

DIN EN 60666

ICS 29.040.10

Nachweis und Bestimmung spezifizierter Additive in Isolierflüssigkeiten auf Mineralölbasis**(IEC 60666:2010);****Deutsche Fassung EN 60666:2010**

Detection and determination of specified additives in mineral insulating oils
(IEC 60666:2010);

German version EN 60666:2010

Détection et dosage d'additifs spécifiques présents dans les huiles minérales isolantes
(CEI 60666:2010);

Version allemande EN 60666:2010

Gesamtumfang 30 Seiten

DKE Deutsche Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik im DIN und VDE

Anwendungsbeginn

Anwendungsbeginn für die von CENELEC am 2010-07-01 angenommene Europäische Norm als DIN-Norm ist 2011-03-01.

Nationales Vorwort

Vorausgegangener Norm-Entwurf: E DIN IEC 60666:2007-08.

Für diese Norm ist das nationale Arbeitsgremium K 182 „Flüssigkeiten und Gase für elektrotechnische Anwendung“ der DKE Deutsche Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik im DIN und VDE (www.dke.de) zuständig.

Die enthaltene IEC-Publikation wurde vom TC 10 „Fluids for electrotechnical applications“ erarbeitet.

Das IEC-Komitee hat entschieden, dass der Inhalt dieser Publikation bis zu dem Datum (maintenance result date) unverändert bleiben soll, das auf der IEC-Website unter „<http://webstore.iec.ch>“ zu dieser Publikation angegeben ist. Zu diesem Zeitpunkt wird entsprechend der Entscheidung des Komitees die Publikation

- bestätigt,
- zurückgezogen,
- durch eine Folgeausgabe ersetzt oder
- geändert.

Für den Fall einer undatierten Verweisung im normativen Text (Verweisung auf eine Norm ohne Angabe des Ausgabedatums und ohne Hinweis auf eine Abschnittsnummer, eine Tabelle, ein Bild usw.) bezieht sich die Verweisung auf die jeweils neueste gültige Ausgabe der in Bezug genommenen Norm.

Für den Fall einer datierten Verweisung im normativen Text bezieht sich die Verweisung immer auf die in Bezug genommene Ausgabe der Norm.

Der Zusammenhang der zitierten Normen mit den entsprechenden Deutschen Normen ergibt sich, soweit ein Zusammenhang besteht, grundsätzlich über die Nummer der entsprechenden IEC-Publikation. Beispiel: IEC 60068 ist als EN 60068 als Europäische Norm durch CENELEC übernommen und als DIN EN 60068 ins Deutsche Normenwerk aufgenommen.

Deutsche Fassung

Nachweis und Bestimmung spezifizierter Additive in Isolierflüssigkeiten
auf Mineralölbasis
(IEC 60666:2010)

Detection and determination of specified
additives in mineral insulating oils
(IEC 60666:2010)

Détection et dosage d'additifs spécifiques
présents dans les huiles minérales isolantes
(CEI 60666:2010)

Diese Europäische Norm wurde von CENELEC am 2010-07-01 angenommen. Die CENELEC-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist.

Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Zentralsekretariat oder bei jedem CENELEC-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CENELEC-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Zentralsekretariat mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CENELEC-Mitglieder sind die nationalen elektrotechnischen Komitees von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.

CENELEC

Europäisches Komitee für Elektrotechnische Normung
European Committee for Electrotechnical Standardization
Comité Européen de Normalisation Electrotechnique

Zentralsekretariat: Avenue Marnix 17, B-1000 Brüssel

© 2010 CENELEC – Alle Rechte der Verwertung, gleich in welcher Form und in welchem Verfahren, sind weltweit den Mitgliedern von CENELEC vorbehalten.

Ref. Nr. EN 60666:2010 D

Vorwort

Der Text des Schriftstücks 10/803/FDIS, zukünftige 2. Ausgabe von IEC 60666, ausgearbeitet von dem IEC/TC 10 „Fluids for electrotechnical applications“, wurde der IEC-CENELEC Parallelen Abstimmung unterworfen und von CENELEC am 2010-07-01 als EN 60666 angenommen.

Diese Europäische Norm ersetzt HD 415 S1:1981.

