulating oils (e.g. those with relative high acidity), may give ambiguous results and lead to a false positive test result. Further analysis of insulating liquids is stipulated, e.g. IEC 62535 specifies that if there are any doubts in the interpretation of the results of inspection of paper, the composition of precipitate should be analyzed by other methods (for example by SEM-EDX).

For this reason, IEC TC 10 WG 37 was set up to prepare test methods for the unambiguous quantitative determination of corrosive sulfur compounds in unused and used insulating liquids. Because of the complexity of such determinations, the test methods are divided into three parts:

Part 1 – Test method for quantitative determination of dibenzyl disulfide (DBDS).

Part 2 – Test methods for quantitative determination of total corrosive sulfur (TCS).

Part 3 – Test methods for quantitative determination of total mercaptans and disulfides (TMD) and other targeted corrosive sulfur species.

---

<sup>1</sup> Figures in square brackets refer to the bibliography.

### **Health and safety**

This part of IEC 62697 does not purport to address all the safety problems associated with its use. It is the responsibility of the user of the standard to establish appropriate health and safety practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.

The insulating liquids which are the subject of this standard should be handled with due regard to personal hygiene. Direct contact with eyes may cause slight irritation. In the case of eye contact, irrigation with copious quantities of clean running water should be carried out and medical advice sought.

Some of the tests specified in this standard involve the use of processes that could lead to a hazardous situation. Attention is drawn to the relevant standard for guidance.

### **Environment**

This standard involves mineral insulating oils, natural ester insulating liquids, chemicals and used sample containers. The disposal of these items should be carried out in accordance with current national legislation with regard to the impact on the environment. Every precaution should be taken to prevent the release of chemicals used during the test into the environment.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of 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 dibenzyl disulfide (DBDS)

### 1 Scope

This part of IEC 62697 specifies a test method for the quantitative determination of corrosive sulfur compounds-dibenzyl disulfide (DBDS) in used and unused insulating liquids over a 5 – 600 mg kg<sup>-1</sup> concentration range.

### 2 Normative references

The following documents, in whole or in part, are normatively referenced in this document and are indispensable for its application. For dated references, only the edition cited applies. For undated references, the latest edition of the referenced document (including any amendments) applies.

IEC 60475, *Method of sampling liquid dielectrics*

IEC 62535:2008, *Insulating liquids – Test method for detection of potentially corrosive sulfur in used and unused insulating oil*

### 3 Terms, definitions and abbreviations

For the purposes of this document, the following terms, definitions and abbreviations apply.

#### 3.1 Terms and definitions

##### 3.1.1

##### **accuracy**

closeness of agreement between test result and the accepted reference value

##### 3.1.2

##### **additive**

a suitable chemical substance that is deliberately added to insulating liquid in order to improve certain characteristics

Note 1 to entry: Examples include antioxidants, pour-point depressants, electrostatic charging tendency depressant such as benzotriazol (BTA) metal passivator or deactivators, antifoam agent, refining process improver, etc.

##### 3.1.3

##### **atomic emission detector**

AED

simultaneously monitors emissions of radiation resulting from atomic species excited in a microwave-induced plasma and permits quantitative determination of selected heteroatoms in compounds that elute from a GC column

Note 1 to entry: AED thus provides heteroatom profiles, i.e. “fingerprints” of complex samples such as insulating liquids.

### 3.1.4

#### **contaminants**

foreign substances or materials in an insulating liquid or gas which usually has a deleterious effect on one or more properties

[SOURCE: IEC 60050-212:2010, 212-17-27, modified]

### 3.1.5

#### **corrosion**

disintegration of a metal due to chemical reactions with sulfur and other chemical species in insulating liquids

### 3.1.6

#### **corrosive sulfur**

free sulfur and corrosive sulfur compounds detected by subjecting metals such as copper to contact with an insulating liquid under standardized conditions

[SOURCE: IEC 60050-212:2010, 212-18-20]

### 3.1.7

#### **dibenzyl disulfide**

DBDS

aromatic disulfide containing two benzyl functionalities with a molecular formula  $C_{14}H_{14}S_2$ , nominal molecular mass of 246 and a melting point of  $71\text{ °C} - 72\text{ °C}$

### 3.1.8

#### **diphenyl disulfide**

DPDS

aromatic disulfide with two phenyl functionalities with a molecular formula  $C_{12}H_{10}S_2$ , nominal molecular mass of 218 and a melting point of  $61\text{ °C} - 62\text{ °C}$

### 3.1.9

#### **electron capture detector**

ECD

device used for quantification of compounds with high electron affinity such as polychlorinated aromatics, nitroaromatics and aromatic disulfides present in gas chromatography effluent at very low concentrations

Note 1 to entry: ECD can have a radioactive internal ionization source (e.g.  $^{63}\text{Ni}$ ) or thermal electron produced through photo-induced ionization (e.g. helium discharge – HD or photoionization – PID).

### 3.1.10

#### **flame photometric detector**

FPD

detector that uses the chemiluminescent reaction of sulfur-containing compounds in a cool hydrogen/air flame that result in the formation of excited  $S_2^*$  species, which decays with broad radiant out around 394 nm that is monitored with an interference filter and a photomultiplier

### 3.1.11

#### **homologue**

compound belonging to a series of compounds that differ in the number of repeating groups

### 3.1.12

#### **internal standard**

IS

substance which is similar in the chemical behaviour (chemical structure – polarity) and analytical response to a certain target analyte

Note 1 to entry: A defined volume of the internal standard solution is added to both the sample and calibration solutions such that they both contain an identical concentration.

**3.1.13****isomer**

compounds that have the same molecular formula but different structural formula

**3.1.14****gas chromatograph**

device used for separating volatile and semi-volatile compounds in mixtures that can be vaporized without decomposition through differential migration with a carrier gas through a column

**3.1.15****mass spectrometer**

MS

instrument used for ionizing neutral chemical species and separating ions according to their mass to charge ratio

Note 1 to entry: It permits determining concentrations of target compounds in complex mixtures such as insulating liquids.

**3.1.16****mercaptans (thiols) and disulfides**

corrosive organic compounds that contain the functional group composed of a sulfur-hydrogen bond (-SH); disulfides are corrosive compounds that contain a linked pair of sulfur atoms (S-S, disulfide bond)

**3.1.17****precision**

closeness of agreement between independent test results obtained under stipulated conditions (repeatability conditions or reproducibility conditions)

**3.1.18****potentially corrosive sulfur**

organo-sulfur compounds present in transformer oils that may cause copper sulfide formation

Note 1 to entry: Some of these compounds may be initially corrosive, or become corrosive under certain operating conditions.

[SOURCE: IEC 62535:2008, 3.1]

**3.1.19****qualitative analysis**

analysis that establishes the presence or the absence of a compound in a sample

**3.1.20****quantitative analysis**

analysis that establishes the amount or concentration of a compound in a sample

**3.1.21****repeatability conditions**

conditions where independent test results are obtained with the same method on identical test items in the same laboratory

**3.1.22****repeatability limits**

*r*

value less than or equal to which the absolute difference between two test results obtained under repeatability conditions may be expected to be with a probability of 95 %

### 3.1.23

#### **reproducibility conditions**

conditions where independent test results are obtained with the same method on identical test items in different laboratories with different operators using different equipment

### 3.1.24

#### **reproducibility limits**

*R*

value less than or equal to which the absolute difference between two test results obtained under reproducible conditions may be expected to be with a probability of 95 %

### 3.1.25

#### **sulfur chemiluminescence detector**

SCD

detector that makes use of a dual plasma burner to combust sulfur-containing compounds to yield sulfur monoxide (SO)

Note 1 to entry: A photomultiplier tube detects the light produced by the chemiluminescent reaction of SO with ozone. This results in a linear and equimolar response to the sulfur compounds without interference from most sample matrices.

### 3.1.26

#### **tandem mass spectrometer**

MS/MS

system that permits selection of specific precursor ion/s and dissociation of these ions to produce characteristic fragment ion/s

Note 1 to entry: Monitoring of fragment ions permits matrix interference-free quantification of targeted compounds in complex samples.

### 3.1.27

#### **total corrosive sulfur**

TCS

sum of all free and chemically bound sulfur in an insulating liquid that reacts with metals such as copper under certain operating conditions

### 3.1.28

#### **total sulfur**

TS

sum of all free sulfur and chemically bound sulfur present in an insulating liquid

### 3.1.29

#### **trueness**

closeness of agreement between the average value obtained from large series of test results and an accepted reference value

### 3.1.30

#### **unused mineral insulating oil**

mineral insulating oil as delivered by the supplier

Note 1 to entry: Such oil should not have been used in, nor been in contact with, electrical equipment not required for manufacture, storage or transportation.

Note 2 to entry: The manufacturer and supplier of unused oil will have taken all reasonable precautions to ensure that there is no contamination with polychlorinated biphenyls or terphenyls (PCBs, PCTs), used, reclaimed or dechlorinated oil or other contaminants

[SOURCE: IEC 60296:2012, definition 3.9, modified]

### 3.2 Abbreviations

| Abbreviation | Term                              |
|--------------|-----------------------------------|
| AED          | atomic emission detection         |
| DBDS         | dibenzyl disulfide                |
| DPDS         | diphenyl disulfide                |
| ECD          | electron capture detector         |
| EI           | electron ionization               |
| FPD          | flame photometric detector        |
| GC           | gas chromatography                |
| IS           | internal standard                 |
| MS           | mass spectrometer                 |
| SCD          | sulfur chemiluminescence detector |
| MS/MS        | tandem mass spectrometer          |
| TCS          | total corrosive sulfur            |
| TS           | total sulfur                      |

## 4 Sampling

Samples shall be taken, following the procedure given in IEC 60475. A representative portion shall be taken after thorough mixing. The specific sampling technique can affect the accuracy of this test method.

Precautions should be taken to prevent cross-contamination during sampling.

## 5 Procedure

### 5.1 Principle

The oil sample is diluted approximately 1:20 with a suitable solvent, fortified with a known amount of an internal standard (IS) such as DPDS, and injected into the split/splitless injector of a gas chromatograph equipped with a suitable detector including an electron capture detector (ECD), an atomic emission detector (AED), a sulfur chemiluminescence detector (SCD), a flame photometric detector (FPD), a mass spectrometer (MS) or a tandem mass spectrometer (MS/MS).

Separation of oil constituents, DBDS (if present) and DPDS is achieved with a suitable column such as a 30 m to 60 m × 0,25 mm (internal diameter) fused silica column with 5 % polyphenylsiloxane and 95 % methylpolysiloxane or other suitable stationary phase and helium or other suitable carrier gas. Separation is facilitated through temperature programming over a suitable temperature range. DBDS is monitored with the detector and quantified with the internal standard.

NOTE Other suitable detectors such as sulfur chemiluminisence detector or flame photometric detector can be used. However, these detectors were not used during the Round Robin Tests.

### 5.2 Significance and use

This test method describes the determination of DBDS in insulating liquids for analysis.

DBDS is an aromatic organosulfur compound, which may be present in insulating liquids and impart oxidation stability to the liquids. However, DBDS can react with copper and other metal conductors in transformers, reactors and other similar devices to form copper and other metal

sulfides. Therefore, this compound is classified as potentially corrosive sulfur (see IEC 62535).

DBDS has been found in insulating mineral oils at concentrations ranging between 5 mg kg<sup>-1</sup> and 600 mg kg<sup>-1</sup>, but it may be present at levels outside this range, in oils that have been blended, or oils in which DBDS have been consumed through its reaction with the copper or other metals.

This method can be used for detecting and quantifying DBDS content in used and unused insulating liquids.

### **5.3 Interferences**

#### **5.3.1 Co-eluting compounds**

Interferences experienced during quantitative determination of DBDS will vary with the detector used for quantification of DBDS separated with the gas chromatographic column.

#### **5.3.2 Electron capture detector (ECD)**

An ECD is a very sensitive and selective detector that responds to volatile/semi-volatile compounds with high electron affinity. It has gained wide acceptance and use due to its very high sensitivity and selectivity for certain classes of compounds, including halogenated hydrocarbons, organometallic compounds, nitriles, or nitro compounds and disulfides. Presence of such compounds especially polychlorinated biphenyls (PCBs) in insulating liquids can cause interference. In such cases an alternate detector should be used.

#### **5.3.3 Atomic emission detector (AED)**

An AED responds to volatile and semi-volatile compounds separated with a gas chromatograph that contains carbon and selected heteroatoms, including sulfur, nitrogen, oxygen and halogens (fluorine, chlorine, bromine and iodine). AED can thus provide a carbon and heteroatom fingerprint of complex mixtures such as insulating liquids. It can be used for quantification of selected additives and their homologues with minimum interferences. It can also be used for determination of origin and formulation through pattern recognition. Interferences can arise from co-eluting sulfur compounds.

#### **5.3.4 Mass spectrometer (MS)**

MS is a very sensitive and selective detector that responds to the volatile and semi-volatile compounds. It has gained wide acceptance and use due to its very high sensitivity and selectivity for a broad class of compounds. Compounds present in the GC effluent that give yield ions at m/z 246 or m/z 218 will cause interference if such compounds elute from the GC column with retention times similar to those of the DBDS and DPDS (IS).

#### **5.3.5 MS/MS**

MS/MS is a highly sensitive detector that can yield greater specificity for targeted volatile and semi-volatile compounds separated with a gas chromatograph. It minimizes background interferences arising from complex matrices and enhances certainty in quantitative determination of DBDS, other compounds, their isomers (compounds with the same elemental composition but different connectivity) and their homologues (compounds with the same functional group(s) but a different carbon chain) in insulating liquids. This detector provides a largely interference-free response.

#### **5.3.6 Interference from the matrix**

The insulating liquid matrix is comprised of hydrocarbons that do not respond well in the ECD; therefore, matrix interference should be low with GC-ECD.

AED response is selective for heteratoms present in an organic compound; therefore, matrix interference should not be encountered.

It is possible that certain insulating liquids can contain molecules that yield ions at  $m/z$  246 and  $m/z$  218. Such molecules can cause interferences with GC-MS.

MS/MS response is highly specific for target compound; therefore, matrix interference should not be present.

## **5.4 Apparatus**

### **5.4.1 Balance**

A balance with a capability for automatic tare, accuracy down to 0,001 g, and a maximum weight range of  $\geq 100$  g is required.

### **5.4.2 Gas chromatography system**

#### **5.4.2.1 General**

Gas chromatograph equipped with:

- a split/splitless injector with temperature stability of better than 0,5 °C and maximum operating temperature above 300 °C;
- an injection device suitable for introducing 1  $\mu$ l – 10  $\mu$ l liquids into the column (an automated sampling injection device is preferred);
- a 30 m à 60 m  $\times$  0,25 mm (internal diameter) fused silica capillary column with 5 % phenyl polysiloxane and 95 % methylpolysiloxane or other suitable stationary phase;
- a column oven capable of operation over the 30 °C – 300 °C range with ramp rates of up to 20 °C min<sup>-1</sup>.

