

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE
NORME DE LA CEI

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION
IEC STANDARD

Publication 814
Première édition — First edition
1985

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

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



© CEI 1985

Droits de reproduction réservés — Copyright - all rights reserved

Bureau Central de la Commission Electrotechnique Internationale
3, rue de Varembe
Genève, Suisse

Révision de la présente publication

Le contenu technique des publications de la C E I est constamment revu par la Commission afin d'assurer qu'il reflète bien l'état actuel de la technique.

Les renseignements relatifs à ce travail de révision, à l'établissement des éditions révisées et aux mises à jour peuvent être obtenus auprès des Comités nationaux de la C E I et en consultant les documents ci-dessous:

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

Publié annuellement

Terminologie

En ce qui concerne la terminologie générale, le lecteur se reportera à la Publication 50 de la C E I: Vocabulaire Electrotechnique International (VEI), qui est établie sous forme de chapitres séparés traitant chacun d'un sujet défini, l'Index général étant publié séparément. Des détails complets sur le VEI peuvent être obtenus sur demande.

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

Symboles graphiques et littéraux

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

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

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

Publications de la C E I établies par le même Comité d'Etudes

L'attention du lecteur est attirée sur la page 3 de la couverture, qui énumère les publications de la C E I préparées par le Comité d'Etudes qui a établi la présente publication.

Revision of this publication

The technical content of I E C publications is kept under constant review by the I E C, thus ensuring that the content reflects current technology.

Information on the work of revision, the issue of revised editions and amendment sheets may be obtained from I E C National Committees and from the following I E C sources:

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

Published yearly

Terminology

For general terminology, readers are referred to I E C Publication 50: International Electrotechnical Vocabulary (IEV), which is issued in the form of separate chapters each dealing with a specific field, the General Index being published as a separate booklet. Full details of the IEV will be supplied on request.

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

Graphical and letter symbols

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

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

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

I E C publications prepared by the same Technical Committee

The attention of readers is drawn to the inside of the back cover, which lists I E C publications issued by the Technical Committee which has prepared the present publication.

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE
NORME DE LA CEI

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION
IEC STANDARD

Publication 814

Première édition — First edition

1985

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

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



© CEI 1985

Droits de reproduction réservés — Copyright - all rights reserved

Aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

No part of this publication may be reproduced or utilized in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying and microfilm, without permission in writing from the publisher.

Bureau Central de la Commission Electrotechnique Internationale

3, rue de Varembe

Genève, Suisse

SOMMAIRE

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

Withdrawal

CONTENTS

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

Withdrawing

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

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

PRÉAMBULE

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

PRÉFACE

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

Le texte de cette norme est issu des documents suivants:

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

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

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

- Publications n°s 475 (1974): Méthode d'échantillonnage des diélectriques liquides.
567 (1977): Guide pour le prélèvement des gaz et de l'huile dans le matériel électrique rempli d'huile et pour l'analyse des gaz libres et dissous.
733 (1982): Dosage de l'eau dans les huiles isolantes, dans les papiers et cartons imprégnés d'huile.

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

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

FOREWORD

- 1) The formal decisions or agreements of the I E C on technical matters, prepared by Technical Committees on which all the National Committees having a special interest therein are represented, express, as nearly as possible, an international consensus of opinion on the subjects dealt with.
- 2) They have the form of recommendations for international use and they are accepted by the National Committees in that sense.
- 3) In order to promote international unification, the I E C expresses the wish that all National Committees should adopt the text of the I E C recommendation for their national rules in so far as national conditions will permit. Any divergence between the I E C recommendation and the corresponding national rules should, as far as possible, be clearly indicated in the latter.

PREFACE

This standard has been prepared by Sub-Committee 10A: Hydrocarbon Insulating Oils, of I E C Technical Committee No. 10: Fluids for Electrotechnical Applications.

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

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

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

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

Publications Nos. 475 (1974): Method of Sampling Liquid Dielectrics.

567 (1977): Guide for the Sampling of Gases and of Oil from Oil-filled Electrical Equipment and for the Analysis of Free and Dissolved Gases.

733 (1982): Determination of Water in Insulating Oils, and in Oil-impregnated Paper and Pressboard.

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

1. Domaine d'application

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

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

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

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

2. Réactions chimiques

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



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

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



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

3. Appareillage

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

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

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

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

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

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

1. Scope

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

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

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

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

2. Chemistry

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



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

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



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

3. Apparatus

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

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

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