Die wesentlichen Änderungen in Hinsicht auf das Vorgängerdokument HD 415 S1:1981 sind im Folgenden aufgeführt:

- der Titel wurde von „Nachweis und Bestimmung spezifizierter Antioxidantien in Isolierölen“ („Detection and determination of specified anti-oxidant additives in insulating oils“) geändert zu „Nachweis und Bestimmung spezifizierter Additive in Isolierflüssigkeiten auf Mineralölbasis“ („Detection and determination of specified additives in mineral insulating oils“). Die letzte Ausgabe behandelte ausschließlich den Nachweis und die Bestimmung von Antioxidantien unter besonderer Beachtung der DBPC (2,6-Di-tert.-Butylparakresol), phenolischen Inhibitoren und Anthranilsäure;
- fortschrittlichere Verfahren für den Nachweis solcher Antioxidantien;
- neue Anhänge B und C, in denen Verfahren zum Nachweis zweier Additive aufgeführt sind, die sich von den Antioxidantien unterscheiden. Im Einzelnen enthält Anhang B ein Verfahren für den Nachweis der Konzentration von Passivatoren aus der Familie der Benzotriazolderivate in gebrauchten und ungebrauchten Isolierölen auf Mineralölbasis. Anhang C enthält ein Verfahren für die qualitative Bestimmung von Pourpoint-Erniedrigern, die in einigen kommerziell erhältlichen paraffinbasierten Ölen verwendet werden, um deren Eigenschaften bei tiefen Temperaturen zu verbessern.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN und CENELEC sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Nachstehende Daten wurden festgelegt:

- spätestes Datum, zu dem die EN auf nationaler Ebene durch Veröffentlichung einer identischen nationalen Norm oder durch Anerkennung übernommen werden muss (dop): 2011-04-01
- spätestes Datum, zu dem nationale Normen, die der EN entgegenstehen, zurückgezogen werden müssen (dow): 2013-07-01

Der Anhang ZA wurde von CENELEC hinzugefügt.

Anerkennungsnotiz

Der Text der Internationalen Norm IEC 60666:2010 wurde von CENELEC ohne irgendeine Abänderung als Europäische Norm angenommen.

In der offiziellen Fassung sind unter „Literaturhinweise“ zu den aufgelisteten Normen die nachstehenden Anmerkungen einzutragen:

[3] IEC 60422 ANMERKUNG Harmonisiert als EN 60422.

[5] IEC 61198 ANMERKUNG Harmonisiert als EN 61198.

Inhalt

	Seite
Vorwort	2
Einleitung	5
Allgemeine Vorsichtsmaßnahmen, Gesundheits-, Sicherheits- und Umweltschutz	5
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Verfahren zur Bestimmung von Antioxydations-Additiven	5
3.1 Bestimmung von phenolischen und aminbasischen Anti-Oxydantien durch Infrarot (IR)-Spektroskopie – Verfahren A	5
3.2 Bestimmung von 2,6-Di-tert.-butyl-para-kresol durch IR-Spektroskopie Verfahren B	8
3.3 Bestimmung von 2,6-Di-tert.-butyl-para-kresol (DBPC) durch Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC)	9
3.4 Bestimmung von phenolischen Inhibitoren durch Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometer (GC-MS)	11
Anhang A (informativ) Nachweis von Anti-Oxydantien als Additive durch Dünnschicht-Chromatographie (TLC)	14
A.1 Zusammenfassung des Verfahrens	14
A.2 Reagenzien und Lösungsmittel	14
A.3 Gerätschaft	14
A.4 Verfahren	14
A.5 Ergebnisse	15
A.6 Genauigkeit	15
Anhang B (informativ) Analysenverfahren zur Bestimmung von Passivatoren in Mineralölen durch hochauflösende Flüssigkeits-Chromatographie (High Performance Liquid Chromatography HPLC)	19
B.1 Anwendungsgebiet	19
B.2 Grundsätze	19
B.3 Ausrüstung	20
B.4 Probennahme	21
B.5 Analytisches Verfahren	21
B.6 Analytische Wiederfindungsrate	24
B.7 Genauigkeitswerte	25
Anhang C (informativ) Bestimmung von Pourpoint-Erniedrigern durch Gel-Permeations-Chromatographie	26
C.1 Einleitende Anmerkung	26
C.2 Beschreibung des Verfahrens	26
C.3 Materialien und Reagenzien	26
C.4 Verfahren	26
C.5 Genauigkeit	26
Literaturhinweise	27
Anhang ZA (normativ) Normative Verweisungen auf internationale Publikationen mit ihren entsprechenden europäischen Publikationen	28
Bilder	
Bild A.1 – Typisches Infrarot-Spektrum zur Bestimmung des DBPC-Gehalts	16
Bild A.2 – Typisches Infrarot-Spektrum mit 0,3 % DBPC	17
Bild A.3 – Typisches HPLC-Chromatogramm zur Bestimmung des DBPC-Gehalts	18
Bild B.1 – UV-Spektrum von TTAA (grau) und BTA (schwarz)	23