#### **5.4.2.2 ECD**

ECD with a <sup>63</sup>Ni foil detector capable of operating at temperature ~ 300 °C with temperature stability of  $\leq 0,5$  °C.

#### **5.4.2.3 Atomic emission detector(AED)**

AED capable of detecting the sulfur emission line at 181 nm (or other suitable sulfur emission line).

#### **5.4.2.4 Mass spectrometer (MS)**

- quadrupole or other suitable MS with an electron ionization (EI) source, operated in positive ion selected ion monitoring (SIM) mode;
- electron energy 70 eV;
- GC – MS interface temperature 270 °C with temperature stability of  $\leq 0,5$  °C;
- source temperature 200 °C or as recommended by the manufacturer.

#### **5.4.2.5 MS/MS**

- triple quadrupole or other suitable MS with an (EI) source, operated in positive ion SIM mode;
- electron energy 70 eV;
- GC – MS interface temperature 270 °C with temperature stability of  $\leq 0,5$  °C;
- source temperature 200 °C or as recommended by the manufacturer;

- system shall permit selection of precursor ions, dissociation of precursor ion into characteristic fragment ions and quantification of the fragment ions.

### 5.4.3 Data system

For control, monitoring, acquisition and storage of analytical data.

## 5.5 Reagents and materials

### 5.5.1 Purity of reagents

Analytical reagent grade chemicals shall be used in all analysis performed with this method.

### 5.5.2 Gases

The carrier gas (He or other suitable gases) shall have purity equal to or better than 99,999 % (grade 5). Refer to the specifications provided by the manufacturer of the GC system to verify the purity requirements.

Make up gas for the ECD shall be nitrogen or other gas specified by the instrument manufacturer.

Collision gas for the MS/MS system shall be argon with purity equal to or better than 99,999 %.

### 5.5.3 Solvents

Toluene may be used for the preparation of the stock solution.

Iso-octane or other suitable solvents should be used for dilution.

Low-boiling solvents such as hexane should not be used because their volatility can cause problems during weighing.

## 5.6 Standard materials

### 5.6.1 Dibenzyl disulfide (DBDS)

DBDS is solid at ambient temperature (melting point 71 °C – 72 °C); its purity shall be  $\geq 97$  %.

Store DBDS in an amber glass bottle with screw cap in a secure place. Keep the bottle away from a source of heat.

### 5.6.2 Diphenyl disulfide (DPDS)

DPDS is solid at ambient temperature (melting point 61 °C – 62 °C); its purity shall be  $\geq 97$  %.

Store DPDS in an amber glass bottle with screw cap in a secure place. Keep the bottle away from any heat source.

### 5.6.3 Blank oil

Insulating liquid that is free from DBDS and DPDS is used for preparation of standard solutions and blank samples.

NOTE White mineral oil with viscosity in the same range as the insulating mineral oil samples is suitable for this purpose.

## 5.7 Standard solutions

### 5.7.1 Stock solution

Prepare a solution of DBDS in toluene with known concentration. It is recommended that a fresh stock solution should be prepared every 3 months. The stock solution should be stored in amber glass bottles with polytetrafluoroethylene (PTFE) lined screw caps in refrigerator at  $\sim 4^{\circ}\text{C}$ . The solution shall be brought to room temperature ( $\sim 25^{\circ}\text{C}$ ) prior to its use.

1 000 mg  $\text{kg}^{-1}$  stock solutions have been found to be stable for at least 3 months. Stability of stock solution should be checked with a fresh standard solution for periods longer than three months.

### 5.7.2 Internal standard (IS) solution

Diphenyl disulfide (DPDS) is recommended as the internal standard. A stock solution of DPDS should be prepared in toluene at 500 mg  $\text{kg}^{-1}$  concentration. It is recommended that a fresh IS stock solution should be prepared every 3 months. The stock solution should be stored in amber glass bottles with PTFE lined screw caps in a refrigerator at  $\sim 4^{\circ}\text{C}$ . The solution shall be brought to room temperature ( $\sim 25^{\circ}\text{C}$ ) prior to its use.

## 6 Instrument set-up

### 6.1 Gas chromatograph

#### 6.1.1 General

Differences between gas chromatographs and detectors from different manufacturers make it impractical to provide detailed operating conditions. Consult the manufacturer's instructions for operating the instrument to facilitate separation and detection of DBDS.

#### 6.1.2 Carrier gas

Helium or other suitable gas with purity higher than 99,999 % is recommended as the carrier gas.

#### 6.1.3 Injector

A split/splitless injector is used to introduce a known amount of sample into the gas chromatographic column. The split/splitless injector parameters should be chosen taking into account the capability of the column and the dilution of the sample.

For samples that have been diluted 20 fold, the split mode is appropriate.

The injector temperature should be maintained at  $275^{\circ}\text{C}$  to avoid condensation of the oil. A borosilicate glass liner with glass-wool is recommended to increase the vaporization rate of the injected sample.

#### 6.1.4 Separation parameters

Capillary columns, 30 m to 60 m, with 0,25 mm internal diameter and  $0,32\ \mu\text{m}$  5 % phenyl 95 % methyl polysiloxane stationary phase thickness, have been found to be suitable for chromatographic separation of DBDS. Good chromatographic separation can also be achieved with columns with other suitable stationary phases (e.g. methyl polysiloxane). When using columns with other stationary phases, chromatographic separation of organo-sulfur compounds should be checked to ensure adequacy of separation prior to the use of columns for DBDS analysis.

Column oven temperature programming parameters given in Table 1 have been found to give satisfactory separation; however, other parameters may be used with other columns.

**Table 1 – Column oven temperature programming parameters**

| Initial temperature<br>°C | Initial hold<br>min. | Ramp<br>rate<br>°C | Final temperature<br>°C | Final hold<br>min. |
|---------------------------|----------------------|--------------------|-------------------------|--------------------|
| 90                        | 0                    | 10                 | 275                     | 10                 |

The temperature ramp may be adjusted to optimize separation and elution time.

A carrier gas flow rate between 0,8 ml/min to 1,5 ml/min is suitable.

#### 6.1.5 ECD detection

Set the ECD detector to a temperature of 280 °C to 340 °C. Nitrogen or other suitable gas is used as the make-up gas. Follow the manufacturer's recommendation for operation of the ECD.

#### 6.1.6 AED detection

Set the AED detector for detecting the sulfur emission line at 181 nm (or other suitable wavelength). Hydrogen and oxygen are normally used as the reagent gases in the discharge tube of the AED emission source.

An automatic correction of background is recommended due to the interferences of carbon at 179 nm. Follow the manufacturer's recommendation for operation of the AED.

#### 6.1.7 MS detection

Operate the MS with an EI source in positive ion mode and set the electron energy at 70 eV. GC-MS interphase and source temperature should be set at 270 °C and 200 °C, respectively. Set the MS in SIM mode for detection and quantification of selected DBDS and DPDS ions given in Table 2. Follow the manufacturer's instruction for setting up the instrument.

**Table 2 – Mass spectrometer parameters**

| DBDS ions | Dwell time<br>ms |
|-----------|------------------|
| 246       | 100              |
| DPDS ions |                  |
| 218       | 100              |

#### 6.1.8 MS/MS detection

Operate the tandem MS with an electron ionization (EI) source in positive ion mode, set electron energy at 70 eV. Detection is carried out with a triple quadrupole mass spectrometer operated with an EI source in the positive ion mode. GC-MS interphase and source temperatures should be set at 270 °C and 200 °C, respectively. In a triple quadrupole system the first quadrupole (Q1) mass filter shall be set to transmit ions with m/z 218 and m/z 246 for DPDS and DBDS. Ion energy should be set at 15 eV. The second quadrupole (Q2) shall be operated as the collision chamber in which collisions of selected precursor ion with argon atoms (Ar) lead to fragment ion through collision induced dissociation (CID). The collision gas pressure shall be set at 0,2 mtorr. The third quadrupole (Q3) shall be set to transmit product ion with m/z 91 and m/z 109 [3]. Follow manufacturer's instructions for setting up of the instrument.

## 6.2 Calibration

### 6.2.1 General

The response of DBDS is compared with the response of a known amount of DPDS (IS).

### 6.2.2 Calibration procedure

Prepare the calibration standard solutions by introducing known volumes of the stock solution (see 5.7.1) in DBDS free mineral oil. Weigh out 0,25 g aliquots of the fortified oil samples to the nearest 0,001 g and dilute with 5ml of isooctane or other suitable solvent. Add a known amount of the IS solution (see 5.7.2) to the calibration standard.

Calibration standard solutions should be prepared fresh each month. If the standard solutions are kept for longer periods, these should be compared with fresh solutions. Calibration standards should cover the 5 mg kg<sup>-1</sup> to 600 mg kg<sup>-1</sup> concentration range, an IS concentration of 50 mg kg<sup>-1</sup> has been found to be satisfactory.

### 6.2.3 Response factor determination (ECD and AED)

Add a known amount of IS solution (see 5.7.2) by weight or using a calibrated syringe (with 50 mg kg<sup>-1</sup> IS).

Analyse the fortified oil samples following the same procedure used for the samples. Run the analysis in triplicate.

Calculate the response factor (*k*) as:

$$k = [A_{IS} \times m_{DBDS}] / [m_{IS} \times A_{DBDS}] \quad (1)$$

where

$A_{IS}$  is the area of the DPDS or other suitable IS peak;

$A_{DBDS}$  is the area of the DBDS peak;

$m_{DBDS}$  is the mass of DBDS added to the oil in mg;

$m_{IS}$  is the mass of DPDS or other suitable IS added to the oil in mg.

### 6.2.4 Response factor determination (MS)

Add a known amount of IS solution (see 5.7.2) by weight or using a calibrated syringe (with 50 mg kg<sup>-1</sup> IS).

Analyse the fortified oil samples following the same procedure used for the samples. Run the analysis in triplicate.

Calculate the constant RF (*k*) as:

$$k = [A_{IS} \times m_{DBDS}] / [m_{IS} \times A_{DBDS}] \quad (2)$$

where

$A_{IS}$  is the area of the molecular ion peak *m/z* 218 of the DPDS (IS); a suitable ion shall be monitored in case a different IS is used;

$A_{DBDS}$  is the area of the molecular ion peak *m/z* 246 of the DBDS;

$m_{DBDS}$  is the known mass of DBDS added to the oil in mg;

$m_{IS}$  is the known mass of DPDS or other suitable IS added to the oil in mg.

### 6.2.5 Response factor determination (MS/MS)

Add a known amount of IS solution (see 5.7.2) by weight or using a calibrated syringe (with 50 mg kg<sup>-1</sup> IS).

Analyse the fortified oil samples following the same procedure used for samples. Run the analysis in triplicate.

Calculate the constant RF (*k*) as:

$$k = [A_{IS} \times m_{DBDS}] / [m_{IS} \times A_{DBDS}] \quad (3)$$

where

*A*<sub>IS</sub> is the area of the fragment ion peak *m/z* 109 resulting from collision-induced dissociation (CID) of molecular ion *m/z* 218 of the DPDS; another suitable ion shall be selected when a different IS is used;

*A*<sub>DBDS</sub> is the area of the fragment ion peak *m/z* 91 resulting from CID of molecular ion *m/z* 246 of the DBDS;

*m*<sub>DBDS</sub> is the known mass of DBDS added to the oil in mg;

*m*<sub>IS</sub> is the known mass of DPDS or other suitable IS added to the oil in mg.

## 6.3 Analysis

### 6.3.1 Sample pre-treatment

Weigh out a 0,25 g aliquot of homogenized oil sample into a glass container to the nearest 0,001 g. Record the weight of sample as *W*<sub>OIL</sub>.

Dilute to 5 ml with isooctane or other suitable solvent.

Add (by weight or volume) a known amount of DPDS; the recommended amount is 50 µg.

Mix the solution obtained by shaking it briefly by hand, and take an aliquot for the analysis.

### 6.3.2 Sample injection

Inject 1 µl of sample solution into the gas chromatographic system by means of a micro syringe. The use of an automated sampler is preferred.

If a split technique is used, set the appropriate split ratio and the injected volume.

### 6.3.3 Chromatographic run

Run the established temperature ramp, acquire and store the detector (ECD, AED or other suitable detector) signal with suitable chromatographic data system.

### 6.3.4 Peak integration

The data systems are equipped with peak integration capability. Verify the proper integration and, in case of error, make manual adjustment if and when required.

Record the area of DBDS peak as *A*<sub>DBDS</sub> and the area of DPDS peak as *A*<sub>IS</sub>; use these for calculating DBDS concentration.

## 6.4 Calculations

### 6.4.1 ECD and AED

Calculate the DBDS concentration in oil with Equation (4):

$$\text{mg kg}^{-1} [\mu\text{g g}^{-1}] \text{ DBDS} = [k \times m_{\text{IS}} \times A_{\text{DBDS}}] / [A_{\text{IS}} \times W_{\text{OIL}}] \quad (4)$$

where

- $A_{\text{IS}}$  is the area of the peak of the DPDS;
- $A_{\text{DBDS}}$  is the area of the peak of the DBDS (if detected);
- $m_{\text{IS}}$  is the mass of DPDS added into the sample oil;
- $W_{\text{OIL}}$  is the amount of oil weighted for the analysis.

### 6.4.2 Mass spectrometer (MS)

Calculate the result as:

$$\text{mg kg}^{-1} [\mu\text{g g}^{-1}] \text{ DBDS} = [k \times m_{\text{IS}} \times A_{\text{DBDS (m/z 246)}}] / [A_{\text{IS (m/z 218)}} \times W_{\text{OIL}}] \quad (5)$$

where

- $A_{\text{IS}}$  is the area of the extracted molecular ion peak m/z 218 of the DPDS, when a different IS is used, another suitable ion peak shall be monitored;
- $A_{\text{DBDS}}$  is the area of the extracted molecular ion peak m/z 246 of the DBDS;
- $m_{\text{IS}}$  is the mass, in mg, of DPDS or other suitable IS added to the sample oil;
- $W_{\text{OIL}}$  is the weight of the oil sample used for the analysis.

### 6.4.3 MS/MS

Calculate the result as:

$$\text{mg kg}^{-1} [\mu\text{g g}^{-1}] \text{ DBDS} = [k \times m_{\text{IS}} \times A_{\text{DBDS (m/z 91)}}] / [A_{\text{IS (DPDS m/z 109)}} \times W_{\text{OIL}}] \quad (6)$$

where

- $A_{\text{IS}}$  is the area of the fragment ion peak m/z 109 resulting from CID of molecular ion m/z 218 of the DPDS; another suitable ion shall be selected when a different IS is used;
- $A_{\text{DBDS}}$  is the area of the extracted ion peak of the DBDS at m/z 91 (if detected);
- $m_{\text{IS}}$  is the mass of DPDS added into the sample oil (in  $\mu\text{g}$ );
- $W_{\text{OIL}}$  is the amount of oil weighted for the analysis (in g).

## 6.5 Results

Report DBDS concentrations in  $\text{mg kg}^{-1}$  to two significant figures.

## 7 Precision data

### 7.1 Detection limit

Detection limit for the procedure outlined above is expected to be  $\leq 5 \text{ mg kg}^{-1}$ . Each laboratory should determine its own detection limit.

## 7.2 Repeatability

Duplicate determinations carried out by one laboratory should be considered suspect at the 95 % confidence level if they differ by more than the value reported in Table 3 (expressed as a percentage of the average value).

**Table 3 – Repeatability limit**

| Concentration<br>mg/kg | Repeatability, <i>r</i><br>% |
|------------------------|------------------------------|
| 17                     | 15                           |
| 150                    | 10                           |
| 350                    | 10                           |
| 430                    | 10                           |

## 7.3 Reproducibility

Duplicate determinations carried out by different laboratories should be considered suspect at the 95 % confidence level if they differ by more than the value reported in Table 4 (expressed in percentage of the average value).

**Table 4 – Reproducibility limit**

| Concentration<br>mg/kg | Reproducibility, <i>R</i><br>% |
|------------------------|--------------------------------|
| 17                     | 20                             |
| 150                    | 15                             |
| 350                    | 15                             |
| 430                    | 15                             |

## 8 Report

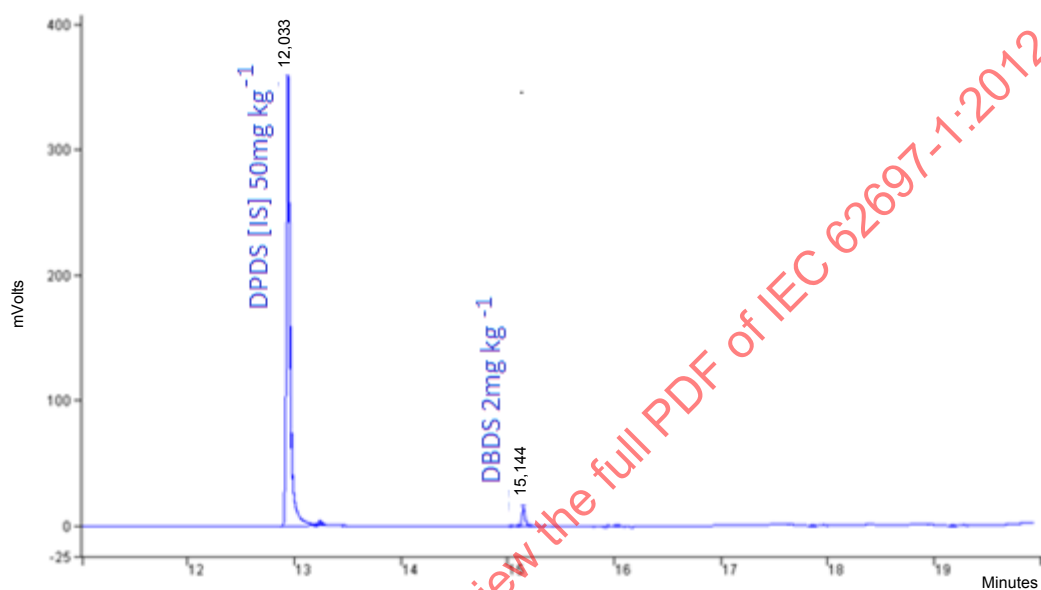
The test report shall contain at least the following information:

- the name of testing laboratory;
- the type and identification of the product tested;
- a reference to this standard, IEC 62697-1.
- the result of the test (see 6.5).
- the procedure used, including the type of detector.
- any deviation, by agreement or otherwise, from the procedure specified.
- the date of the test.

## Annex A (informative)

### Figures with typical chromatograms and results

#### A.1 Chromatograms of DBDS standard and DPDS (IS) in white mineral oil and in mineral insulating oils obtained with GC-ECD



IEC 1603/12

Figure A.1 – GC-ECD chromatogram of 2 mg kg<sup>-1</sup> DBDS and DPDS (IS) in white mineral oil

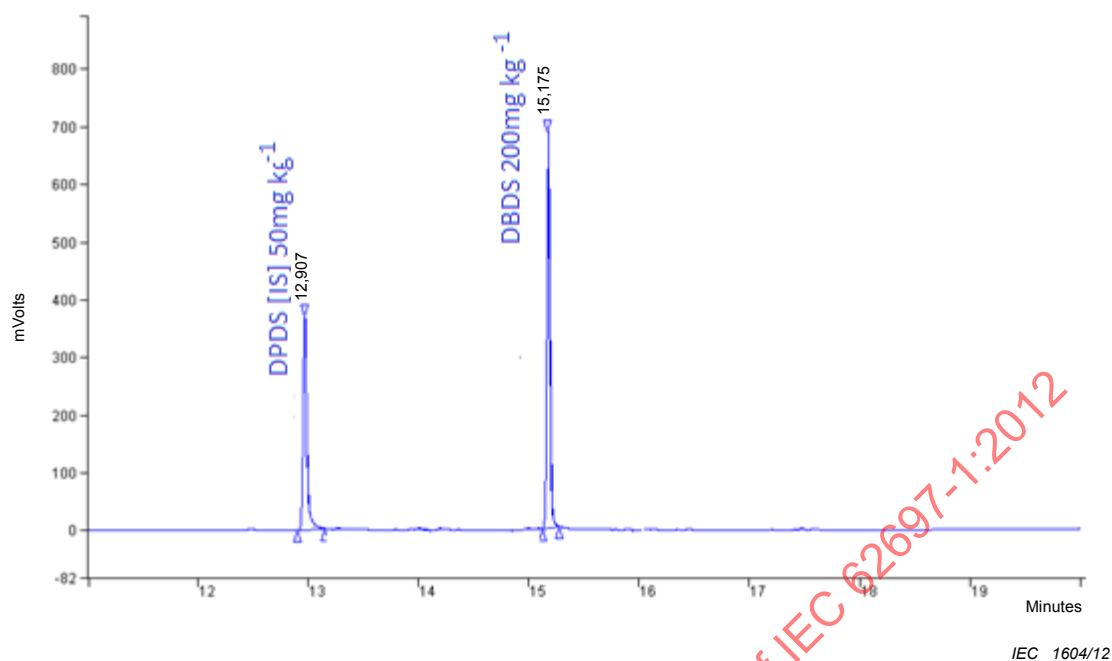


Figure A.2 – GC-ECD chromatogram of 200 mg kg<sup>-1</sup> DBDS and DPDS (IS) in white mineral oil

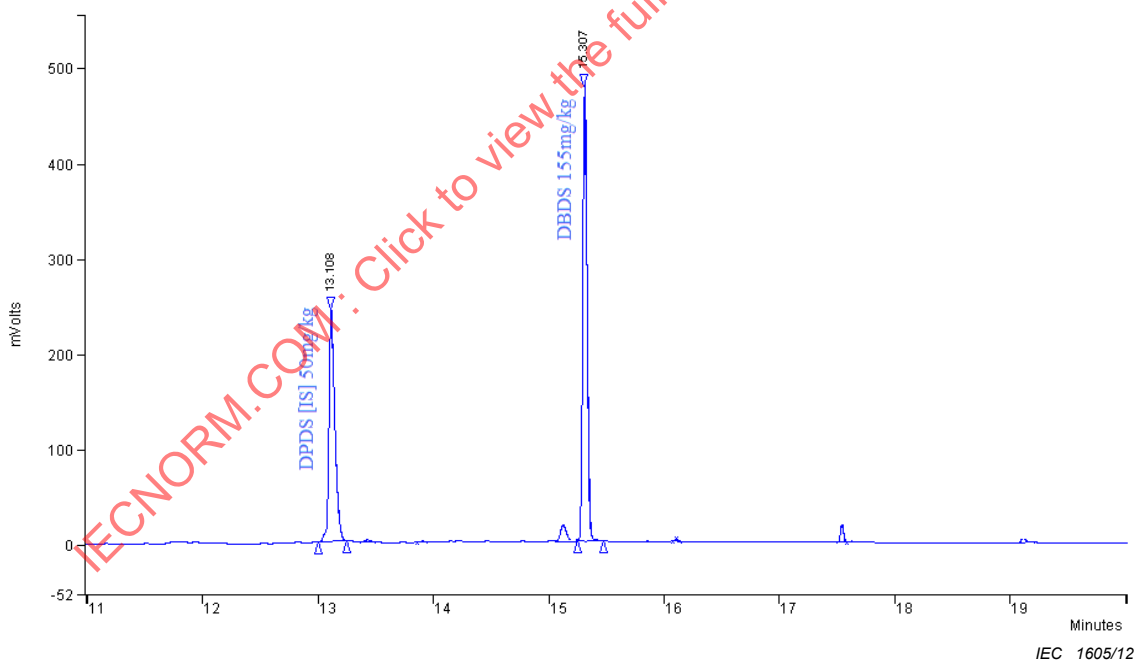
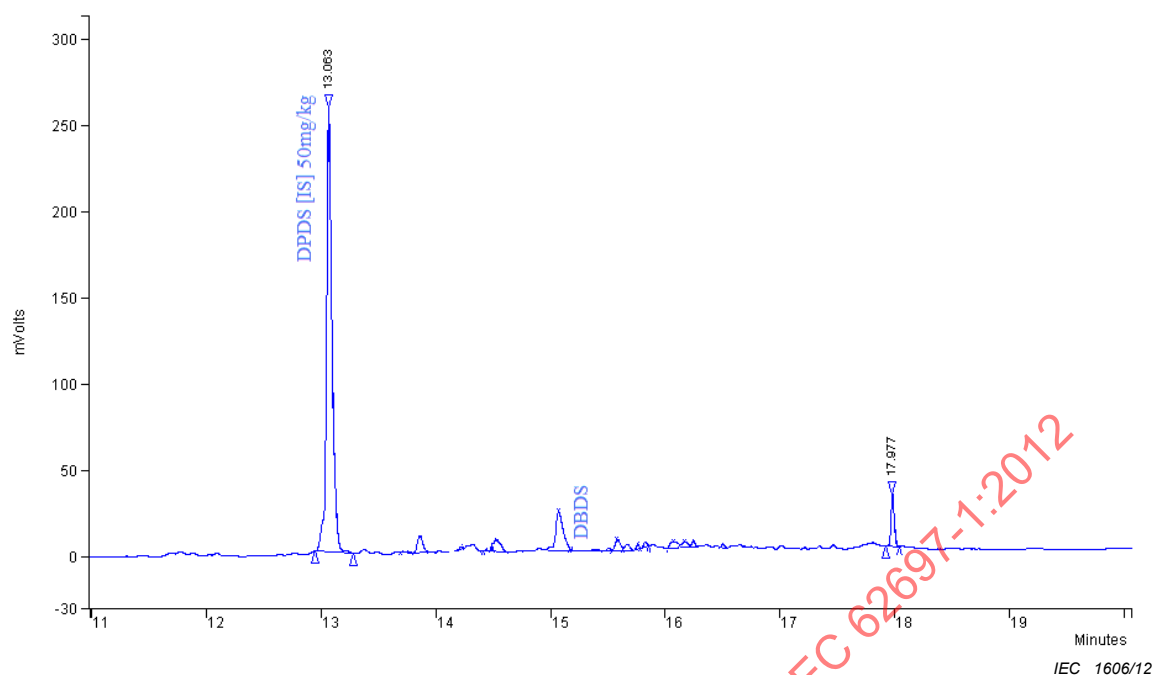
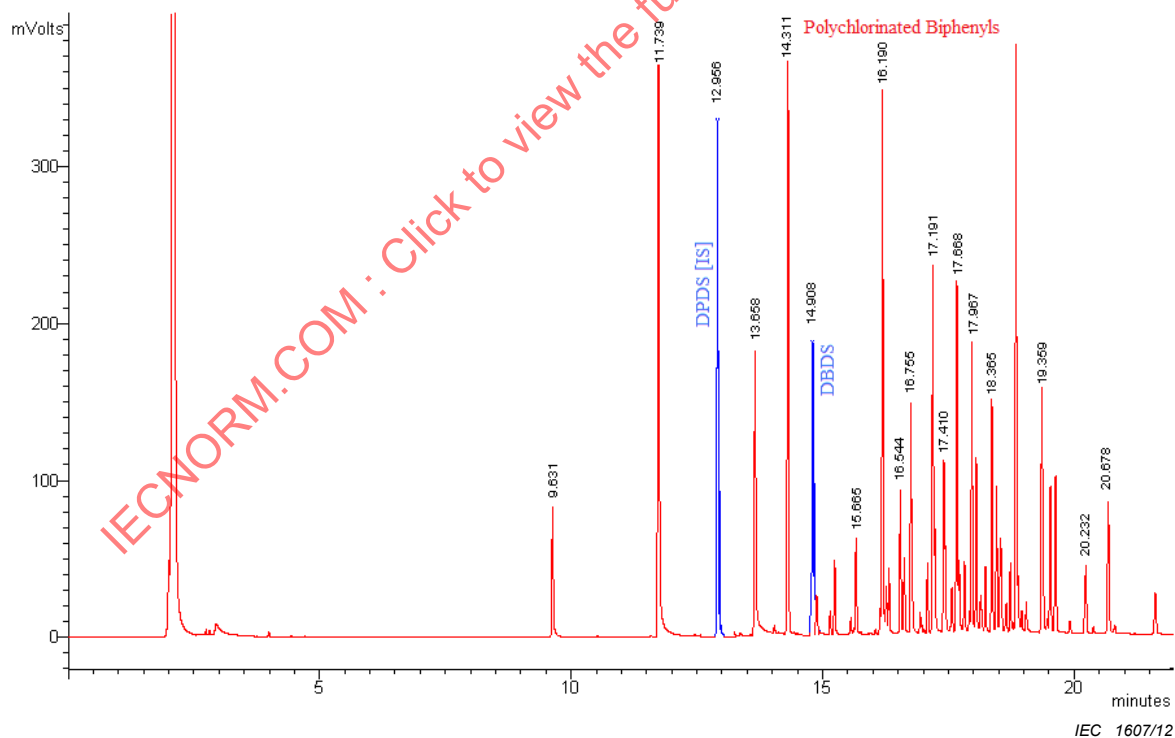


Figure A.3 – GC-ECD chromatogram of commercial mineral insulating oil with a known DBDS contamination

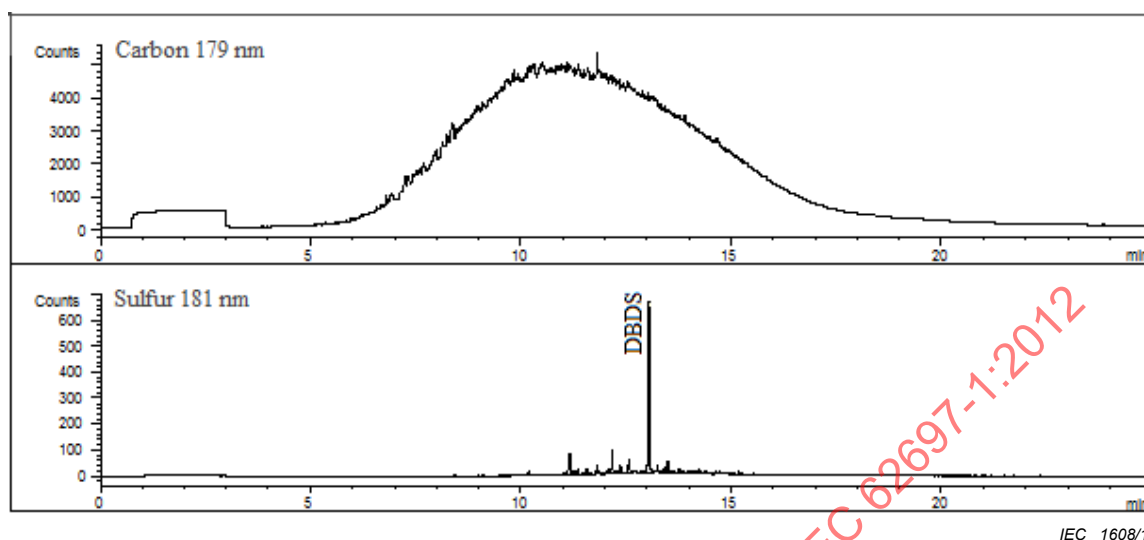


**Figure A.4 – GC-ECD chromatogram of commercial mineral insulating oil with no known DBDS contamination**



**Figure A.5 – GC-ECD chromatogram of commercial mineral insulating oil with known DBDS contamination fortified with a commercial polychlorinated biphenyls (PCBs) formulation**

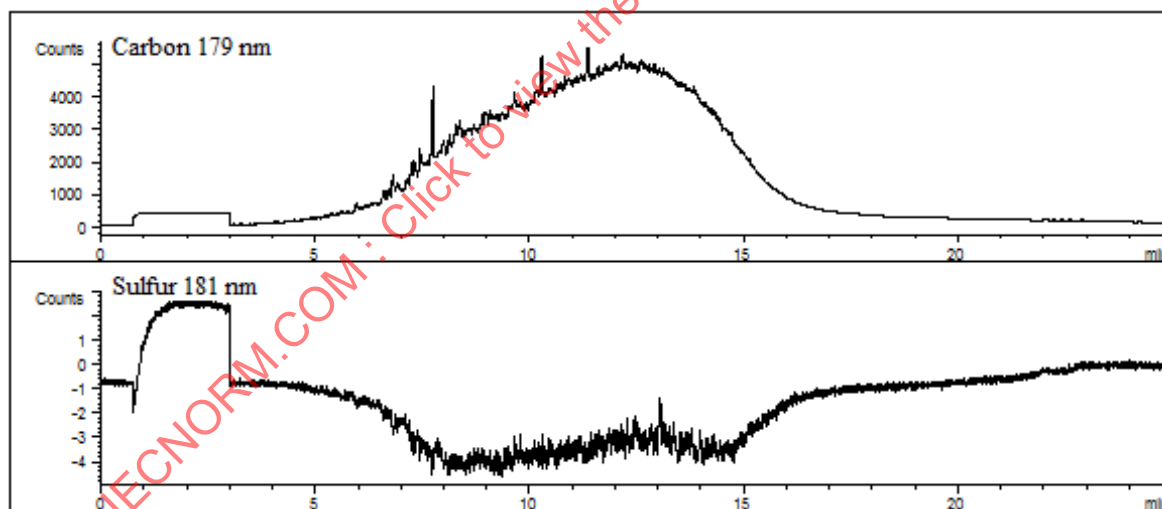
## A.2 Chromatograms of DBDS in mineral insulating oils obtained with GC-AED



IEC 1608/12

NOTE The upper trace represents carbon emission monitored at  $\lambda$  179 nm while the bottom trace represents sulfur emission monitored at 181 nm.

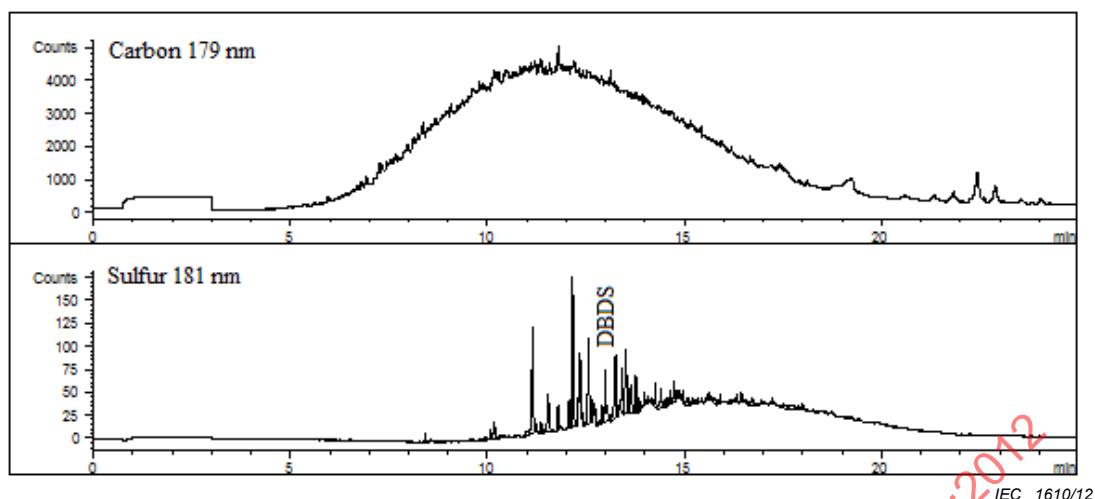
**Figure A.6 – Carbon and sulfur (C-S) oil finger prints of a commercial mineral insulating oil with known DBDS contamination obtained with GC-AED**



IEC 1609/12

NOTE The upper trace represents carbon emission monitored at  $\lambda$  179 nm while the bottom trace represents sulfur emission monitored at 181 nm.

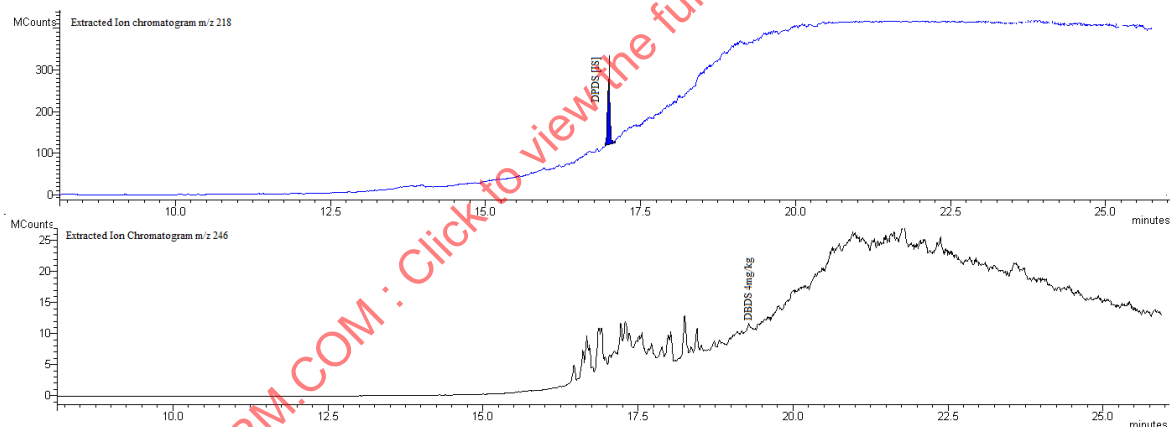
**Figure A.7 – C-S oil fingerprints of a commercial mineral insulating oil with no known DBDS contamination obtained with GC-AED**



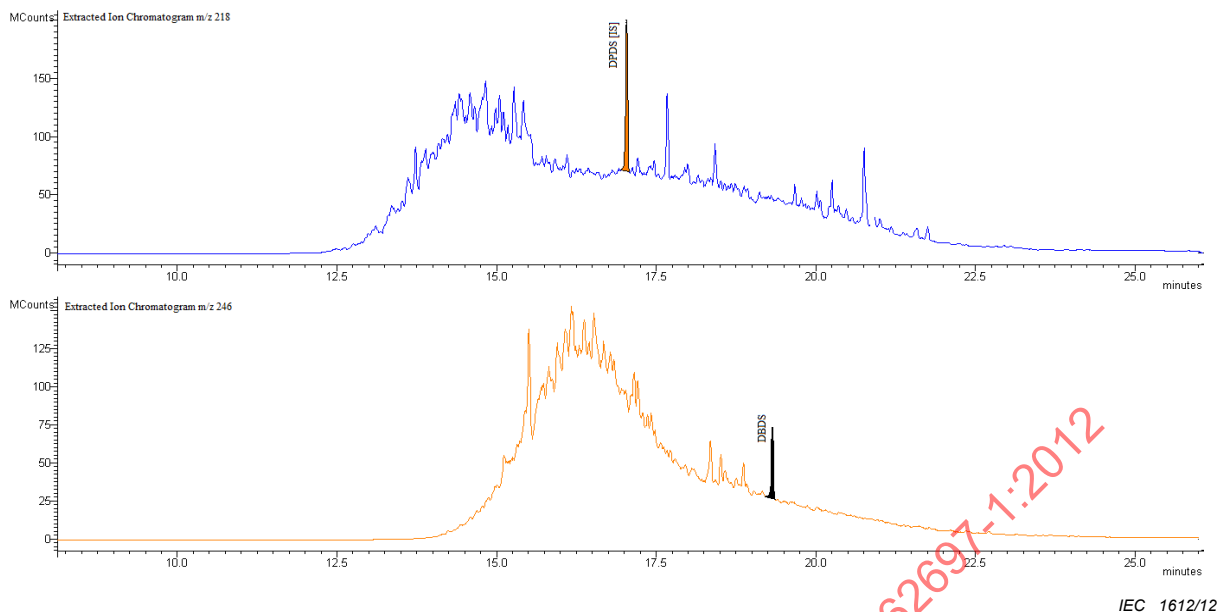
NOTE Observe the presence of other sulfur species (corrosive and non-corrosive sulfur compounds) in the oil.

**Figure A.8 – C-S oil fingerprints of a commercial mineral insulating oil with known DBDS contamination obtained with GC-AED**

### A.3 Extracted ion chromatograms of DBDS in mineral insulating oils obtained with GC-MS

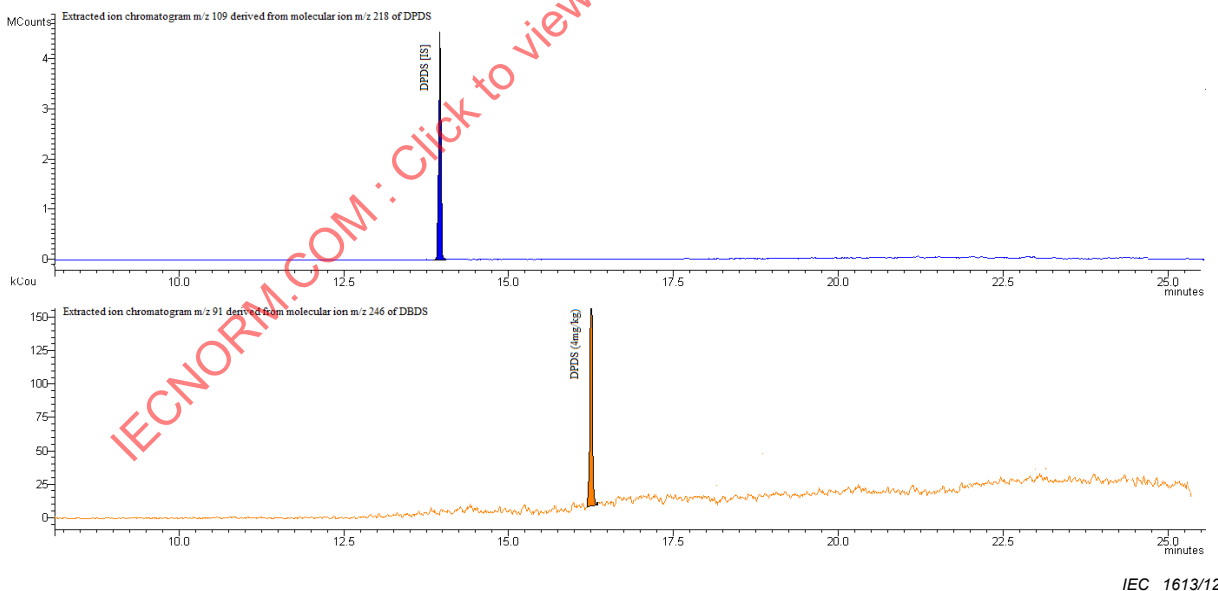


**Figure A.9 – Extracted ion chromatograms of DPDS (IS) molecular ion m/z 218 and DBDS molecular ion m/z 246 in white mineral fortified with DBDS, concentration 4 mg kg<sup>-1</sup>**

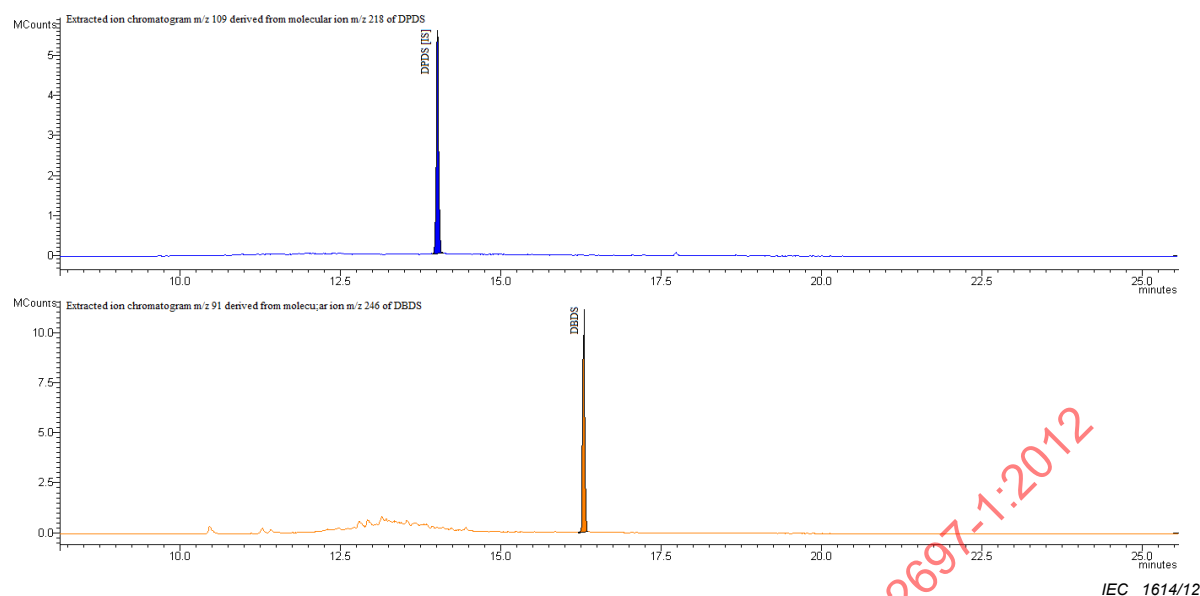


**Figure A.10 – Extracted ion chromatograms DPDS (IS) molecular ion m/z 218 and DBDS molecular ion m/z 246 in commercial mineral insulating oil with known DBDS contamination**

#### A.4 Extracted ion chromatograms of DBDS in mineral insulating oils obtained with GC-MS/MS



**Figure A.11 – Extracted ion chromatograms m/z 109 derived from CID of DPDS (IS) molecular ion m/z 218 and m/z 91 derived from CID of DBDS molecular ion m/z 246 in white mineral fortified with DBDS (4 mg/kg)**



**Figure A.12 – Extracted ion chromatograms m/z 109 derived from CID of DPDS (IS) molecular ion m/z 218 and m/z 91 derived from CID of DBDS molecular ion m/z 246 in a commercial mineral oil with known DBDS contamination**

## **Annex B** (informative)

### **Operating parameters for other suitable detectors**

#### **B.1 Flame photometric detector (FPD)**

The FPD detector provides a selective signal for sulfur species including DBDS in the form of a broad light emission centred around 393 nm. The emission is separated with an interference filter with a 20 nm bandpass with a peak transmission at 393 nm. The filter is mounted in front of a photomultiplier that provides an electrical signal that is amplified and linearized. Typical detector operating conditions are as follows:

- a) temperature 250 °C;
- b) H<sub>2</sub> flow 75 mL min<sup>-1</sup>;
- c) air flow 100 mL min<sup>-1</sup>.

For optimal operating conditions, follow the manufacturer's recommendations.

#### **B.2 Photonization detector (PID)**

PID provides a selective ionization signal for chemical species depending on the ionization energy of the chemical species and the energy of incident photons. Ionization of chemical species occurs when the ionization energy of chemical species is less than the energy of photons. The detector can be used for selective determination of aromatic molecules with lower ionization in the presence of a hydrocarbon background with higher ionization energy. The detector is operated at 250 °C. Photoionization lamps with energy output at 10 eV are suitable for DBDS determination. For optimal operating conditions, follow the manufacturer's recommendations.

## Bibliography

- [1] MAINA, R., SCATIGGIO, F., KAPILA, S., TUMIATTI, V., TUMIATTI, M. and POMPILLI, M., *Dibenzylidissulfide (DBDS) contaminant in used and unused mineral insulating oils*. Cigre SC2,2006(<http://www.cigre-a2.org>)
- [2] CIGRE Technical report 378: *Copper Sulfide in Transformer Insulation*, April 2009
- [3] ANDERSON, K., KAPILA, S., FLANIGAN, V., TUMIATTI, V., MAINA, R. and TUMIATTI, M., *Determination of corrosive sulfur species in mineral insulating oils using GC –AED, GC-MS-MS – FTMS*. Abstract No. 800-2; presented at PittCon 2009, Chicago, IL, March, 2009
- [4] IEC 60050-212:2010, *International Electrotechnical Vocabulary – Part 212: Electrical insulating solids, liquids, and gases*
- [5] IEC 60296, *Fluids for electrotechnical applications – Unused mineral insulating oils for transformers and switchgear*
- [6] IEC 60422, *Mineral insulating oils in electrical equipment – Supervision and maintenance guidance*
- [7] IEC 60567, *Oil filled electrical equipment – Sampling of gases and of oil for analysis of free and dissolved gases – Guidance*
- [8] ISO 5725-1, *Accuracy (Trueness and precision) of measurement methods and results – Part 1: General principles and definitions*
- [9] IUPAC *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*
- [10] ASTM D1275 (Methods A and B), *Standard test method for corrosive sulfur in electrical insulating oils*
- [11] ASTM D130, *Standard test method for corrosiveness to copper from petroleum products by copper strip test*
- [12] DIN 51353, *Testing of insulating oils; detection of corrosive sulfur; silver strip test*
- [13] EN 13601, *Copper and copper alloys. Copper rod, bar and wire for general electrical purposes*
- [14] TUMIATTI, V., POMPILI, M., MAINA, R., SCATIGGIO, F., *Corrosive Sulphur in Mineral Oils: its detection and correlated Transformer Failures*, Proceeding of 2006 IEEE ISEI 2006, Toronto (Canada)
- [15] SCATIGGIO, F., TUMIATTI, V., MAINA, R., POMPILI, M., BARTNIKAS, R., *Corrosive Sulphur in Insulating Oils: its detection and correlated Transformer Failures*, IEEE TRANSACTIONS ON POWER DELIVERY, vol. 23; p. 508-510, ISSN: 0885-8977
- [16] SCATIGGIO, F., TUMIATTI, V., MAINA, R., POMPILI, M., BARTNIKAS, R., *Corrosive sulfur induced failures in oil-filled electrical power transformers and shunt reactors*, IEEE TRANSACTIONS ON POWER DELIVERY, vol. 24; p. 1240-1248, ISSN: 0885-8977
-

## SOMMAIRE

|                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------|----|
| AVANT-PROPOS .....                                          | 35 |
| INTRODUCTION.....                                           | 37 |
| 1 Domaine d'application .....                               | 39 |
| 2 Références normatives .....                               | 39 |
| 3 Termes, définitions et abréviations .....                 | 39 |
| 3.1 Termes et définitions .....                             | 39 |
| 3.2 Abréviations .....                                      | 43 |
| 4 Echantillonnage.....                                      | 43 |
| 5 Procédure.....                                            | 43 |
| 5.1 Principe.....                                           | 43 |
| 5.2 Signification et utilisation.....                       | 44 |
| 5.3 Interférences .....                                     | 44 |
| 5.3.1 Composés coéluant .....                               | 44 |
| 5.3.2 Détecteur à capture d'électrons (DCE) .....           | 44 |
| 5.3.3 Détecteur à émission atomique (AED) .....             | 44 |
| 5.3.4 Spectromètre de masse (SM) .....                      | 44 |
| 5.3.5 MS/MS .....                                           | 45 |
| 5.3.6 Interférence provenant de la matrice .....            | 45 |
| 5.4 Appareil.....                                           | 45 |
| 5.4.1 Balance .....                                         | 45 |
| 5.4.2 Système de chromatographie en phase gazeuse .....     | 45 |
| 5.5 Réactifs et matériaux.....                              | 46 |
| 5.5.1 Pureté des réactifs .....                             | 46 |
| 5.5.2 Gaz .....                                             | 46 |
| 5.5.3 Solvants .....                                        | 46 |
| 5.6 Matériaux normalisés.....                               | 46 |
| 5.6.1 Disulfure de dibenzyle (DBDS) .....                   | 46 |
| 5.6.2 Disulfure de diphenyle (DPDS) .....                   | 47 |
| 5.6.3 Huile vierge .....                                    | 47 |
| 5.7 Solutions étalons.....                                  | 47 |
| 5.7.1 Solutions mères.....                                  | 47 |
| 5.7.2 Solution étalon interne (IS) .....                    | 47 |
| 6 Configuration des instruments .....                       | 47 |
| 6.1 Chromatographe en phase gazeuse .....                   | 47 |
| 6.1.1 Généralités.....                                      | 47 |
| 6.1.2 Gaz vecteur.....                                      | 47 |
| 6.1.3 Injecteur .....                                       | 48 |
| 6.1.4 Paramètres de séparation.....                         | 48 |
| 6.1.5 Détection du CDE .....                                | 48 |
| 6.1.6 Détection AED .....                                   | 48 |
| 6.1.7 Détection SM.....                                     | 48 |
| 6.1.8 Détection MS/MS.....                                  | 49 |
| 6.2 Étalonnage .....                                        | 49 |
| 6.2.1 Généralités.....                                      | 49 |
| 6.2.2 Procédure d'étalonnage.....                           | 49 |
| 6.2.3 Détermination du facteur de réponse (DCE et AED)..... | 49 |

|                                                                                                                                                                                                                  |                                                   |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|----|
| 6.2.4                                                                                                                                                                                                            | Détermination du facteur de réponse (MS).....     | 50 |
| 6.2.5                                                                                                                                                                                                            | Détermination du facteur de réponse (MS/MS) ..... | 50 |
| 6.3                                                                                                                                                                                                              | Analyse .....                                     | 50 |
| 6.3.1                                                                                                                                                                                                            | Traitement préalable de l'échantillon .....       | 50 |
| 6.3.2                                                                                                                                                                                                            | Injection de l'échantillon .....                  | 51 |
| 6.3.3                                                                                                                                                                                                            | Exécution chromatographique .....                 | 51 |
| 6.3.4                                                                                                                                                                                                            | Intégration du pic.....                           | 51 |
| 6.4                                                                                                                                                                                                              | Calculs .....                                     | 51 |
| 6.4.1                                                                                                                                                                                                            | DCE et AED .....                                  | 51 |
| 6.4.2                                                                                                                                                                                                            | Spectromètre de masse (MS) .....                  | 51 |
| 6.4.3                                                                                                                                                                                                            | MS/MS .....                                       | 52 |
| 6.5                                                                                                                                                                                                              | Résultats .....                                   | 52 |
| 7                                                                                                                                                                                                                | Données de précision .....                        | 52 |
| 7.1                                                                                                                                                                                                              | Limite de détection .....                         | 52 |
| 7.2                                                                                                                                                                                                              | Répétabilité .....                                | 52 |
| 7.3                                                                                                                                                                                                              | Reproductibilité .....                            | 52 |
| 8                                                                                                                                                                                                                | Rapport .....                                     | 53 |
| Annexe A (informative) Schémas avec des chromatogrammes et des résultats typiques.....                                                                                                                           |                                                   | 54 |
| Annexe B (informative) Paramètres de fonctionnement pour les autres détecteurs utilisables .....                                                                                                                 |                                                   | 63 |
| Bibliographie.....                                                                                                                                                                                               |                                                   | 64 |
| Figure A.1 – Chromatogramme GC-ECD de 2 mg kg <sup>-1</sup> DBDS et DPDS (IS) dans l'huile de paraffine .....                                                                                                    |                                                   | 54 |
| Figure A.2 – Chromatogramme GC-ECD de 200 mg kg <sup>-1</sup> DBDS et DPDS (IS) dans l'huile de paraffine .....                                                                                                  |                                                   | 55 |
| Figure A.3 – Chromatogramme GC-ECD de l'huile minérale isolante disponible dans le commerce à contamination DBDS connue.....                                                                                     |                                                   | 55 |
| Figure A.4 – Chromatogramme GC-ECD de l'huile minérale isolante disponible dans le commerce à contamination DBDS inconnue.....                                                                                   |                                                   | 56 |
| Figure A.5 – Chromatogramme GC-ECD de l'huile minérale isolante disponible dans le commerce à contamination DBDS connue enrichie d'une formulation de polychlorobiphényle (PCB) disponible dans le commerce..... |                                                   | 56 |
| Figure A.6 – Empreintes de carbone et de soufre (C-S) d'une huile minérale isolante disponible dans le commerce à contamination DBDS connue obtenue avec la GC-AED.....                                          |                                                   | 57 |
| Figure A.7 – Empreintes d'huile C-S d'une huile minérale isolante disponible dans le commerce à contamination DBDS inconnue obtenue avec la GC-AED .....                                                         |                                                   | 58 |
| NOTE Noter la présence d'autres espèces de soufre (composés soufrés corrosifs et non corrosifs) dans l'huile. ....                                                                                               |                                                   | 58 |
| Figure A.8 – Empreintes d'huile C-S d'une huile minérale isolante disponible dans le commerce à contamination DBDS connue obtenue avec la GC-AED.....                                                            |                                                   | 58 |
| Figure A.9 – Chromatogrammes d'ion extrait d'ion moléculaire DPDS (IS) m/z 218 et d'ion moléculaire DBDS m/z 246 dans l'huile de paraffine enrichie en DBDS, concentration de 4 mg kg <sup>-1</sup> .....        |                                                   | 59 |
| Figure A.10 – Chromatogrammes d'ion extrait d'ion moléculaire DPDS (IS) m/z 218 et d'ion moléculaire DBDS m/z 246 dans l'huile minérale isolante disponible dans le commerce à contamination DBDS connue.....    |                                                   | 60 |
| Figure A.11 – Chromatogrammes d'ion extrait m/z 109 dérivé de la dissociation induite par collision d'ion moléculaire DPDS (IS) m/z 218 et m/z 91 dérivé de la dissociation                                      |                                                   |    |

induite par collision d'ion moléculaire DBDS m/z 246 dans l'huile de paraffine enrichie en DBDS (4 mg/kg) ..... 61

Figure A.12 – Chromatogrammes d'ion extrait m/z 109 dérivé de la dissociation induite par collision d'ion moléculaire DPDS (IS) m/z 218 et m/z 91 dérivé de la dissociation induite par collision d'ion moléculaire DBDS m/z 246 dans l'huile minérale disponible dans le commerce à contamination DBDS connue ..... 62

Tableau 1 – Paramètres de programmation de la température du four à colonne ..... 48

Tableau 2 – Paramètres du spectromètre de masse ..... 49

Tableau 3 – Limite de répétabilité ..... 52

Tableau 4 – Limite de reproductibilité ..... 52

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62697-1:2012

## COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

**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)**

## AVANT-PROPOS

- 1) La Commission Electrotechnique Internationale (CEI) est une organisation mondiale de normalisation composée de l'ensemble des comités électrotechniques nationaux (Comités nationaux de la CEI). La CEI a pour objet de favoriser la coopération internationale pour toutes les questions de normalisation dans les domaines de l'électricité et de l'électronique. A cet effet, la CEI – entre autres activités – publie des Normes internationales, des Spécifications techniques, des Rapports techniques, des Spécifications accessibles au public (PAS) et des Guides (ci-après dénommés "Publication(s) de la CEI"). Leur élaboration est confiée à des comités d'études, aux travaux desquels tout Comité national intéressé par le sujet traité peut participer. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec la CEI, participent également aux travaux. La CEI collabore étroitement avec l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO), selon des conditions fixées par accord entre les deux organisations.
- 2) Les décisions ou accords officiels de la CEI concernant les questions techniques représentent, dans la mesure du possible, un accord international sur les sujets étudiés, étant donné que les Comités nationaux de la CEI intéressés sont représentés dans chaque comité d'études.
- 3) Les Publications de la CEI se présentent sous la forme de recommandations internationales et sont agréées comme telles par les Comités nationaux de la CEI. Tous les efforts raisonnables sont entrepris afin que la CEI s'assure de l'exactitude du contenu technique de ses publications; la CEI ne peut pas être tenue responsable de l'éventuelle mauvaise utilisation ou interprétation qui en est faite par un quelconque utilisateur final.
- 4) Dans le but d'encourager l'uniformité internationale, les Comités nationaux de la CEI s'engagent, dans toute la mesure possible, à appliquer de façon transparente les Publications de la CEI dans leurs publications nationales et régionales. Toutes divergences entre toutes Publications de la CEI et toutes publications nationales ou régionales correspondantes doivent être indiquées en termes clairs dans ces dernières.
- 5) La CEI elle-même ne fournit aucune attestation de conformité. Des organismes de certification indépendants fournissent des services d'évaluation de conformité et, dans certains secteurs, accèdent aux marques de conformité de la CEI. La CEI n'est responsable d'aucun des services effectués par les organismes de certification indépendants.
- 6) Tous les utilisateurs doivent s'assurer qu'ils sont en possession de la dernière édition de cette publication.
- 7) Aucune responsabilité ne doit être imputée à la CEI, à ses administrateurs, employés, auxiliaires ou mandataires, y compris ses experts particuliers et les membres de ses comités d'études et des Comités nationaux de la CEI, pour tout préjudice causé en cas de dommages corporels et matériels, ou de tout autre dommage de quelque nature que ce soit, directe ou indirecte, ou pour supporter les coûts (y compris les frais de justice) et les dépenses découlant de la publication ou de l'utilisation de cette Publication de la CEI ou de toute autre Publication de la CEI, ou au crédit qui lui est accordé.
- 8) L'attention est attirée sur les références normatives citées dans cette publication. L'utilisation de publications référencées est obligatoire pour une application correcte de la présente publication.
- 9) L'attention est attirée sur le fait que certains des éléments de la présente Publication de la CEI peuvent faire l'objet de droits de brevet. La CEI ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de brevets et de ne pas avoir signalé leur existence.

La Norme Internationale CEI 62697-1 a été établie par le comité d'études 10 de la CEI: Fluides pour applications électrotechniques.

Le texte de cette norme est issu des documents suivants:

| FDIS        | Rapport de vote |
|-------------|-----------------|
| 10/887/FDIS | 10/891/RVD      |

Le rapport de vote indiqué dans le tableau ci-dessus donne toute information sur le vote ayant abouti à l'approbation de cette norme.

Cette publication a été rédigée selon les Directives ISO/CEI, Partie 2.

Le comité a décidé que le contenu de cette publication ne sera pas modifié avant la date de stabilité indiquée sur le site web de la CEI sous "<http://webstore.iec.ch>" dans les données relatives à la publication recherchée. A cette date, la publication sera

- reconduite,
- supprimée,
- remplacée par une édition révisée, ou
- amendée.

**IMPORTANT – Le logo "colour inside" qui se trouve sur la page de couverture de cette publication indique qu'elle contient des couleurs qui sont considérées comme utiles à une bonne compréhension de son contenu. Les utilisateurs devraient, par conséquent, imprimer cette publication en utilisant une imprimante couleur.**

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 62697-1:2012

## INTRODUCTION

Le soufre peut être présent dans les liquides isolants sous différentes formes, notamment le soufre élémentaire, les composés soufrés inorganiques et les composés soufrés organiques. Il peut exister une centaine d'espèces de soufre composées d'isomères différents et homologues. La teneur en soufre total dans les liquides isolants dépend de l'origine du liquide, des processus de raffinage, du degré de raffinage et de la formule, y compris l'ajout d'additifs aux huiles de base. Les huiles de base incluent les huiles paraffiniques et naphthéniques minérales, les iso-paraffines synthétiques obtenues par un procédé de conversion du gaz en liquide (GTL-Fischer-Tropsch), les esters, les poly-alpha-oléfines, les polyalkylène glycols, etc. Les additifs peuvent être composés de dépresseurs de décharge électrostatique, d'inhibiteurs de catalyse métallique, de passivants de métaux, de phénol et de soufre contenant des antioxydants (les polysulfures, les disulfures, le disulfure de dibenzyle (DBDS), etc.

Certains composés soufrés présents dans les liquides isolants montrent des propriétés antioxydantes et de désactivation des métaux sans corrosion, les autres composés soufrés étant reconnus pour réagir avec les surfaces métalliques. De manière plus spécifique, les composés soufrés (les mercaptans, par exemple) sont très corrosifs sur les parties métalliques des appareils électriques. La présence de ces espèces de soufre corrosif a été associée aux défaillances des équipements électriques utilisés pour générer, transmettre et distribuer l'énergie électrique depuis des décennies. Par conséquent, il convient que la norme CEI relative aux huiles minérales isolantes stipule que les liquides isolants neufs et usagés ne contiennent pas de composés de soufre corrosif (voir la CEI 60296) [5]<sup>1</sup>.

Récemment, l'impact négatif important du soufre corrosif a été associé à la présence d'un composé soufré particulier hautement corrosif: le DBDS. Ce composé a été détecté dans certaines huiles minérales isolantes [1, 14, 15, 16]. Il a été démontré que sa présence entraîne la formation de sulfure de cuivre sur les surfaces des conducteurs en cuivre dans les conditions normales de fonctionnement des transformateurs [2].

Les méthodes d'essai existantes pour la détection du soufre corrosif (ASTM D1275, méthodes A et B, et DIN 51353) et du soufre potentiellement corrosif dans les huiles usagées et neuves (CEI 62535) sont empiriques et qualitatives. Ces méthodes s'appuient sur la perception visuelle et subjective des profils de couleur. Elles ne donnent pas de résultats quantitatifs quant à la concentration des DBDS ou d'autres composés de soufre corrosif présents dans les liquides isolants.

De plus, les méthodes de détection de soufre corrosif et de soufre potentiellement corrosif dans les liquides isolants (ASTM D1275, méthode B et CEI 62535) s'appliquent uniquement aux liquides isolants ne contenant pas d'additif passivant métallique, les méthodes pouvant donner des résultats négatifs même en présence de composés de soufre corrosif dans les liquides isolants (donnant donc un résultat d'essai faux négatif). En revanche, si la méthode d'essai est utilisée avec des huiles isolantes vieilles (celles présentant une acidité relativement élevée, par exemple), elle peut donner des résultats équivoques et générer un résultat d'essai faux positif. Une analyse approfondie des liquides isolants est stipulée. Par exemple, la CEI 62535 précise qu'en cas de doute dans l'interprétation des résultats de l'examen du papier, il convient d'analyser la composition du précipité par d'autres méthodes (SEM-EDX, par exemple).

C'est la raison pour laquelle le GT 37 du CE 10 de la CEI a été établi pour préparer les méthodes d'essai pour la détermination quantitative univoque des composés de soufre corrosif dans les liquides isolants neufs et usagés. Compte tenu de la complexité de ce type de détermination, les méthodes d'essai sont divisées en trois parties:

---

<sup>1</sup> Les chiffres entre crochets se réfèrent à la bibliographie.

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

Partie 2 – Méthodes d'essai pour la détermination quantitative du soufre corrosif total (TCS en anglais Total Corrosive Sulfur).

Partie 3 – Méthodes d'essai pour mercaptans et disulfures totaux (TMD en anglais Total Mercaptans and Disulfides) et d'autres espèces de soufre corrosif ciblées.

### **Santé et sécurité**

La présente partie de la CEI 62697 n'est pas censée aborder tous les problèmes de sécurité associés à son utilisation. L'utilisateur de la présente norme a la responsabilité de mettre en place les pratiques d'hygiène et de sécurité adéquates, et de vérifier avant utilisation si des contraintes réglementaires s'appliquent.

Il convient de manipuler les liquides isolants qui font l'objet de la présente norme dans le respect de l'hygiène des personnes. Un contact direct avec les yeux peut provoquer une légère irritation. Dans le cas d'un contact oculaire, il convient d'effectuer un lavage avec une grande quantité d'eau courante propre et de consulter un médecin.

Certaines procédures référencées dans la présente norme concernent l'utilisation de processus pouvant conduire à une situation dangereuse. L'attention est attirée sur la Norme applicable à des fins de guide.

### **Environnement**

La présente norme concerne les huiles minérales isolantes, les liquides isolants d'esters naturels, les produits chimiques et les flacons d'échantillonnage usagés. Il convient d'éliminer ces éléments conformément à la législation nationale en vigueur pour ce qui concerne l'impact sur l'environnement. Il convient de prendre toutes les précautions afin d'empêcher tout déversement de produits chimiques utilisés pendant l'essai dans l'environnement.

# 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)

### 1 Domaine d'application

La présente partie de la CEI 62697 spécifie une méthode d'essai pour la détermination quantitative des composés de soufre corrosif disulfure de dibenzyle (DBDS) dans les liquides isolants usagés et neufs sur une plage de concentration comprise entre  $5 \text{ mg kg}^{-1}$  et  $600 \text{ mg kg}^{-1}$ .

### 2 Références normatives

Les documents suivants sont cités en référence de manière normative, en intégralité ou en partie, dans le présent document et sont indispensables pour son application. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

CEI 60475, *Méthode d'échantillonnage des diélectriques liquides*

CEI 62535:2008, *Liquides isolants – Méthode d'essai pour la détection du soufre potentiellement corrosif dans les huiles usagées et neuves*

### 3 Termes, définitions et abréviations

Pour les besoins du présent document, les termes, définitions et abréviations suivants s'appliquent.

#### 3.1 Termes et définitions

##### 3.1.1

##### **exactitude**

étroitesse de l'accord entre le résultat d'essai et la valeur de référence acceptée

##### 3.1.2

##### **additif**

substance chimique délibérément ajoutée à un liquide isolant pour améliorer certaines caractéristiques

Note 1 à l'article: Il s'agit, par exemple, des antioxydants, d'additifs abaissant le point d'écoulement, d'additifs abaissant la tendance aux décharges électrostatiques (le benzotriazol (BTA), d'un passivant métallique ou de désactivateurs, d'agent anti-mousse, d'améliorant de processus de raffinage, etc.).

##### 3.1.3

##### **détecteur à émission atomique**

AED

détecte les émissions de rayonnement résultant d'espèces atomiques excitées dans un plasma induit par micro-onde, et permet la détermination quantitative des hétéroatomes sélectionnés dans les composés élués d'une colonne GC

Note 1 à l'article: L'AED offre donc des profils d'hétéroatome, c'est-à-dire des «empreintes digitales» d'échantillons complexes (les liquides isolants, par exemple).

### 3.1.4

#### **contaminants**

substances ou matériaux étrangers dans un isolant liquide ou gazeux qui, habituellement, ont un effet nuisible sur une ou plusieurs propriétés

[SOURCE: CEI 60050-212:2010, 212-17-27, modifiée]

### 3.1.5

#### **corrosion**

désintégration d'un métal suite à des réactions chimiques avec le soufre et d'autres espèces chimiques présentes dans les liquides isolants

### 3.1.6

#### **soufre corrosif**

soufre libre et composés de soufre corrosif détectés en mettant des métaux tels que le cuivre en contact avec un liquide isolant dans des conditions normalisées

[SOURCE: CEI 60050-212:2010, 212-18-20]

### 3.1.7

#### **disulfure de dibenzyle**

DBDS

disulfure aromatique contenant deux fonctionnalités de benzyle avec une formule moléculaire  $C_{14}H_{14}S_2$ , une masse moléculaire nominale de 246 et un point de fusion de 71 °C – 72 °C

### 3.1.8

#### **disulfure de diphényle**

DPDS

disulfure aromatique à deux fonctionnalités de phényle, avec une formule moléculaire  $C_{12}H_{10}S_2$ , une masse moléculaire nominale de 218 et un point de fusion de 61 °C – 62 °C

### 3.1.9

#### **détecteur à capture d'électrons**

DCE

dispositif utilisé pour quantifier les composés à affinité électronique élevée (les composés aromatiques polychlorés, les composés nitroaromatiques et les disulfures aromatiques présents dans les effluents chromatographiques en phase gazeuse à très faibles concentrations

Note 1 à l'article: Le DCE peut disposer d'une source interne d'ionisation radioactive (par exemple  $Ni^{63}$ ) ou produite par électron thermique via une ionisation photo-induite (par exemple une décharge d'hélium – HD ou une photo-ionisation – PID).

### 3.1.10

#### **détecteur à photométrie de flamme**

FPD

détecteur qui utilise la réaction chimiluminescente du soufre contenant des composés dans une flamme d'air/hydrogène réfrigérant se traduisant par la formation d'espèces  $S_2^*$  excitées, qui émettent dans une large bande à environ 394 nm, contrôlé par un filtre interférentiel et un photomultiplicateur

### 3.1.11

#### **homologue**

composé appartenant à une série de composés dont le nombre de blocs répétitifs est différent

**3.1.12****étalon interne**

IS

substance dont le comportement chimique (structure et polarité chimiques) et la réponse analytique sont similaires à ceux d'un analyte cible

Note 1 à l'article: Un volume défini de solution d'étalon interne est ajouté à l'échantillon et aux solutions d'étalonnage de sorte que leur concentration soit identique.

**3.1.13****isomère**

composés présentant la même formule moléculaire, mais une formule structurale différente

**3.1.14****chromatographe en phase gazeuse**

dispositif utilisé pour séparer les composés volatils et semi-volatils dans des mélanges pouvant être vaporisés sans décomposition par migration différentielle avec un gaz vecteur à travers une colonne

**3.1.15****spectromètre de masse**

MS

instrument utilisé pour l'ionisation des espèces chimiques neutres et la séparation des ions en fonction du rapport entre la masse et la charge

Note 1 à l'article: Il permet de déterminer les concentrations de composés cible dans les mélanges complexes (les liquides isolants, par exemple).

**3.1.16****mercaptans (ou thiols) et disulfures**

composés organiques corrosifs contenant le groupe fonctionnel composé d'une liaison soufre-hydrogène (-SH); les disulfures sont des composés corrosifs contenant une paire liée d'atomes de soufre (S-S, liaison disulfure)

**3.1.17****précision**

l'étroitesse de l'accord entre les résultats d'essai indépendants obtenus dans les conditions stipulées (répétabilité ou reproductibilité)

**3.1.18****soufre potentiellement corrosif**

composés organosoufrés présents dans les huiles de transformateur susceptible de provoquer la formation de sulfure de cuivre

Note 1 à l'article: Certains de ces composés peuvent être initialement corrosifs, ou le devenir dans certaines conditions de fonctionnement.

[SOURCE: CEI 62535:2008, 3.1]

**3.1.19****analyse qualitative**

analyse qui établit la présence ou l'absence d'un composé dans un échantillon

**3.1.20****analyse quantitative**

analyse qui établit la quantité ou la concentration d'un composé dans un échantillon

**3.1.21****conditions de répétabilité**

conditions dans lesquelles les résultats d'essais indépendants sont obtenus avec la même méthode sur des éléments identiques soumis à essai dans le même laboratoire

### 3.1.22

#### limites de répétabilité

*r*

valeur inférieure ou égale à la différence absolue entre deux résultats d'essai obtenus dans les conditions de répétabilité, et qui peut être prévue selon une probabilité de 95 %

### 3.1.23

#### conditions de reproductibilité

conditions dans lesquelles les résultats d'essais indépendants sont obtenus avec la même méthode sur des éléments identiques soumis à essai dans différents laboratoires, avec des opérateurs et des équipements différents

### 3.1.24

#### limites de reproductibilité

*R*

valeur inférieure ou égale à la différence absolue entre deux résultats d'essai obtenus dans les conditions reproductibles, et qui peut être prévue selon une probabilité de 95 %

### 3.1.25

#### détecteur à chimiluminescence de soufre

SCD

détecteur qui utilise un brûleur double plasma permettant de brûler les composés contenant du soufre et de donner du monoxyde de soufre (SO)

Note 1 à l'article: Un tube photomultiplicateur détecte la lumière générée par la réaction chimiluminescente du monoxyde de soufre avec l'ozone. Cela donne une réponse linéaire et équimolaire aux composés soufrés sans interférence provenant de la plupart des matrices d'échantillons.

### 3.1.26

#### spectromètre de masse tandem

MS/MS

système qui permet de sélectionner des ions précurseurs spécifiques et de les dissocier pour générer des ions fragments caractéristiques

Note 1 à l'article: Le contrôle des ions fragments permet de quantifier les composés ciblés dans des échantillons complexes sans interférence de matrice.

### 3.1.27

#### soufre corrosif total

TCS

somme de tous les soufres libres et liés chimiquement dans un liquide isolant réagissant avec les métaux tels que le cuivre, dans certaines conditions d'exploitation

### 3.1.28

#### soufre total

TS

somme de tous les soufres libres et liés chimiquement présents dans le liquide isolant

### 3.1.29

#### justesse

étroitesse de l'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'un vaste ensemble de résultats d'essai et une valeur de référence acceptée

### 3.1.30

#### huile minérale isolante neuve

huile minérale isolante telle que livrée par le fournisseur

Note 1 à l'article: Il convient que cette huile n'ait pas été utilisée ni n'est entrée en contact avec les équipements électriques non requis pour la fabrication, le stockage ou le transport.

Note 2 à l'article: Le fabricant et le fournisseur de l'huile neuve ont pris les précautions nécessaires pour éviter toute contamination avec des diphenyles ou terphenyles polychlorés (PCB, PCT) ou avec de l'huile usagée, retraitée ou déchlorée ou d'autres polluants.

[SOURCE: CEI 60296:2012, définition 3.9, modifiée]

### 3.2 Abréviations

| Abréviation | Français                                | Anglais                           |
|-------------|-----------------------------------------|-----------------------------------|
| AED         | détecteur à émission atomique           | atomic emission detector          |
| DBDS        | disulfure de dibenzyle                  | dibenzyl disulfide                |
| DPDS        | disulfure de diphenyle                  | diphenyl disulfide                |
| DCE         | détecteur à capture d'électrons         |                                   |
| EI          | ionisation par impact électronique      | electron ionization               |
| FPD         | détecteur à photométrie de flamme       | flame photometric detector        |
| GC          |                                         | gas chromatography                |
| IS          | étalon interne                          | internal standard                 |
| MS          | spectromètre de masse                   | mass spectrometer                 |
| SCD         | détecteur à chimiluminescence de soufre | sulfur chemiluminescence detector |
| MS/MS       | spectromètre de masse tandem            | tandem mass spectrometer          |
| TCS         | soufre corrosif total                   | total corrosive sulfur            |
| TS          | soufre total                            | total sulfur                      |

## 4 Echantillonnage

Les échantillons doivent être prélevés conformément à la procédure indiquée dans la CEI 60475. Une partie représentative doit être prélevée après mélange soigneux. La technique d'échantillonnage spécifique peut affecter l'exactitude de la présente méthode d'essai.

Il convient de prendre les précautions visant à éviter toute contamination croisée pendant l'échantillonnage.

## 5 Procédure

### 5.1 Principe

L'échantillon d'huile est dilué à environ 1:20 avec un solvant adapté, enrichi d'une quantité connue d'étalon interne (DPDS, par exemple) et injecté dans l'injecteur split/splitless d'un chromatographe en phase gazeuse doté d'un détecteur adapté comprenant un détecteur à capture d'électrons (DCE), un détecteur à émission atomique (AED), un détecteur à chimiluminescence de soufre (SCD), un détecteur à photométrie de flamme (FPD), un spectromètre de masse ou un spectromètre de masse tandem (MS/MS).

La séparation des constituants d'huile, du DBDS (le cas échéant) et du DPDS est obtenue avec une colonne adaptée en silice fondue de 30 m à 60 m × 0,25 mm (diamètre interne) avec 5 % de polyphénylsiloxane et 95 % de méthylpolysiloxane ou autre phase stationnaire adaptée et hélium ou autre gaz vecteur adapté. La séparation est facilitée en programmant la température sur une plage adaptée. La présence de DBDS est suivie avec le détecteur, puis quantifiée avec l'étalon interne.

NOTE D'autres détecteurs adaptés (le détecteur à chimiluminescence de soufre ou le détecteur à photométrie de flamme, par exemple) peuvent être utilisés. Toutefois, ils ne l'ont pas été pendant les essais interlaboratoires.

## 5.2 Signification et utilisation

Cette méthode d'essai porte sur la détermination du DBDS dans les liquides isolants analysés.

Le DBDS est un composé organosoufré aromatique qui peut être présent dans les liquides isolants et influencer la stabilité à l'oxydation aux liquides. Toutefois, le DBDS peut réagir avec le cuivre et d'autres conducteurs métalliques présents dans les transformateurs, les réacteurs et d'autres dispositifs analogues, pour former le cuivre et d'autres sulfures métalliques. Par conséquent, ce composé est classé comme soufre potentiellement corrosif (voir la CEI 62535).

Le DBDS a été détecté dans les huiles minérales isolantes à des concentrations comprises entre 5 mg kg<sup>-1</sup> et 600 mg kg<sup>-1</sup>, mais il peut être présent à des niveaux supérieurs à cette plage, dans les huiles mélangées ou les huiles dans lesquelles le DBDS a été consommé suite à sa réaction avec le cuivre ou d'autres métaux.

Cette méthode peut être utilisée pour détecter et quantifier la teneur en DBDS dans les liquides isolants neufs ou usagés.

## 5.3 Interférences

### 5.3.1 Composés coéluants

Les interférences constatées lors de la détermination quantitative du DBDS varient en fonction du détecteur utilisé pour la quantification du DBDS séparé avec la colonne de chromatographie en phase gazeuse.

### 5.3.2 Détecteur à capture d'électrons (DCE)

Le DCE est un détecteur très sensible et sélectif qui répond aux composés volatils/semi-volatils à affinité électronique élevée. Il a été largement accepté et est très utilisé en raison de ses très grandes sensibilités et sélectivités pour certaines classes de composés, y compris les hydrocarbures halogénés, les composés organométalliques, les nitriles ou les composés nitrés et les disulfures. La présence de ces composés, particulièrement les polychlorobiphényles (PCB) présents dans les huiles minérales isolantes, peut générer des interférences. Dans ce cas, il convient d'utiliser un autre détecteur.

### 5.3.3 Détecteur à émission atomique (AED)

L'AED répond aux composés volatils et semi-volatils séparés avec un chromatographe en phase gazeuse contenant du carbone et des hétéroatomes sélectionnés, notamment le soufre, l'azote, l'oxygène et les halogènes (le fluor, le chlore, le brome et l'iode). Par conséquent, l'AED peut fournir une empreinte de carbone et d'hétéroatome de mélanges complexes (les liquides isolants, par exemple). Il peut être utilisé pour quantifier les additifs sélectionnés et leurs homologues avec un minimum d'interférences. Il peut également être utilisé pour déterminer l'origine et la formulation par reconnaissance de formes. Les interférences peuvent être dues aux composés soufrés coéluants.

### 5.3.4 Spectromètre de masse (SM)

Le spectromètre de masse est un détecteur très sensible et sélectif répondant aux composés volatils et semi-volatils. Il a été largement accepté et utilisé en raison de ses très grandes sensibilités et sélectivités pour un large éventail de composés. Les composés présents dans l'effluent de la chromatographie en phase gazeuse générant des ions à m/z 246 ou m/z 218 provoquent des interférences s'ils éluent de la colonne de chromatographie gazeuse selon des temps de rétention analogues à ceux du DBDS et du DPDS (IS).

### 5.3.5 MS/MS

Le MS/MS est un détecteur très sensible qui peut donner une plus grande spécificité pour les composés volatils et semi-volatils ciblés séparés avec un chromatographe en phase gazeuse. Il limite les interférences de fond générées par des matrices complexes et améliore avec certitude la détermination quantitative du DBDS, d'autres composés, de leurs isomères (composés présentant la même composition élémentaire, mais une formule structurale différente) et de leurs homologues (composés présentant le/les même(s) groupe(s) fonctionnel(s), mais une chaîne carbonée différente) dans les liquides isolants. Ce détecteur fournit une réponse sans interférence.

### 5.3.6 Interférence provenant de la matrice

La matrice d'huile minérale isolante est composée d'hydrocarbures qui ne répondent pas correctement dans le DCE. Il convient donc de limiter les interférences matricielles avec la GC-DCE.

La réponse de l'AED est sélective pour les hétéroatomes présents dans un composé organique. Il convient donc de ne pas rencontrer d'interférences matricielles.

Certains liquides isolants peuvent contenir des molécules donnant des ions à  $m/z$  246 et  $m/z$  218. Ces molécules peuvent provoquer des interférences avec la GC-SM.

La réponse du MS/MS est très spécifique pour le composé cible. Il convient donc que les interférences matricielles soient inexistantes.

## 5.4 Appareil

### 5.4.1 Balance

Une balance doit offrir une fonction de tare automatique, une exactitude au 0,001 g près et une gamme de poids maximale  $\geq 100$  g.

### 5.4.2 Système de chromatographie en phase gazeuse

#### 5.4.2.1 Généralités

Chromatographe en phase gazeuse équipé:

- d'un injecteur split/splitless avec une stabilité de température supérieure à 0,5 °C et une température de fonctionnement maximale supérieure à 300 °C;
- d'un dispositif d'injection permettant d'introduire 1 µl à 10 µl de liquide dans la colonne (un dispositif d'injection d'échantillonnage automatisé est préférable);
- une colonne en silice fondue de 30 m à 60 m × 0,25 mm (diamètre interne) avec 5 % de polyphénylsiloxane et 95 % de méthylpolysiloxane ou autre phase stationnaire adaptée;
- un four à colonne capable de fonctionner entre 30 °C et 300 °C avec des rampes de chauffage pouvant atteindre 20 °C min<sup>-1</sup>.

#### 5.4.2.2 DCE

DCE doté d'un détecteur <sup>63</sup>Ni capable de fonctionner à une température d'environ 300 °C avec une stabilité de température  $\leq 0,5$  °C.

#### 5.4.2.3 Détecteur à émission atomique (AED)

AED capable de détecter la ligne d'émission de soufre à 181 nm (ou une autre ligne d'émission de soufre adaptée).

#### 5.4.2.4 Spectromètre de masse (SM)

- spectromètre de masse quadripolaire ou autre avec source d'ionisation par impact électronique (EI), utilisé en mode de surveillance à ion unique (SIM) d'ion positif;
- énergie électronique 70 eV;
- température d'interface de la GC–MS de 270 °C avec stabilité de température  $\leq 0,5$  °C;
- température de la source à 200 °C ou telle que recommandée par le fabricant.

#### 5.4.2.5 MS/MS

- spectromètre de masse triple quadripolaire ou autre avec une source (EI) par impact électronique, utilisé en mode SIM d'ion positif;
- énergie électronique 70 eV;
- température d'interface de la GC–MS de 270 °C avec stabilité de température  $\leq 0,5$  °C;
- température de la source à 200 °C ou telle que recommandée par le fabricant;
- le système doit permettre de sélectionner des ions précurseurs, de dissocier un ion précurseur en ions fragments caractéristiques et de quantifier les ions fragments.

#### 5.4.2.6 Système de données

Permet de contrôler, surveiller, acquérir et stocker des données analytiques.

### 5.5 Réactifs et matériaux

#### 5.5.1 Pureté des réactifs

Les produits chimiques de classe analytique doivent être utilisés dans toutes les analyses réalisées à l'aide de cette méthode.

#### 5.5.2 Gaz

Les gaz vecteur (He ou d'autres gaz adaptés) doivent présenter une pureté supérieure ou égale à 99,999 % (classe 5). Se reporter aux spécifications fournies par le fabricant du système CG pour vérifier les exigences de pureté.

Le gaz d'entraînement du CDE doit être l'azote ou un autre gaz spécifié par le fabricant du matériel.

Le gaz de collision du système MS/MS doit être l'argon présentant une pureté supérieure ou égale à 99,999 %.

#### 5.5.3 Solvants

Le toluène peut être utilisé pour la préparation de la solution de base.

Il convient d'utiliser l'isooctane ou d'autres solvants adaptés pour la dilution.

Il convient que les solvants à bas point d'ébullition (l'hexane, par exemple) ne soient pas utilisés, leur volatilité pouvant engendrer des problèmes lors du pesage.

### 5.6 Matériaux normalisés

#### 5.6.1 Disulfure de dibenzyle (DBDS)

DBDS est solide à température ambiante (point de fusion 71 °C – 72 °C); sa pureté doit être  $\geq 97$  %.

Stocker le DBDS en lieu sûr dans une bouteille en verre ambrée à bouchon à vis. Conserver la bouteille à l'abri d'une source de chaleur.

### 5.6.2 Disulfure de diphényle (DPDS)

DPDS est solide à température ambiante (point de fusion 61 °C – 62 °C); sa pureté doit être  $\geq 97 \%$ .

Stocker le DPDS en lieu sûr dans une bouteille en verre ambrée à bouchon à vis. Conserver la bouteille à l'abri d'une source de chaleur.

### 5.6.3 Huile vierge

Liquide isolant ne contenant pas de DBDS ni de DPDS, et utilisé pour préparer des solutions étalons et des échantillons vierges.

NOTE L'huile de paraffine présentant une viscosité analogue à celle des échantillons d'huile minérale isolante est adaptée à cet effet.

## 5.7 Solutions étalons

### 5.7.1 Solutions mères

Préparer une solution de DBDS dans du toluène à teneur connue. Il est recommandé de préparer une nouvelle solution mère tous les 3 mois. Il convient de stocker la solution mère dans des bouteilles en verre ambrées dotées de bouchons à vis à garniture en polytétrafluoroéthylène (PTFE) dans un réfrigérateur à  $\sim 4$  °C. La solution doit être mise à température ambiante ( $\sim 25$  °C) avant son utilisation.

1 000 mg  $\text{kg}^{-1}$  de solution mère ont été déterminés comme étant stables pendant au moins 3 mois. Il convient de vérifier la stabilité de la solution mère avec une nouvelle solution étalon pour une utilisation supérieure à de trois mois.

### 5.7.2 Solution étalon interne (IS)

Il est recommandé d'utiliser le disulfure de diphényle (DPDS) comme étalon interne. Il convient de préparer une solution mère de DPDS dans du toluène à teneur de 500 mg  $\text{kg}^{-1}$ . Il est recommandé de préparer une nouvelle solution mère d'étalon interne tous les 3 mois. Il convient de stocker la solution mère dans des bouteilles en verre ambrées dotées de bouchons à vis à garniture en PTFE dans un réfrigérateur à  $\sim 4$  °C. La solution doit être mise à température ambiante ( $\sim 25$  °C) avant son utilisation.

## 6 Configuration des instruments

### 6.1 Chromatographe en phase gazeuse

#### 6.1.1 Généralités

Les différences entre les chromatographes en phase gazeuse et les détecteurs provenant de fabricants différents sont telles qu'il est impossible de fournir les conditions d'exploitation détaillées. Consulter les instructions du fabricant concernant le fonctionnement de l'instrument pour faciliter la séparation et la détection des DBDS.

#### 6.1.2 Gaz vecteur

Il est recommandé d'utiliser l'hélium ou un autre gaz présentant une pureté supérieure à 99,999 % comme gaz vecteur.

### 6.1.3 Injecteur

Un injecteur split/splitless est utilisé pour introduire une quantité connue d'échantillon dans la colonne de chromatographie en phase gazeuse. Il convient de choisir les paramètres de l'injecteur split/splitless en tenant compte de la capacité de la colonne et de la dilution de l'échantillon.

Pour les échantillons qui ont été dilués 20 fois, le mode split est approprié.

Il convient de maintenir la température de l'injecteur à 275 °C pour éviter la condensation de l'huile. Il est recommandé d'utiliser un liner en verre borosilicaté avec de la laine de verre afin d'augmenter le taux de vaporisation de l'échantillon injecté.

### 6.1.4 Paramètres de séparation

Les colonnes capillaires de 30 m à 60 m, de diamètre interne de 0,25 mm et d'épaisseur de phase stationnaire 0,32 µm 5 % de phényl 95 % méthyl polysiloxane, se sont avérées adaptées à la séparation chromatographique du DBDS. Une bonne séparation chromatographique peut également être obtenue avec des colonnes présentant d'autres phases stationnaires adaptées (le méthyl polysiloxane, par exemple). En cas d'utilisation de colonnes présentant d'autres phases chromatographiques stationnaires, il convient de vérifier la séparation des composés organo-sulfurés afin de s'assurer du bon déroulement de la séparation avant d'utiliser les colonnes pour l'analyse DBDS.

Il s'est avéré que les paramètres de programmation de la température du four à colonne donnés dans le Tableau 1 donnent une séparation satisfaisante. Toutefois, d'autres paramètres peuvent être utilisés avec d'autres colonnes.

**Tableau 1 – Paramètres de programmation de la température du four à colonne**

| Température initiale<br>°C | Maintien initial<br>min. | Vitesse de chauffe<br>°C | Température finale<br>°C | Maintien final<br>min. |
|----------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------|
| 90                         | 0                        | 10                       | 275                      | 10                     |

La rampe de température peut être ajustée afin d'optimiser le temps de séparation et d'élution.

Un débit de gaz vecteur compris entre 0,8 ml/min et 1,5 ml/min est adapté.

### 6.1.5 Détection du CDE

Configurer le détecteur CDE à une température de 280 °C à 340 °C. L'azote ou un autre gaz adapté est utilisé comme gaz d'entraînement. Suivre les recommandations du fabricant pour le fonctionnement du CDE.

### 6.1.6 Détection AED

Configurer l'AED pour la détection de la ligne d'émission de soufre à 181 nm (ou autre longueur d'onde adaptée). L'hydrogène et l'oxygène sont en principe utilisés comme gaz réactifs dans le tube à décharge de la source d'émission AED.

Une correction automatique de l'arrière-plan est recommandée en raison des interférences de carbone à 179 nm. Suivre les recommandations du fabricant pour le fonctionnement de l'AED.

### 6.1.7 Détection SM

Utiliser le spectromètre de masse avec une source d'ionisation par impact électronique (EI) en mode d'ion positif, et définir l'énergie électronique à 70 eV. Il convient de définir la

température de l'interface GC-MS et de la source à 270 °C et 200 °C, respectivement. Définir le spectromètre de masse en mode SIM pour la détection et la quantification des ions DBDS et DPDS sélectionnés, donnés dans le Tableau 2. Suivre les instructions du fabricant pour configurer l'instrument.

**Tableau 2 – Paramètres du spectromètre de masse**

| Ions DBDS | Temps de séjour<br>ms |
|-----------|-----------------------|
| 246       | 100                   |
| Ions DPDS |                       |
| 218       | 100                   |

### 6.1.8 Détection MS/MS

Utiliser le spectromètre de masse tandem avec une source EI en mode d'ion positif, et définir l'énergie électronique à 70 eV. La détection est réalisée à l'aide d'un spectromètre de masse triple quadripolaire utilisé avec une source EI en mode d'ion positif. Il convient de définir la température de l'interface GC-MS et de la source à 270 °C et 200 °C, respectivement. Dans un système triple quadripolaire, le premier quadripole (Q1) doit permettre de transmettre les ions avec  $m/z$  218 et  $m/z$  246 pour le DPDS et le DBDS. Il convient de définir l'énergie ionique à 15 eV. Le deuxième quadripole (Q2) doit être utilisé comme chambre de collision dans laquelle les collisions entre l'ion précurseur sélectionné et des atomes d'argon (Ar) donnent un ion fragment par dissociation induite par collision (CID). La pression du gaz de collision doit être de 0,2 mtorr. La troisième quadripole (Q3) doit permettre de transmettre un ion produit avec  $m/z$  91 et  $m/z$  109 [3]. Suivre les instructions du fabricant pour configurer l'instrument.

## 6.2 Étalonnage

### 6.2.1 Généralités

La réponse du DBDS est comparée à celle obtenue avec une quantité connue de DPDS (étalon interne).

### 6.2.2 Procédure d'étalonnage

Préparer les solutions étalons en introduisant des volumes connus de solution mère (voir 5.7.1) dans l'huile minérale sans DBDS. Peser 0,25 g de partie aliquote d'échantillons enrichis en huile au 0,001 g près, puis diluer 5 ml d'isooctane ou d'un autre solvant adapté. Ajouter une quantité connue de solution d'étalon interne (voir 5.7.2) à la solution étalon.

Il convient de préparer une nouvelle solution étalon par mois. Si les solutions étalons sont conservées plus longtemps, il convient de les comparer aux nouvelles solutions. Il convient que les solutions étalons couvrent la plage de concentration comprise entre 5 mg kg<sup>-1</sup> et 600 mg kg<sup>-1</sup>, une concentration d'étalon interne de 50 mg kg<sup>-1</sup> s'étant avérée satisfaisante.

### 6.2.3 Détermination du facteur de réponse (DCE et AED)

Ajouter une quantité connue de solution d'étalon interne (voir 5.7.2) par pesée ou en utilisant une seringue étalonnée (avec 50 mg kg<sup>-1</sup> IS).

Analyser les échantillons enrichis en huile en suivant la même procédure utilisée pour les échantillons. Exécuter l'analyse en trois exemplaires.

Calculer le facteur de réponse ( $k$ ) comme suit:

$$k = [A_{IS} \times m_{DBDS}] / [m_{IS} \times A_{DBDS}] \quad (1)$$

où

$A_{IS}$  est l'aire du pic du DPDS ou le pic d'un autre étalon interne adapté;

$A_{DBDS}$  est l'aire du pic de DBDS;

$m_{DBDS}$  est la masse du DBDS ajouté à l'huile, en mg;

$m_{IS}$  est la masse du DPDS ou d'un autre étalon interne ajouté à l'huile, en mg.

#### 6.2.4 Détermination du facteur de réponse (MS)

Ajouter une quantité connue de solution d'étalon interne (voir 5.7.2) par pesée ou en utilisant une seringue étalonnée (avec 50 mg kg<sup>-1</sup> IS).

Analyser les échantillons enrichis en huile en suivant la même procédure utilisée pour les échantillons. Exécuter l'analyse en trois exemplaires.

Calculer la constante RF ( $k$ ) comme suit:

$$k = [A_{IS} \times m_{DBDS}] / [m_{IS} \times A_{DBDS}] \quad (2)$$

où

$A_{IS}$  est l'aire du pic d'ion moléculaire  $m/z$  218 du DPDS (IS); un ion adapté doit être contrôlé si un autre étalon interne est utilisé;

$A_{DBDS}$  est l'aire du pic d'ion moléculaire  $m/z$  246 du DBDS;

$m_{DBDS}$  est la masse connue du DBDS ajouté à l'huile, en mg;

$m_{IS}$  est la masse connue du DPDS ou d'un autre étalon interne ajouté à l'huile, en mg.

#### 6.2.5 Détermination du facteur de réponse (MS/MS)

Ajouter une quantité connue de solution d'étalon interne (see 5.7.2) par pesée ou en utilisant une seringue étalonnée (avec 50 mg kg<sup>-1</sup> IS).

Analyser les échantillons enrichis en huile en suivant la même procédure utilisée pour les échantillons. Exécuter l'analyse en trois exemplaires.

Calculer la constante RF ( $k$ ) comme suit:

$$k = [A_{IS} \times m_{DBDS}] / [m_{IS} \times A_{DBDS}] \quad (3)$$

où

$A_{IS}$  est l'aire du pic d'ion fragment  $m/z$  109 résultant de la dissociation induite par collision de l'ion moléculaire  $m/z$  218 du DBDS; un autre ion adapté doit être sélectionné si un autre étalon interne est utilisé;

$A_{DBDS}$  est l'aire du pic d'ion fragment  $m/z$  91 résultant de la dissociation induite par collision de l'ion moléculaire  $m/z$  246 du DBDS;

$m_{DBDS}$  est la masse connue du DBDS ajouté à l'huile, en mg;

$m_{IS}$  est la masse connue du DPDS ou d'un autre étalon interne ajouté à l'huile, en mg.

### 6.3 Analyse

#### 6.3.1 Traitement préalable de l'échantillon

Peser 0,25 g de partie aliquote d'échantillon d'huile homogénéisée dans un récipient en verre, au 0,001 g. Enregistrer le poids de l'échantillon ( $W_{OIL}$ ).

Diluer 5 ml avec l'isooctane ou un autre solvant adapté.

Ajouter (par poids ou volume) une quantité connue de DPDS (50 µg recommandés).

Mélanger la solution obtenue en secouant brièvement à la main, puis prélever une partie aliquote pour analyse.

### 6.3.2 Injection de l'échantillon

Injecter 1 µl de solution d'échantillon dans le système de chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'une microsiringue. Il est préférable d'utiliser un injecteur automatique.

Si une technique de division (mode split) est utilisée, définir le rapport de division et le volume injecté appropriés.

### 6.3.3 Exécution chromatographique

Exécuter la rampe de température établie, obtenir et stocker le signal du détecteur (DCE, AED ou un autre détecteur adapté) avec un système de données chromatographique adapté.

### 6.3.4 Intégration du pic

Les systèmes de données sont équipés d'une fonction d'intégration du pic. Vérifier la bonne intégration et, en cas d'erreur, procéder à des réglages manuels, le cas échéant.

Enregistrer l'aire du pic DBDS en ADBDS et l'aire du pic DPDS en AIS. Utiliser ces éléments pour calculer la concentration en DBDS.

## 6.4 Calculs

### 6.4.1 DCE et AED

Calculer la concentration en DBDS dans l'huile avec l'Équation (4):

$$\text{mg kg}^{-1} [\mu\text{g g}^{-1}] \text{ DBDS} = [k \times m_{\text{IS}} \times A_{\text{DBDS}}] / [A_{\text{IS}} \times W_{\text{OIL}}] \quad (4)$$

où

$A_{\text{IS}}$  est l'aire du pic du DPDS;

$A_{\text{DBDS}}$  est l'aire du pic du DBDS (si elle est détectée);

$m_{\text{IS}}$  est la masse du DPDS ajouté à l'échantillon d'huile;

$W_{\text{OIL}}$  est la quantité d'huile pesée pour l'analyse.

### 6.4.2 Spectromètre de masse (MS)

Calculer le résultat comme suit:

$$\text{mg kg}^{-1} [\mu\text{g g}^{-1}] \text{ DBDS} = [k \times m_{\text{IS}} \times A_{\text{DBDS (m/z 246)}}] / [A_{\text{IS (m/z 218)}} \times W_{\text{OIL}}] \quad (5)$$

où

$A_{\text{IS}}$  est l'aire du pic d'ion moléculaire extrait m/z 218 du DPDS, si un autre étalon interne est utilisé, un autre pic d'ion adapté doit être contrôlé;

$A_{\text{DBDS}}$  est l'aire du pic d'ion moléculaire extrait m/z 246 du DBDS;

$m_{\text{IS}}$  est la masse, en mg, du DPDS ou d'un autre étalon interne ajouté à l'huile;

$W_{\text{OIL}}$  est le poids de l'échantillon d'huile utilisé pour l'analyse.

### 6.4.3 MS/MS

Calculer le résultat comme suit:

$$\text{mg kg}^{-1} [\mu\text{g g}^{-1}] \text{ DBDS} = [k \times m_{\text{IS}} \times A_{\text{DBDS (m/z 91)}}] / [A_{\text{IS (DPDS m/z 109)}} \times W_{\text{OIL}}] \quad (6)$$

où

$A_{\text{IS}}$  est l'aire du pic d'ion fragment m/z 109 résultant de la dissociation induite par collision de l'ion moléculaire m/z 218 du DPDS; un autre ion adapté doit être sélectionné si un autre étalon interne est utilisé;

$A_{\text{DBDS}}$  est l'aire du pic d'ion extrait du DBDS à m/z 91 (si elle est détectée);

$m_{\text{IS}}$  est la masse du DPDS ajouté à l'échantillon d'huile (en  $\mu\text{g}$ );

$W_{\text{OIL}}$  est la quantité d'huile pesée pour l'analyse (en g).

## 6.5 Résultats

Reporter les concentrations de DBDS en  $\text{mg kg}^{-1}$  avec deux chiffres significatifs.

## 7 Données de précision

### 7.1 Limite de détection

La limite de détection de la procédure indiquée ci-dessus est  $\leq 5 \text{ mg kg}^{-1}$ . Il convient que chaque laboratoire détermine sa propre limite de détection.

### 7.2 Répétabilité

Il convient de considérer les déterminations en double réalisées par un laboratoire comme étant suspectes selon un niveau de confiance de 95 % si elles diffèrent de plus de la valeur indiquée dans le Tableau 3 (exprimée en pourcentage de la valeur moyenne).

**Tableau 3 – Limite de répétabilité**

| Concentration<br>mg/ kg | Répétabilité, <i>r</i><br>% |
|-------------------------|-----------------------------|
| 17                      | 15                          |
| 150                     | 10                          |
| 350                     | 10                          |
| 430                     | 10                          |

### 7.3 Reproductibilité

Il convient de considérer les déterminations en double réalisées par différents laboratoires comme étant suspectes selon un niveau de confiance de 95 % si elles diffèrent de plus de la valeur indiquée dans le Tableau 4 (exprimée en pourcentage de la valeur moyenne).

**Tableau 4 – Limite de reproductibilité**

| Concentration<br>mg/ kg | Reproductibilité, <i>R</i><br>% |
|-------------------------|---------------------------------|
| 17                      | 20                              |
| 150                     | 15                              |
| 350                     | 15                              |
| 430                     | 15                              |