Tabellen

Tabelle B.1 – Beispiele von Trenn-Bedingungen 22

Tabelle B.2 – Wiederholbarkeit.....25

Tabelle B.3 – Vergleichbarkeit.....25

Einleitung

Allgemeine Vorsichtsmaßnahmen, Gesundheits-, Sicherheits- und Umweltschutz

Diese internationale Norm erhebt nicht den Anspruch, alle Sicherheitsprobleme, die im Zusammenhang mit ihrer Anwendung entstehen können, zu behandeln. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders dieser Norm, geeignete Gesundheits- und Sicherheitsverfahren festzulegen und anzuwenden, und die zutreffenden behördlichen Vorgaben und Einschränkungen vor ihrer Anwendung zu identifizieren.

Mit den mineralischen Isolierölen, die Gegenstand dieser Norm sind, muss mit gebührender Aufmerksamkeit für die persönliche Hygiene umgegangen werden. Der direkte Kontakt mit den Augen kann zu Beeinträchtigungen/Reizungen führen. Im Fall des Augenkontaktes muss eine Spülung mit ergiebigen Mengen reinen, fließenden Wassers durchgeführt und ärztliche Hilfe gesucht werden.

Einige der Prüfverfahren, auf die in dieser Norm Bezug genommen wird, schließen die Anwendung von Arbeiten ein, die zu gefährlichen Situationen führen können. Diesbezüglich wird zur Orientierung auf die jeweils zur Anleitung heranzuziehende Norm ausdrücklich hingewiesen.

Diese Norm bezieht Mineralöle, Chemikalien und gebrauchte Probengefäße in die Betrachtung mit ein. Die Entsorgung dieser Materialien muss in Übereinstimmung mit den lokalen Vorschriften unter Berücksichtigung des Einflusses auf die Umwelt erfolgen. Jegliche Vorsichtsmaßnahme muss getroffen werden, um eine Freisetzung von Mineralöl in die Umwelt zu vermeiden.

1 Anwendungsbereich

Die in dieser internationalen Norm beschriebenen Verfahren betreffen den Nachweis und die Bestimmung von spezifizierten Additiven in ungebrauchten und gebrauchten Isolierflüssigkeiten auf Mineralölbasis.

Diese Nachweisverfahren können auch eingesetzt werden, um zu bestimmen, ob eine Isolierflüssigkeit auf Mineralölbasis ein Additiv entsprechend der Spezifikation des Lieferanten enthält.

Die Bestimmungsverfahren werden zur quantitativen Bestimmung von Additiven verwendet, die bekanntermaßen vorhanden sind oder die zuvor durch ein geeignetes Nachweisverfahren nachgewiesen wurden.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

IEC 60296, *Fluids for electrotechnical applications – Unused mineral insulating oils for transformers and switchgear*

IEC 60475, *Method of sampling liquid dielectrics*

ISO 5725 (all parts), *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results*

3 Verfahren zur Bestimmung von Antioxidations-Additiven

3.1 Bestimmung von phenolischen und aminbasischen Anti-Oxidantien durch Infrarot (IR)-Spektroskopie – Verfahren A

3.1.1 Einleitende Anmerkung

Dieses Verfahren bestimmt die Menge von 2,6-Di-tert.-butyl-para-kresol (DBPC) in ungebrauchten und gebrauchten Mineralölen durch die Messung der Infrarotabsorption bei der (O-H)-Strettschwingfrequenz von sterisch gehinderten Phenolen. Sie kann auch verwendet werden, um die Menge von 2,6-Di-tert.-butyl-phenol (DBP) zu bestimmen, kann aber nicht zwischen beiden Verbindungen unterscheiden.

Das vorherige Prüfverfahren in der ersten Ausgabe der IEC-Publikation 60666 beschrieb ein Verfahren für die Bestimmung von spezifizierten Antioxidantien durch Verwendung von IR-Techniken. Dieses Prüfverfahren war für neue Öle, in denen keine Oxidationsbeiprodukte mit dem Antioxidant wechselwirken, zufrieden-

stellend. Jedoch war dieses Verfahren für gebrauchte Öle weniger zufriedenstellend, da Oxidationsprodukte die IR-Basislinie verändern können und somit den Nachweis und die Quantifizierung der Antioxidantien schwierig machen. Um dieses Problem zu umgehen, wurde ein Verfahren zur Herstellung eines Referenzöles, das als Basislinie verwendet wurde, beschrieben. Unglücklicherweise war dieses Verfahren schwierig auszuführen, zeitaufwendig und stellte nicht sicher, dass die neue Basislinie passend die des zu analysierenden Öles traf, da der Gehalt einiger Komponenten des Basislinienöles und des zu analysierenden Öles ziemlich unterschiedlich sein können.

Dieses neue Verfahren beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer Referenz für Antioxidant-freie Öle durch Festphasenextraktion (SPE) über Verwendung von Silikagel.

3.1.2 Gerätschaft, Materialien und Lösungsmittel

Die folgenden Materialien und Reagenzien werden verwendet:

- FT-IR oder Zweistrahl-IR-Spektrometer, ausgerüstet mit 1 mm Natriumchlorid-Zellen (andere Materialien sind akzeptabel, vorausgesetzt, dass sie keine IR-Strahlung im Bereich von $3\,000\text{ cm}^{-1}$ bis $3\,800\text{ cm}^{-1}$ absorbieren);
- 5 ml oder 10 ml Rundkolben;
- 5 ml oder 10 ml Bechergläser;
- Rotationsverdampfer;
- Silikagelkartuschen (1 g oder 2 g Größe ist ausreichend);
- n-Pentan zur Analyse.

3.1.3 Probenvorbereitung

In ein Becherglas werden 1 g des Öles, das auf Antioxidantien geprüft werden soll, gegossen, 2 ml n-Pentan (zur Analyse) dazu gegeben und intensiv gemischt.

Die Lösung wird durch eine Silikagelkartusche gefiltert und das Eluat in einem Rundkolben aufgesammelt. In einem Rotationsverdampfer wird das n-Pentan abgedampft.

Von dem Öl, das im Kolben übrig geblieben ist, wird eine Portion entnommen, die groß genug ist, um eine IR-Zelle komplett zu füllen, und in eine IR-Zelle gefüllt. Diese Zelle wird in den Referenzstrahl des Spektrometers gestellt.

Eine zweite IR-Zelle wird mit dem Öl, das zu analysieren ist, aber nicht dem Filtrationsprozess unterworfen wurde, gefüllt und in den Analysestrahl des Spektrometers gestellt.

Das IR-Spektrum wird, wie in 3.1.5 beschrieben, aufgezeichnet.

3.1.4 Kalibrierung

Standard-Kalibrierlösungen werden hergestellt, indem ausgewogene Mengen von DBP- oder DBPC-Inhibitor in ausgewogenen Mengen von Antioxidantien-freiem Öl gelöst werden, falls notwendig aus dem Öl, das geprüft werden soll, unter Verwendung des Verfahrens nach 3.1.3 (größere Kartuschen und größere Mengen an Öl sind notwendig).

Die maximale Lebensdauer dieser Standardlösung beträgt sechs Monate.

ANMERKUNG Die Kalibrierlösungen können hergestellt werden unter Verwendung von ungebrauchten, inhibitorfreien Ölen, vorausgesetzt, dass das Basisöl bekannter Maßen das gleiche ist wie das zu prüfende Öl. Das Öl sollte mit diesem Verfahren geprüft werden, um sicher zu stellen, dass kein Inhibitor nachweisbar ist. Diese Alternative sollte nicht angewandt werden, wenn das zu prüfende Öl stark gealtert ist.

Es werden mindestens fünf Kalibrierlösungen hergestellt, die den Bereich von 0,02 Gew.-% bis 0,50 Gew.-% Inhibitor abdecken.

Zwischenbereichliche Standards können, falls notwendig, hergestellt werden, wenn die ungefähre Konzentration des Inhibitors in der Probe bekannt ist.

Die Absorption (bei $3\,650\text{ cm}^{-1}$ für DBPC) der Kalibrierlösungen wird wie in 3.1.5 beschrieben aufgezeichnet und eine Kalibrierkurve der Absorption gegen den Inhibitorgehalt in Prozent hergestellt. Die Kalibrierung sollte eine gerade Linie darstellen, die durch den Ursprung geht, gemäß dem Lambert-Beer'schen Gesetz der Absorption:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = KCD$$

Dabei ist

- A die Absorption;
- I_0 die Intensität der nicht-abgeschwächten Strahlung;
- I die Intensität der abgeschwächten Strahlung;
- K der Extinktionskoeffizient (Konstante für (O-H) von DBPC);
- C die Konzentration von DBPC in Gewichtsprozenten;
- D die Weglänge der Zelle.

Da K und D für diese Bestimmung konstant sind, ist A direkt proportional zu C .

3.1.5 Analyse

1. FT-IR-Instrument

Die Ausrüstung muss geprüft werden. Die Qualitätsprüfungen sollten gemäß den Empfehlungen des Herstellers durchgeführt werden.

2. Zweistrahl-IR-Spektrometer

Es werden zwei passende Flüssigkeitszellen mit einer Weglänge von 1 mm und Natriumchlorid-Fenstern vorbereitet. Beide Zellen werden mit dem Basisöl gefüllt und mit der einen Zelle im Probenstrahl und der anderen im Referenzstrahl des Spektrometers geprüft, ob das IR-Spektrum zwischen $3\,800\text{ cm}^{-1}$ und $3\,400\text{ cm}^{-1}$ eine gerade Linie ist. Der Prozentsatz der Transmission (95 % bis 100 %) wird aufgezeichnet.

Die Zellen werden getauscht, d. h. die Zelle im Probenstrahl wird in den Referenzstrahl überführt und die Zelle im Referenzstrahl wird in den Probenstrahl überführt. Der Spektrenabgleich wird wiederholt, und es wird erneut sichergestellt, dass eine gerade Linie von ungefähr 95 % bis 100 % Transmission erhalten wird.

Falls die oben genannten Konditionen nicht erhalten werden, werden die Fenster gereinigt und poliert oder die Fenster verworfen, die eine Absorption in diesem Bereich haben. Es wird der Prozess wiederholt, bis ein passendes Zellenpaar erhalten wird. Dieses wird dann für alle Bestimmungen verwendet.

Prüflösungen

1. FT-IR-Instrument

Die Zelle wird mit dem zu prüfenden Öl gefüllt und das IR-Spektrum (A) bei der entsprechenden Wellenlänge aufgezeichnet. Es erfolgt eine Wiederholung mit inhibitorfreiem Referenzöl, und dieses Spektrum wird vom Spektrum A abgezogen, um ein Spektrum mit einer linearen Basislinie zu erhalten.

2. Zweistrahl-IR-Spektrometer

Es wird eine Menge an inhibitorfreiem Referenzöl aus dem Kolben entnommen, eine IR-Zelle damit komplett gefüllt und diese in den Referenzstrahlweg des Spektrometers gestellt. Es wird eine zweite IR-Zelle mit dem zu prüfenden Öl gefüllt und in den Probenstrahl des Spektrometers gestellt. Es wird das IR-Spektrum bei der geeigneten Wellenlänge (im Bereich von $3\,500\text{ cm}^{-1}$ bis $3\,700\text{ cm}^{-1}$ für DBPC) aufgezeichnet.

3.1.6 Berechnung

Messung der Absorption

1. FT-IR-Gerät

Die Absorption an der Stelle der maximalen Peakhöhe der Probe und der des inhibitorfreien Referenzöls wird aufgezeichnet.

Das Spektrum des Referenzöls wird vom Spektrum der Ölprobe abgezogen und das Ergebnis über die Beziehung zu den Kalibrierkurven quantifiziert.

2. Zweistrahl-IR-Spektrometer (vgl. Bild A.1)

Es wird eine Basislinie so genau wie möglich zwischen $3\,610\text{ cm}^{-1}$ und $3\,680\text{ cm}^{-1}$ gezogen und der Prozentsatz Transmission (I_0), bei welcher die Basislinie die $3\,650\text{ cm}^{-1}$ -Linie schneidet, aufgezeichnet.

Der Prozentsatz Transmission an der Spitze des Peaks bei $3\,650\text{ cm}^{-1}$ (I) wird aufgezeichnet, dann ist: