

**NORME
INTERNATIONALE
INTERNATIONAL
STANDARD**

**CEI
IEC
376**

Première édition
First edition
1971

**Spécifications et réception de
l'hexafluorure de soufre neuf**

**Specification and acceptance of
new sulphur hexafluoride**



Numéro de référence
Reference number
CEI/IEC 376: 1971

Validité de la présente publication

Le contenu technique des publications de la CEI est constamment revu par la CEI afin qu'il reflète l'état actuel de la technique.

Des renseignements relatifs à la date de reconfirmation de la publication sont disponibles auprès du Bureau Central de la CEI.

Les renseignements relatifs à ces révisions, à l'établissement des éditions révisées et aux amendements peuvent être obtenus auprès des Comités nationaux de la CEI et dans les documents ci-dessous:

- **Bulletin de la CEI**
- **Annuaire de la CEI**
Publié annuellement
- **Catalogue des publications de la CEI**
Publié annuellement et mis à jour régulièrement

Terminologie

En ce qui concerne la terminologie générale, le lecteur se reportera à la CEI 50: *Vocabulaire Electrotechnique International* (VEI), qui se présente sous forme de chapitres séparés traitant chacun d'un sujet défini. Des détails complets sur le VEI peuvent être obtenus sur demande. Voir également le dictionnaire multilingue de la CEI.

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

Symboles graphiques et littéraux

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

- la CEI 27: *Symboles littéraux à utiliser en électro-technique*;
- la CEI 417: *Symboles graphiques utilisables sur le matériel. Index, relevé et compilation des feuilles individuelles*;
- la CEI 617: *Symboles graphiques pour schémas*;

et pour les appareils électromédicaux,

- la CEI 878: *Symboles graphiques pour équipements électriques en pratique médicale*.

Les symboles et signes contenus dans la présente publication ont été soit tirés de la CEI 27, de la CEI 417, de la CEI 617 et/ou de la CEI 878, soit spécifiquement approuvés aux fins de cette publication.

Publications de la CEI établies par le même comité d'études

L'attention du lecteur est attirée sur les listes figurant à la fin de cette publication, qui énumèrent les publications de la CEI préparées par le comité d'études qui a établi la présente publication.

Validity of this publication

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

Information relating to the date of the reconfirmation of the publication is available from the IEC Central Office.

Information on the revision work, the issue of revised editions and amendments may be obtained from IEC National Committees and from the following IEC sources:

- **IEC Bulletin**
- **IEC Yearbook**
Published yearly
- **Catalogue of IEC publications**
Published yearly with regular updates

Terminology

For general terminology, readers are referred to IEC 50: *International Electrotechnical Vocabulary* (IEV), which is issued in the form of separate chapters each dealing with a specific field. Full details of the IEV will be supplied on request. See also the IEC Multilingual Dictionary.

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 IEC for general use, readers are referred to publications:

- IEC 27: *Letter symbols to be used in electrical technology*;
- IEC 417: *Graphical symbols for use on equipment. Index, survey and compilation of the single sheets*;
- IEC 617: *Graphical symbols for diagrams*;

and for medical electrical equipment,

- IEC 878: *Graphical symbols for electromedical equipment in medical practice*.

The symbols and signs contained in the present publication have either been taken from IEC 27, IEC 417, IEC 617 and/or IEC 878, or have been specifically approved for the purpose of this publication.

IEC publications prepared by the same technical committee

The attention of readers is drawn to the end pages of this publication which list the IEC publications issued by the technical committee which has prepared the present publication.

NORME
INTERNATIONALE
INTERNATIONAL
STANDARD

CEI
IEC
376

Première édition
First edition
1971

Spécifications et réception de
l'hexafluorure de soufre neuf

Specification and acceptance of
new sulphur hexafluoride

© CEI 1971 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



Commission Electrotechnique Internationale
International Electrotechnical Commission
Международная Электротехническая Комиссия

CODE PRIX
PRICE CODE

S

Pour prix, voir catalogue en vigueur
For price, see current catalogue

SOMMAIRE

	Pages
PRÉAMBULE	4
PRÉFACE	4
Articles	
SECTION UN — DOMAINE D'APPLICATION	
1. Domaine d'application	6
SECTION DEUX — PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DE L'HEXAFLUORURE DE SOUFRE	
2. Propriétés physiques	6
3. Propriétés électriques	6
4. Compatibilité	6
5. Effets des impuretés	8
SECTION TROIS — NATURE ET QUANTITÉ LIMITE DES IMPURETÉS	
6. Impuretés toxiques	8
7. Impuretés touchant la sécurité du matériel	8
8. Impuretés diluant le produit	8
9. Les impuretés et la rigidité diélectrique	10
10. Les impuretés et l'odeur	10
SECTION QUATRE — RÉSERVOIRS POUR L'HEXAFLUORURE DE SOUFRE	
11. Dimensions préférentielles des bouteilles	10
12. Identification des bouteilles	12
13. Sorties de robinets des bouteilles	12
SECTION CINQ — CONDUITE DES ESSAIS - GÉNÉRALITÉS	
14. Compétence du laboratoire d'essai	12
15. Certificat	12
SECTION SIX — TECHNIQUE D'ÉCHANTILLONNAGE	
16. Généralités	12
17. Conduite d'échantillonnage et connexions	12
18. Bouteille de prélèvement intermédiaire	14
SECTION SEPT — IDENTIFICATION DU GAZ	
19. Généralités	16
20. Spectre d'absorption infrarouge	16
21. Détermination de la masse volumique	16
SECTION HUIT — TOXICITÉ	
22. Essais de toxicité	18
SECTION NEUF — TAUX D'HUMIDITÉ ET TEMPÉRATURE DE CONDENSATION	
23. Généralités	20
24. Méthode gravimétrique pour la détermination de l'eau (méthode de référence)	20
25. Méthode électrolytique (mesures de routine)	24
26. Méthode du point de rosée	26
SECTION DIX — TÉTRAFLUORURE DE CARBONE, OXYGÈNE ET AZOTE	
27. Principe de la méthode	26
28. Appareillage	26
29. Mode opératoire	28
30. Etalonnage	28
31. Résultats	30
SECTION ONZE — FLUORURES HYDROLYSABLES	
32. Principe	30
33. Appareillage	32
34. Réactifs	32
35. Mode opératoire	32
36. Préparation de la courbe d'étalonnage	34
37. Calcul des résultats	34
SECTION DOUZE — ACIDITÉ	
38. Principe de la méthode	34
39. Appareillage	34
40. Réactifs	36
41. Mode opératoire	36
42. Calcul des résultats	38
SECTION TREIZE — TAUX D'HUILE MINÉRALE	
FIGURES	40

CONTENTS

FOREWORD	Page 5
PREFACE	5
Clause	
SECTION ONE — SCOPE	
1. Scope	7
SECTION TWO — GENERAL PROPERTIES OF SULPHUR HEXAFLUORIDE	
2. Physical properties	7
3. Electrical properties	7
4. Compatibility	7
5. Effects of impurities	9
SECTION THREE — NATURE AND LIMITING QUANTITY OF IMPURITIES	
6. Toxic impurities	9
7. Impurities affecting safety of equipment	9
8. Impurities diluting the product	9
9. Impurities in relation to electric strength	11
10. Impurities in relation to smell	11
SECTION FOUR — CONTAINERS FOR SULPHUR HEXAFLUORIDE	
11. Preferred sizes of cylinders	11
12. Identification of cylinders	13
13. Cylinder valve outlets	13
SECTION FIVE — CONDUCT OF TESTS - GENERAL	
14. Competence of the test laboratory	13
15. Certification	13
SECTION SIX — SAMPLING TECHNIQUE	
16. General	13
17. Sampling line and connection	13
18. Intermediate sampling cylinder	15
SECTION SEVEN — IDENTIFICATION OF GAS	
19. General	17
20. Infra-red absorption spectrum	17
21. Density determination	17
SECTION EIGHT — TOXICITY	
22. Toxicity tests	19
SECTION NINE — WATER CONTENT AND CONDENSATION TEMPERATURE	
23. General	21
24. Gravimetric method of water determination (for reference purposes)	21
25. Electrolytic method (for routine purposes)	25
26. Dew point method	27
SECTION TEN — CARBON TETRAFLUORIDE, OXYGEN AND NITROGEN	
27. Principle of method	27
28. Apparatus	27
29. Procedure	29
30. Calibration	29
31. Results	31
SECTION ELEVEN — HYDROLYSABLE FLUORIDES	
32. Principle	31
33. Apparatus	33
34. Reagents	33
35. Procedure	33
36. Preparation of calibration curve	35
37. Calculation of result	35
SECTION TWELVE — ACIDITY	
38. Principle of method	35
39. Apparatus	35
40. Reagents	37
41. Procedure	37
42. Calculation of result	39
SECTION THIRTEEN — MINERAL OIL CONTENT	
FIGURES	40

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

**SPÉCIFICATIONS ET RÉCEPTION DE L'HEXAFLUORURE
DE SOUFRE NEUF**

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 cette unification internationale, la C E I exprime le vœu que tous les Comités nationaux ne possédant pas encore de règles nationales, lorsqu'ils préparent ces règles, prennent comme base fondamentale de ces règles les recommandations de la C E I dans la mesure où les conditions nationales le permettent.
- 4) On reconnaît qu'il est désirable que l'accord international sur ces questions soit suivi d'un effort pour harmoniser les règles nationales de normalisation avec ces recommandations dans la mesure où les conditions nationales le permettent. Les Comités nationaux s'engagent à user de leur influence dans ce but.

PRÉFACE

La présente recommandation a été établie par le Sous-Comité 10C: Diélectriques gazeux, du Comité d'Etudes N° 10 de la C E I: Diélectriques liquides et gazeux.

Des projets furent discutés lors des réunions tenues à Bucarest en 1967 et à Rome en 1968. A la suite de cette dernière réunion, un projet définitif fut soumis à l'approbation des Comités nationaux suivant la Règle des Six Mois en mai 1970.

Les pays suivants se sont prononcés explicitement en faveur de la publication:

Afrique du Sud
Allemagne
Australie
Belgique
Canada
Danemark
Etats-Unis
d'Amérique

France
Israël
Italie
Pays-Bas
Suède
Suisse
Tchécoslovaquie
Turquie

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

**SPECIFICATION AND ACCEPTANCE OF NEW SULPHUR
HEXAFLUORIDE**

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 this international unification, the I E C expresses the wish that all National Committees having as yet no national rules, when preparing such rules, should use the I E C recommendations as the fundamental basis for these rules in so far as national conditions will permit.
- 4) The desirability is recognized of extending international agreement on these matters through an endeavour to harmonize national standardization rules with these recommendations in so far as national conditions will permit. The National Committees pledge their influence towards that end.

PREFACE

This Recommendation has been prepared by Sub-Committee 10C, Gaseous Insulants, of IEC Technical Committee No. 10, Liquid and Gaseous Dielectrics.

Drafts were discussed at the meetings held in Bucharest in 1967 and in Rome in 1968. As a result of this latter meeting a final draft was submitted to the National Committees for approval under the Six Months' Rule in May 1970.

The following countries voted explicitly in favour of publication:

Australia	Italy
Belgium	Netherlands
Canada	South Africa
Czechoslovakia	Sweden
Denmark	Switzerland
France	Turkey
Germany	United States
Israel	of America

SPÉCIFICATIONS ET RÉCEPTION DE L'HEXAFLUORURE DE SOUFRE NEUF

SECTION UN — DOMAINE D'APPLICATION

1. Domaine d'application

La présente recommandation s'applique uniquement à l'hexafluorure de soufre neuf et vierge de tout emploi, c'est-à-dire tel qu'il est fourni par le fabricant de produits chimiques avant introduction dans un matériel électrique quelconque. Elle couvre les propriétés de l'hexafluorure de soufre et les méthodes d'essai qui lui sont applicables quand ce produit est fourni en vue d'une utilisation dans un matériel électrique.

SECTION DEUX — PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DE L'HEXAFLUORURE DE SOUFRE

2. Propriétés physiques

L'hexafluorure de soufre est un composé ayant pour formule SF_6 . Aux températures ambiantes et aux pressions normales il est gazeux et sa masse volumique à 20 °C et 760 torr est 6,16 g/l (environ cinq fois plus dense que l'air). Comme sa température critique est de 45,6 °C, il peut être liquéfié par compression; il est normalement transporté liquide dans des bouteilles. La courbe de pression de vapeur saturante est donnée à la figure 1, page 40.

Le gaz pur est incolore, inodore et non toxique.

Avertissement. — Ce gaz n'est pas toxique, mais il n'entretient pas la vie, aussi ne doit-on pas entrer dans un matériel contenant de l'hexafluorure de soufre sans avoir effectué une ventilation adéquate.

En outre, comme le gaz a une densité nettement plus grande que celle de l'air, il peut s'accumuler dans des fosses; le personnel doit être conscient du danger d'asphyxie dans ces emplacements.

3. Propriétés électriques

Le gaz est électronégatif (c'est-à-dire tend à capter des électrons libres) et possède des propriétés extinctrices vis-à-vis de l'arc ainsi qu'une rigidité diélectrique élevée. La rigidité diélectrique dépend notablement des conditions d'essai ou d'utilisation mais, à titre indicatif, à une pression voisine de la pression atmosphérique, dans des conditions normales d'essai ou d'utilisation et en champs uniformes, on peut s'attendre à une rigidité diélectrique d'environ deux fois et demie celle de l'azote.

4. Compatibilité

L'hexafluorure de soufre pur est un matériau inerte. Jusqu'aux températures voisines de 180 °C, son inertie chimique vis-à-vis des matériaux utilisés dans la construction électrique est comparable à celle de l'azote. Des températures plus élevées sont souvent possibles avec le gaz pur mais le bien-fondé de leur utilisation dans chaque cas doit être pris en considération. Les décharges dans le matériel provoquent la dissociation du gaz pur; les produits de décomposition peuvent être incompatibles avec les matériaux de construction.

SPECIFICATION AND ACCEPTANCE OF NEW SULPHUR HEXAFLUORIDE

SECTION ONE — SCOPE

1. Scope

This Recommendation applies solely to new and unused sulphur hexafluoride, that is, as supplied by the chemical manufacturer and before introduction into any electrical equipment. It covers the properties and methods of test applicable to sulphur hexafluoride when this substance is supplied for use in connection with any electrical equipment.

SECTION TWO — GENERAL PROPERTIES OF SULPHUR HEXAFLUORIDE

2. Physical properties

Sulphur hexafluoride is a compound having the formula SF_6 . At normal room temperatures and pressures it is gaseous and has a density of 6.16 g/l at 20 °C and 760 torr (about five times the density of air). Since its critical temperature is 45.6 °C it can be liquefied by compression; it is normally transported as a liquid in cylinders. The saturated vapour pressure curve is shown in Figure 1, page 40.

The pure gas is colourless, it has no smell and it is non-toxic.

Warning. — Although the gas is non-toxic, it will not support life, and equipment containing sulphur hexafluoride must not be entered without adequate ventilation.

Similarly, since the gas has a much greater density than air, trenches and so forth may remain full of the gas and personnel must be made aware of the danger of asphyxiation in such places.

3. Electrical properties

The gas is electronegative (i.e., tends to attract free electrons) and has arc quenching properties and high electric strength. The electric strength is greatly affected by the conditions of test or of use, but for guidance, at about atmospheric pressure, under the usual conditions of test or use and in a uniform field, the electric strength may be expected to be about two and a half times that of nitrogen.

4. Compatibility

Pure sulphur hexafluoride is an inactive material. Up to temperatures of about 180 °C its compatibility with materials used in electrical construction is similar to that of nitrogen. Higher temperature operation may be possible with the pure gas but the merits of each case must be considered separately. Discharges in equipment cause dissociation of the pure gas; the breakdown products may be incompatible with constructional materials.

5. Effets des impuretés

Toute modification aux propriétés indiquées est le fait des impuretés qui existent en général dans l'hexafluorure de soufre fourni commercialement; ces impuretés proviennent du mode de fabrication, de fuite dans le matériel de fabrication ou de contamination des réservoirs. Des essais sont effectués dans le but de détecter ces différentes impuretés et les dernières sections de la présente recommandation décrivent la nature et l'importance de telles impuretés, spécifient les limites de leurs taux de telle sorte qu'un gaz neuf, répondant à la présente recommandation, soit apte aux applications d'ordre électrique, et spécifient des méthodes à utiliser pour contrôler ces impuretés.

SECTION TROIS — NATURE ET QUANTITÉ LIMITE DES IMPURETÉS

6. Impuretés toxiques

Certaines impuretés qui peuvent exister dans le gaz neuf sont très toxiques même sous des concentrations si faibles qu'elles ne peuvent être déterminées par des méthodes d'analyse. Une méthode de contrôle biologique des impuretés toxiques est donnée dans l'article 22; l'hexafluorure de soufre, conforme à la présente recommandation, doit satisfaire aux exigences de cet essai.

Note. — Il est important que les utilisateurs aient l'assurance que le gaz répond aux exigences en matière de toxicité. On prêtera attention aux prescriptions de l'article 15 visant à obliger le fabricant à délivrer un certificat de non-toxicité sur simple demande.

7. Impuretés touchant la sécurité du matériel

Beaucoup d'impuretés doivent être limitées à des quantités telles que, seules ou combinées, elles ne présentent pas de risque pour le fonctionnement du matériel dans lequel le gaz est utilisé. Par exemple, l'eau, les impuretés acides et l'oxygène (surtout s'ils sont combinés) peuvent engendrer une corrosion du matériel entraînant un fonctionnement mécanique défectueux; l'eau en présence d'impuretés acides peut se condenser à des températures de fonctionnement basses et à des pressions élevées avec les dangers que cela comporte pour la sécurité électrique du matériel. Aussi doit-on maintenir faible le taux de ces impuretés de manière à rendre négligeable la corrosion ou la condensation.

8. Impuretés diluant le produit

Il peut aussi se trouver dans le gaz commercial des produits qui ne présentent pas de risques particuliers pour le matériel, mais qui sont indésirables uniquement parce qu'ils diluent un matériau plus noble ou parce que, dans certaines circonstances, ils peuvent conduire à des difficultés pour la manutention ultérieure. En pratique, l'air est le seul matériau qu'on puisse trouver en quantités substantielles; l'air et/ou l'azote et l'oxygène sont dosés en même temps que le tétrafluorure de carbone par la méthode décrite à la section dix. Le rapport oxygène sur azote obtenu peut différer de celui de l'air selon le procédé de fabrication.

L'hexafluorure de soufre, conforme à la présente recommandation, ne doit pas contenir d'impuretés en quantités supérieures à celles indiquées dans le tableau I, page 10.

5. Effects of impurities

Any departure from the above properties is caused by impurities that are generally present in sulphur hexafluoride as supplied commercially; these impurities arise from the manufacturing processes, from leakage in manufacturing plant, or from contamination from the containing cylinders. Tests are carried out to detect these various impurities, and later sections of this Recommendation describe the nature and importance of such impurities, lay down limits for impurities so that new gas complying with this Recommendation is suitable for electrical applications, and specify methods to be used in testing for these impurities.

SECTION THREE — NATURE AND LIMITING QUANTITY OF IMPURITIES

6. Toxic impurities

Certain impurities that can be present in new gas are highly toxic, in concentrations so small that they cannot readily be determined by analytical methods. A biological method of test for toxic impurities is given in Clause 22; sulphur hexafluoride conforming to this Recommendation must comply with the requirements of that test.

Note. — It is important that users are assured that the gas conforms to the toxicity requirements. Attention is drawn to the provisions of Clause 15, which oblige the manufacturer to supply a certificate of non-toxicity if so requested.

7. Impurities affecting safety of equipment

Many categories of impurity must be limited to quantities such that either separately or in combination they will not present a hazard to the operation of the equipment in which the gas is to be used. For example, water, acidic impurities and oxygen (especially in combination) may promote corrosion leading to faulty mechanical operation; water in combination with any acidic impurities may condense at low operating temperatures and high operating pressures with danger to the electrical safety of the equipment. Thus the quantities of such impurities must be small so that corrosion or condensation is insignificant.

8. Impurities diluting the product

There may also be substances in the commercial gas which do not present any particular hazard to equipment, but are undesirable only because they are a dilution of a more valuable material, or because in certain circumstances they can lead to difficulties in subsequent handling. In practice, air is the only material likely to be found in substantial quantities. The air content and/or nitrogen and oxygen are determined together with carbon tetrafluoride by the method of Section Ten. Oxygen and nitrogen will not necessarily be present in the same proportions as in the atmosphere, due to the manufacturing processes.

Sulphur hexafluoride conforming to this Recommendation must not contain more than the maximum allowable quantities of impurities shown in Table 1, page 11.

TABLEAU I

Impureté ou groupe d'impuretés	Concentration maximale permise (en masse)	Déterminée par la méthode d'essai de la section N°
CF ₄	0,05 %	10
Oxygène + azote, air	0,05 %	10
Eau	15 ppm	9
Acidité exprimée en HF	0,3 ppm	12
Fluorures hydrolysables, exprimés en HF	1,0 ppm	11
Taux d'huile	Voir note 3	13

Notes 1. — Les applications industrielles de ce gaz sont encore limitées; le tableau provisoire ci-dessus pourra être revu après plus ample expérience.

2. — Le client peut souhaiter fixer une température maximale de condensation en plus des taux d'impuretés énumérés ci-dessus. Se reporter à l'article 23, pour plus de détails.

3. — Le SF₆ doit être exempt d'huile. La concentration maximale d'huile permise et la méthode d'essai sont à l'étude.

9. Les impuretés et la rigidité diélectrique

Les impuretés ont si peu d'effet sur la rigidité diélectrique de l'hexafluorure de soufre qu'on ne pourra détecter aucune variation de cette rigidité avec un gaz conforme à la présente recommandation.

10. Les impuretés et l'odeur

Certaines impuretés (essentiellement des impuretés acides) qui peuvent exister dans un gaz neuf ont une odeur, mais leurs quantités dans un gaz conforme à la présente recommandation ne sont pas assez grandes pour qu'un odorant humain puisse les détecter.

Avertissement. — Le gaz ne doit pas être inhalé à moins qu'il ne soit reconnu compatible avec les conditions biologiques requises.

SECTION QUATRE — RÉSERVOIRS POUR L'HEXAFLUORURE DE SOUFRE

11. Dimensions préférentielles des bouteilles

Les dimensions des bouteilles, exprimées en litres, pour SF₆ seront de préférence choisies entre les suivantes: 3, 5, 10, 20, 40, 80, 150 et 500.

On utilisera de préférence des bouteilles de 10 l et de 40 l. La pression d'essai des bouteilles est de 70 bars.

Le rapport de remplissage maximal doit être en accord avec les prescriptions en vigueur dans les pays où l'hexafluorure de soufre sera utilisé, avec la réglementation des compagnies de transport, etc.

Note. — Dans les pays à climat tempéré, on utilise couramment un rapport de remplissage maximal de 1,04 kg/l, alors que dans les zones tropicales ce rapport est souvent inférieur (0,75 kg/l).

Le contenu réel des bouteilles (kilogrammes) doit être fixé pour chacune d'entre elles.

TABLE I

Impurity or group of impurities	Maximum permitted concentration mass by mass	As determined by test method(s) of Section No.
CF ₄	0.05%	10
Oxygen + nitrogen, air	0.05%	10
Water	15 ppm	9
Acidity expressed as HF	0.3 ppm	12
Hydrolysable fluorides, expressed as HF	1.0 ppm	11
Oil content	See Note 3	13

Notes 1. — Industrial application of this gas is at present limited; the above provisional figures may be revised after more experience has been obtained.

2. — The purchaser may wish to specify a maximum condensation temperature in addition to the impurities listed in the table above. See Clause 23 for further details.

3. — SF₆ shall be substantially free from oil. The maximum permitted concentration of oil and the method of measurement are under consideration.

9. Impurities in relation to electric strength

Impurities have so little effect on the electric strength of sulphur hexafluoride that the impurities in the gas complying with the present Recommendation will have no detectable effect on the electric strength.

10. Impurities in relation to smell

Some impurities (mainly acidic impurities) that can be present in new gas have an odour, but the quantities of such impurities in gas conforming to this Recommendation are not large enough for any smell to be detectable by normal human beings.

Warning. — Gas must not be inhaled unless it is known to comply with the toxicity requirements.

SECTION FOUR — CONTAINERS FOR SULPHUR HEXAFLUORIDE

11. Preferred sizes of cylinders

The standard sizes of cylinders, expressed in litres, for SF₆ are: 3, 5, 10, 20, 40, 80, 150 and 500.

For preference 10 l and 40 l cylinders are to be used. The test pressure of the cylinders is to be 70 bars.

The maximum filling ratio of the cylinder must be in accordance with requirements in force in the country of use, transport regulations, etc.

Note. — In temperate countries a maximum filling ratio of 1.04 kg/l is usual. In tropical countries a smaller filling ratio (e.g. 0.75 kg/l) is often specified.

The mass of sulphur hexafluoride (kilogram) in each cylinder is to be stated with each cylinder.

12. Identification des bouteilles

Chaque bouteille doit être lisiblement marquée au niveau de la vanne d'arrêt et de préférence hors de la partie cylindrique avec:

- a) le symbole SF_6 ;
- b) la mention « hexafluorure de soufre » écrite dans la langue du pays d'origine;
- c) la tare de la bouteille sans son capot de protection.

Des marquages additionnels, colorations, etc., peuvent être ajoutés selon les pratiques des pays ou des fabricants.

13. Sorties de robinets des bouteilles

Cette question est en cours d'étude par l'ISO.

Dans l'attente de la mise au point et de la publication d'une recommandation ISO concernant les sorties de robinets des bouteilles à gaz, l'ISO exprime le vœu qu'un pays n'ayant pas encore de norme nationale pour les sorties de robinets des bouteilles d'hexafluorure de soufre adopte le raccord décrit à la figure 2, page 41.

SECTION CINQ — CONDUITE DES ESSAIS - GÉNÉRALITÉS

14. Compétence du laboratoire d'essai

La plupart des essais décrits nécessitent un équipement spécialisé ou le concours de spécialistes (par exemple, des dispositifs d'essais biologiques, un équipement de chromatographie en phase gazeuse, la connaissance des techniques de pesée à haute sensibilité); il est essentiel que tous les essais soient effectués par un organisme tout à fait compétent, utilisant un personnel bien expérimenté.

15. Certificat

Sur demande de l'acheteur du gaz, le fabricant doit fournir une attestation écrite ou un certificat attestant que le gaz neuf est conforme aux spécifications de la présente recommandation (ou, selon accord, à certaines de ces spécifications).

SECTION SIX — TECHNIQUE D'ÉCHANTILLONNAGE

16. Généralités

L'hexafluorure de soufre est normalement fourni sous pression dans des bouteilles de sorte que la plus grande partie du produit soit liquide avec une faible proportion de vapeur au-dessus du liquide; des impuretés existent dans les deux phases mais en proportions différentes. Les échantillons doivent être prélevés dans la phase liquide, afin qu'ils soient représentatifs de la plus grande partie du produit contenu dans la bouteille, en inclinant ou en renversant la bouteille de façon que la sortie soit au point bas.

17. Conduite d'échantillonnage et connexions

Il est préférable que les prélèvements passent directement de la bouteille au dispositif d'analyse; une conduite d'échantillonnage est nécessaire à cet effet. Elle permet d'abord la vaporisation du SF_6 liquide venant de la bouteille; on peut aussi y introduire une vanne à aiguille de réglage fin étant

12. Identification of cylinders

Each cylinder should be legibly marked at the valve end and preferably off the cylindrical part of the body with:

- a) the symbol SF_6 ;
- b) "sulphur hexafluoride" in words, in the language of the country of origin;
- c) the tare weight of the cylinder without protective cap.

Additional markings, colourings, etc., may be added in accordance with national or manufacturer's practice.

13. Cylinder valve outlets

This question is under consideration by ISO.

Pending the preparation and publication of an ISO Recommendation dealing with valve outlets for gas cylinders, ISO expressed the wish that a country still requiring a national standard valve outlet for sulphur hexafluoride cylinders should adopt the connection described in Figure 2, page 41.

SECTION FIVE — CONDUCT OF TESTS - GENERAL

14. Competence of the test laboratory

Many of the tests described necessitate specialized equipment, facilities, or skills (e.g., biological testing arrangements, gas chromatograph equipment, knowledge of high-sensitivity weighing techniques); it is essential that all tests are carried out by a properly competent organization using suitably experienced personnel.

15. Certification

If requested by a purchaser of the gas, the manufacturer shall supply a written statement or certificate that the new gas meets all the requirements (or by agreement, certain of the requirements) of this Recommendation.

SECTION SIX — SAMPLING TECHNIQUE

16. General

Sulphur hexafluoride is normally supplied under pressure in cylinders so that the majority of the substance is liquid, with a small proportion in vapour form above the liquid; impurities are present in both phases but in differing proportions. Samples shall be taken from the liquid phase so that they are representative of the majority of the substance in the cylinder, by tilting or inverting the cylinder so that the outlet is at the lowest point.

17. Sampling line and connection

It is preferable for samples to be passed directly from the supply cylinder to the analysis equipment; a sampling line is required for this purpose. The sampling line serves primarily to vapourise the liquid SF_6 coming from the cylinder, and may also conveniently incorporate a fine-control needle

donné qu'il est souvent difficile de contrôler le débit au moyen de la seule vanne de la bouteille. La conduite d'échantillonnage une fois assemblée regroupe les éléments suivants.

17.1 *Vanne de réglage fin (facultative)*

Une vanne à aiguille tout métal pour réglage fin ou une vanne de réduction de pression tout métal vissée directement sur la sortie de la vanne de la bouteille ou reliée à celle-ci par un tube court d'acier inoxydable analogue à la conduite d'échantillonnage (voir le paragraphe 17.2).

Note. — La section de cette liaison reliée à la bouteille doit être adaptée en vue de résister aux pressions pouvant régner dans la bouteille, soit jusqu'à environ 40 bars.

Avertissement. — La vanne de la bouteille et la vanne à aiguille ne doivent jamais être fermées en même temps avec du SF₆ liquide entre elles, étant donné qu'une augmentation de température conduirait probablement à une explosion.

17.2 *Conduite d'échantillonnage*

Celle-ci peut sans inconvénient être constituée d'environ 2 m de tube en acier inoxydable, d'approximativement 3 mm de diamètre intérieur. Une extrémité est reliée au moyen d'un raccord métallique à la vanne de contrôle fin (ou directement au robinet de la bouteille si lui seul est utilisé); l'autre extrémité est reliée sans vanne ou autre restriction à l'appareil d'analyse ou bien à la bouteille de prélèvement intermédiaire.

17.3 *Joints*

Pour constituer des joints filetés étanches au gaz, on autorise le ruban de polytétrafluoroéthylène (PTFE) à condition qu'il ne contienne pas de plastifiant qui pourrait risquer d'introduire des impuretés dans l'échantillon. Les raccords permanents métal sur métal sur la conduite d'échantillonnage doivent être brasés ou soudés (après élimination du fondant). D'autres types de joints tout métal (à compression) peuvent être utilisés.

Sur l'appareil d'analyse, la technique des assemblages à bord jointif décrite au paragraphe 24.3 convient.

17.4 *Utilisation de la conduite d'échantillonnage*

Pour vaporiser le liquide de la bouteille, il peut être nécessaire de réchauffer légèrement la conduite. Ce réchauffage peut s'obtenir par ruban chauffant ou par un petit ventilateur d'air chaud. La conduite peut être spiralée pour en faciliter le maniement.

Purger la conduite d'échantillonnage avec un débit lent d'hexafluorure de soufre pendant quelques minutes immédiatement avant le début de l'essai.

18. **Bouteille de prélèvement intermédiaire**

Quand il s'avère impossible de passer directement le gaz de la bouteille à l'appareil d'analyse, il peut être nécessaire d'utiliser une bouteille de prélèvement intermédiaire.

18.1 *Technique de remplissage des bouteilles d'échantillonnage*

Chauffer la bouteille à 100 °C, le robinet étant ouvert, et la vidanger avec une pompe rotative à huile. Relier la bouteille sous vide au réservoir de SF₆ et, après avoir refroidi la bouteille, introduire une petite quantité de SF₆ liquide. Secouer la bouteille et laisser échapper le gaz. Refaire le vide et répéter cette mesure de nettoyage. Introduire dans la bouteille la quantité d'échantillon requise.

valve since it is often difficult to control flow by means of the cylinder valve alone. The sample line assembly would thus consist of the following components.

17.1 *Fine-control valve (optional)*

An all-metal fine-control needle valve or all-metal pressure reducing valve, screwed directly into the outlet of the cylinder valve or connected to it by a short length of stainless steel tubing similar to the sample line itself (see Sub-clause 17.2).

Note. — The portion of the system connected to the cylinder must be suitable for working at pressures that may occur in the cylinder, that is, up to about 40 bars.

Warning. — The cylinder valve and needle valve must never be left closed at the same time with liquid SF₆ trapped between them, as a rise of temperature is likely to lead to an explosion.

17.2 *Sample line*

The sample line may conveniently consist of approximately 2 m of stainless steel tubing, approximately 3 mm internal diameter. One end is fitted by means of a metal connector to the fine-control valve (or directly to the outlet of the cylinder valve, if no fine-control valve is used); the other end is connected without valves or other restriction to the analysis apparatus or to the intermediate sampling cylinder.

17.3 *Joints*

To make gas-tight threaded joints, polytetrafluoroethylene (PTFE) tape is permissible but a grade containing no plasticiser should be used, otherwise there is a risk of introducing impurities into the sample. Permanent metal-to-metal joints in the sample line assembly are to be brazed or soldered (afterwards being cleaned of flux). Other types of all-metal (e.g., compression) joints may be used.

At the analysis apparatus, the butt-joint technique described in Sub-clause 24.3 is suitable.

17.4 *Use of sample line*

To vapourise the liquid from the cylinder, it may be necessary to warm the sample line slightly. This warming may be by a heating tape or by a small hot-air blower. The line may be coiled for ease of handling.

Purge the sample line by a gentle flow of sulphur hexafluoride for several minutes immediately before beginning a test.

18. **Intermediate sampling cylinder**

If it is impossible to take gas from the supply cylinder and pass it directly into the analysis equipment, it may be necessary to use an intermediate sampling cylinder.

18.1 *Filling technique for sampling cylinders*

Heat the cylinder to 100 °C with its valve open and evacuate it with an oilsealed rotary pump. Connect the evacuated cylinder to the SF₆ container, and, after cooling the cylinder, introduce a small amount of liquid SF₆. Shake the cylinder and vent off the gas. Re-evacuate the cylinder and repeat the washing procedure. Introduce into the cylinder the required sample quantity.

Note. — Il faut se rendre compte que les impuretés présentes dans la bouteille intermédiaire s'ajouteront en général à celles déjà existantes dans le produit livré; aussi, si l'échantillon doit satisfaire aux normes requises de pureté, tous les efforts doivent être poursuivis pour s'assurer que la bouteille de prélèvement est chimiquement pure sinon un niveau supérieur de pureté dans la bouteille d'origine peut être nécessaire. (Par exemple, les bouteilles de prélèvement ne doivent pas être utilisées pour les matériaux autres que le SF₆ neuf; quand elles sont inutilisées, elles devraient être stockées remplies de SF₆ en légère surpression).

Avertissement. — Les bouteilles d'échantillonnage doivent résister à la pression d'essai de 70 bars et ne doivent pas être complètement remplies. Dans les zones tempérées, une capacité spécifique de 1,04 kg de SF₆ par litre est satisfaisante. Il est recommandé de peser la bouteille juste avant et après le remplissage.

SECTION SEPT — IDENTIFICATION DU GAZ

19. Généralités

Si l'on doute que le gaz fourni soit de l'hexafluorure de soufre, on peut en confirmer l'identification par les méthodes suivantes.

20. Spectre d'absorption infrarouge

Quand on dispose de l'appareillage nécessaire, on peut vérifier que le gaz est du SF₆ en examinant son spectre d'absorption infrarouge et en le comparant avec celui d'un gaz provenant d'une source reconnue être du SF₆.

21. Détermination de la masse volumique

21.1 Principe de la méthode

On pèse un volume connu de gaz.

21.2 Appareillage

Un ballon de verre ou une bouteille muni aux extrémités opposées de robinets d'arrêt étanches au vide. Une contenance d'environ 100 ml convient mais on peut utiliser un volume plus grand pourvu qu'il soit compatible avec les dimensions de la balance et que la masse corresponde à l'étendue de mesure de la balance.

21.3 Etalonnage en volume du ballon de verre

On obtient le volume du ballon en le pesant à 0,1 g près vide puis rempli d'eau distillée sensiblement à la température ambiante; la différence donne la masse d'eau et par suite le volume du ballon à cette température.

Note. — Pour des verres au borosilicate une correction ultérieure du volume n'est pas nécessaire.

21.4 Mode opératoire

Sécher le ballon, puis le vider et le peser à $\pm 0,20$ mg près.

Refroidir le ballon juste en dessous de la température ambiante et le remplir avec de l'hexafluorure de soufre. Laisser le ballon, une fois rempli, atteindre la température ambiante puis ouvrir momentanément un robinet pour amener le gaz dans le ballon à la pression atmosphérique. Noter la température ambiante et la pression barométrique et repeser le ballon.

Note. — S'assurer soigneusement que le ballon est bien rempli. Il en est ainsi si on le purge pendant environ 1 min à 5 l/min.

Avertissement. — Dans les phases d'évacuation et de remplissage de SF₆, il faut prendre toutes les précautions de sécurité.

Note. — It must be realized that impurities present in an intermediate cylinder will generally be added to those already in the consignment; thus if the sample is to pass the required purity standards, every effort must be made to ensure that the sampling cylinder is chemically clean, otherwise a higher standard of purity in the original cylinder may well be necessary. (For example, sampling cylinders must not be used for materials other than new SF₆. When not used they should be stored filled with SF₆ under a slight pressure.)

Warning. — Intermediate sampling cylinders must withstand a test pressure of 70 bars and must not be overfilled. In temperate countries a maximum filling ratio of 1.04 kg SF₆ per litre cylinder volume may be allowed. It is recommended that the sampling cylinder be weighed just before and after filling.

SECTION SEVEN — IDENTIFICATION OF GAS

19. General

If there is doubt whether the material supplied is sulphur hexafluoride, identification may be confirmed by the following methods.

20. Infra-red absorption spectrum

Where the required apparatus is available, it may be verified whether the gas is SF₆ by examining its infra-red absorption spectrum and comparing this with that of gas from another source known to be SF₆.

21. Density determination

21.1 Principle of method

A known volume of gas is weighed.

21.2 Apparatus

A glass bulb or cylinder fitted with vacuum-tight stopcocks at opposite ends. A capacity of about 100 ml is suitable but a larger volume may be used provided it can be accommodated on the balance pan and provided its mass is appropriate to the range of the analytical balance.

21.3 Calibration of the volume of the glass bulb

Obtain the volume of the bulb by weighing it to ± 0.1 g empty and then full of distilled water at approximately ambient temperature; the difference gives the mass of water and hence the volume of the bulb at that temperature.

Note. — For borosilicate glasses no further bulb volume correction is required.

21.4 Operating procedure

Carefully dry the bulb, then evacuate it and weigh it to ± 0.20 mg.

Cool the bulb to just below ambient temperature and then fill it with sulphur hexafluoride. Allow the filled bulb to attain ambient temperature then momentarily open a stopcock to bring the gas in the bulb to atmospheric pressure. Note the ambient temperature and barometric pressure and then reweigh the bulb.

Note. — Care should be taken to ensure that the bulb is properly filled. It will be so if the bulb is purged for about 1 min at 5 l/min.

Warning. — In both evacuation and filling with SF₆, proper safety precautions must be taken.

21.5 Calcul du résultat

$$\text{Masse volumique (kg/m}^3\text{)} = 1\,000 \frac{m_2 - m_1}{V}$$

où:

m_2 = masse du ballon plein de SF₆, en grammes

m_1 = masse du ballon vide, en grammes

V = volume de gaz ramené à la pression et à la température de référence (par exemple 20 °C et 760 torr) à partir des température et pression existant au moment où la pression dans le ballon est ajustée, en millilitres

SECTION HUIT — TOXICITÉ

22. Essais de toxicité

22.1 Détails expérimentaux

Cinq souris albinos femelles, maintenues antérieurement dans les meilleures conditions possibles à l'écart de maladies, seront utilisées dans chaque essai. Elles seront sous observation pendant au moins 5 jours avant la période d'exposition afin de s'assurer qu'elles sont en bonne santé. Puis elles seront introduites dans la chambre d'exposition contenant une atmosphère à 79 % de SF₆ et à 21 % d'O₂ en volume pour y rester 24 h. Pendant ce temps, l'eau et la nourriture pour souris de laboratoire leur seront données à volonté.

22.2 Conditions d'exposition

Le SF₆ est fourni par une bouteille maintenue en position renversée de manière que les gaz ainsi obtenus soient vraiment représentatifs de la phase liquide. L'oxygène provient d'une bouteille et le rapport désiré 79 % SF₆: 21 % O₂ en volume s'obtient en ajustant les débits des deux gaz mesurés avec des débitmètres calibrés. Les deux gaz sont mélangés dans une enceinte avant d'être introduits dans la chambre d'exposition.

Le débit de gaz ne doit jamais descendre en dessous de $\frac{1}{8}$ du volume total de la chambre d'essai par minute.

Après 2 h (quand les conditions stables sont réalisées) et 22 h (pour s'assurer qu'il n'y a pas eu d'écart sensible par rapport à la valeur fixée), l'atmosphère doit être dosée en oxygène par la méthode des tubes à analyse d'oxygène de Dräger ou autres méthodes convenables.

22.3 Observations

Pendant l'exposition, les souris doivent être observées à intervalles répétés pour déceler un comportement anormal. A la fin de cette période d'exposition, elles sont retirées et replacées dans leurs cages d'origine pour une période d'observation de 72 h.

22.4 Interprétation des résultats

Tout écart de comportement normal de la part des souris doit être jugé suspect et peut, sans le démontrer, indiquer la présence d'impuretés toxiques. Si des symptômes nets de toxicité sont observés, alors la réponse doit être considérée comme positive.

Il est possible qu'une ou plusieurs souris montrent occasionnellement des signes de réaction anormale, ou même meurent pendant l'exposition ou pendant la période d'observation pour des raisons étrangères au traitement expérimental. Dans ce cas, l'expérience doit être répétée avec un total de dix souris afin de confirmer ou de démentir le sens réel de l'observation antérieure.

Toute souris décédée pendant ces investigations et/ou toute souris présentant un comportement anormal doit être soumise à une autopsie détaillée dans le but d'en établir la cause.

21.5 Calculation of result

$$\text{Density (kg/m}^3\text{)} = 1\,000 \frac{m_2 - m_1}{V}$$

where:

m_2 = mass of bulb filled with SF₆, in grams

m_1 = mass of evacuated bulb, in grams

V = volume of gas, corrected to reference temperature and pressure (e.g. 20 °C and 760 torr) from the temperature and pressure existing at the time the pressure in the bulb was adjusted, in millilitres

SECTION EIGHT — TOXICITY

22. Toxicity tests

22.1 Experimental details

Five female albino mice, previously maintained under barriered conditions so that they are as free as possible from disease, are to be used for each test. They are to be kept under observation for at least 5 days prior to exposure to ensure that they are in good health. They are then to be introduced into the exposure chamber containing an atmosphere of 79% SF₆ and 21% O₂ by volume and kept there for a period of 24 h. During this time water and laboratory mouse diet are to be supplied *ad libitum*.

22.2 Exposure conditions

The SF₆ is taken from a cylinder maintained in an inverted position so that the gases generated are truly representative of the liquid phase. The oxygen is supplied from a cylinder and the required ratio of 79% SF₆: 21% O₂ by volume is to be obtained by balancing the rates of flow of the two gases as measured by calibrated flow-meters. The two gases are to be mixed in a mixing vessel prior to being led into the exposure chamber.

The rate of gas flow must never be less than $\frac{1}{8}$ th of the total volume of the exposure chamber per minute.

After 2 h (when stable conditions have been obtained) and 22 h (to ensure that no significant deviation from the required values has occurred), the atmosphere is to be analysed for oxygen content by means of Dräger oxygen analysis tubes or other suitable means.

22.3 Observations

During exposure the mice are to be observed at frequent intervals for evidence of abnormal behaviour. On completion of the exposure period, they are to be removed and returned to their original cages for subsequent observation during a period of 72 h.

22.4 Interpretation of results

Any deviation from normal behaviour on the part of the mice must be viewed with suspicion and may or may not indicate the presence of toxic impurities. If frank symptoms of toxicity are observed then the response must be considered positive.

It is conceivable that one or more animals may occasionally exhibit signs of unusual reaction, or indeed may die either during exposure or during the observation period, perhaps from causes unrelated to the experimental treatment. In such cases the experiment should be repeated with a total of ten mice to confirm or deny the real significance of the previous observation.

Any mouse that dies during the investigation and/or any mouse exhibiting any deviation from normal behaviour should be subjected to detailed autopsy in an attempt to establish the cause.

SECTION NEUF — TAUX D'HUMIDITÉ ET TEMPÉRATURE DE CONDENSATION

23. Généralités

En général, l'élément majeur parmi les produits condensables dans le gaz SF_6 neuf sera l'eau et plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour vérifier que le taux d'humidité n'excède pas la valeur permise. Toutefois, la méthode gravimétrique est la seule méthode absolue et sera utilisée pour étalonner les autres méthodes. La méthode gravimétrique sera utilisée comme référence en cas de doute ou de contestation pour la détermination du taux d'humidité dans le gaz. Une technique appropriée est décrite à l'article 24.

Pour une estimation de routine du taux d'humidité, il peut être approprié d'utiliser soit une technique électrolytique, soit la température de condensation et les modes opératoires qui s'y rapportent sont spécifiés aux articles 25 et 26. Ces essais ont l'avantage de pouvoir être effectués très rapidement par l'acheteur du gaz neuf.

La technique basée sur la température de condensation n'est toutefois pas spécifique de l'eau et mettra en évidence, dans les limites de la détection, tout matériau condensable présent dans le gaz neuf.

Dans certains types d'équipement, il peut s'avérer nécessaire d'éviter la condensation de tout matériau et, dans ces conditions, une température maximale de condensation pourra être spécifiée en accord entre le fabricant et l'acheteur, soit comme un essai supplémentaire, soit comme une variante au taux d'humidité prescrit dans le tableau I, page 10.

S'il est établi que la température de condensation du gaz en essai est inférieure à -42°C , alors on peut assurer que le gaz concorde avec les exigences du tableau I pour le taux d'humidité (taux d'humidité inférieur à 15 ppm).

Si, toutefois, le point de condensation est supérieur à -42°C , on ne peut affirmer que le seul matériau condensable est l'eau et le taux réel de cette dernière doit être déterminé; la technique gravimétrique de l'article 24 ou la méthode électrolytique de l'article 25 seront obligatoirement utilisées.

Note. — La relation entre le point de condensation et le taux d'humidité pour le gaz neuf, pourvu qu'il n'y ait pas d'autre matériau condensable, peut être calculée d'après des tableaux de conversion.

24. Méthode gravimétrique pour la détermination de l'eau (méthode de référence)

24.1 Principe de la méthode

On passe un volume déterminé d'hexafluorure de soufre à travers des tubes contenant du perchlorate de magnésium (anhydron) comme dessiccateur. L'augmentation de masse des tubes donne la quantité d'eau contenue dans ce volume de gaz.

Vu les difficultés inhérentes à la méthode, seul un personnel expérimenté devrait la mettre en œuvre. Des modifications dans les conditions ambiantes, à savoir température et humidité pendant l'essai, peuvent influencer les résultats: il est donc souhaitable d'opérer dans une salle à air conditionné.

24.2 Appareillage

Tubes dessiccateurs: trois tubes de verre en U ou d'acier inoxydable, A_1 , A_2 , et A_3 , d'environ 100 mm de hauteur et 13 mm de diamètre contenant un mélange intime de deux volumes de perchlorate de magnésium et d'un volume de poudre de verre (granulométrie $355\ \mu\text{m}$ - $420\ \mu\text{m}$). Sitôt remplis, fermer les tubes par des bouchons en laine de verre pour maintenir le dessiccateur et puis sceller les extrémités des tubes à la flamme du chalumeau. On utilisera des bouchons de polychloroprène. (Voir figure 3, page 42.)

SECTION NINE — WATER CONTENT AND CONDENSATION TEMPERATURE

23. General

In general the major item of condensable material in new SF_6 will be water and several methods may be used to verify that the water content does not exceed the permitted amount. However, the gravimetric method is the only absolute method and therefore must be available to check other methods. The gravimetric method shall be used as the reference method in cases of doubt or dispute for the determination of the water content of the gas. A suitable technique is described in Clause 24.

For the routine assessment of water content it may be convenient to use either an electrolytic or a condensation temperature technique and suitable procedures are specified in Clauses 25 and 26. These tests are such that they can be performed quite readily by a purchaser of new gas.

The condensation temperature technique, however, is not specific to water and will reveal, within the limits of detection, any condensable material that is present in the new gas.

In certain items of equipment, it may be necessary to avoid the condensation of any materials and in these circumstances a maximum condensation temperature may be specified by agreement between the supplier and purchaser, either as an additional test requirement or as an alternative to the water content requirement of Table I, page 11.

If it is established that the condensation temperature of the gas under test is below -42°C then the gas may be assumed to comply with the requirements for water content given in Table I (water content not more than 15 ppm by mass).

If, however, the condensation temperature is above -42°C , it cannot be assumed that the condensing material is solely water and if the actual water content is to be determined either the gravimetric technique described in Clause 24 or the electrolytic method of Clause 25 must be used.

Note. — The relationship between condensation temperature and water content for new gas assuming no other condensable material is present can be calculated from standard tables.

24. Gravimetric method of water determination (for reference purposes)

24.1 Principle of method

A measured volume of sulphur hexafluoride is passed through tared tubes containing magnesium perchlorate (anhydrous) as desiccant. The increase in mass of the tubes gives the water content of that volume of gas.

Due to the inherent difficulties of the method, the test should be carried out only by skilled personnel. Changes of ambient conditions during the test, such as temperature and humidity, may influence the results. It is advisable therefore to operate in an air-conditioned room.

24.2 Apparatus

Desiccant tubes: three glass or stainless steel U-tubes A_1 , A_2 and A_3 , approximately 100 mm high and 13 mm bore containing an intimate mixture of two volumes of magnesium perchlorate and one volume of glass powder, $355\mu\text{m}$ - $420\mu\text{m}$. Immediately after filling the tubes, insert glass wool plugs to keep the desiccant in place and then seal off the ends of the tubes with a blow-pipe flame. Alternatively polychloroprene caps can be used. (See Figure 3, page 42.)

Note. — Tant que les tubes sont remplis de dessiccateur sans être reliés à la rampe d'absorption, les branches latérales doivent être fermées au moyen d'embouts en polychloroprène. En dehors des périodes d'utilisation, ces embouts doivent être conservés à l'abri de l'humidité.

En alternative, les branches latérales seront munies de robinets d'isolement pour protéger le dessiccateur de tout contact avec l'atmosphère lorsque les embouts sont enlevés pendant la pesée ou l'assemblage à la conduite d'absorption.

24.2.1 Tube de garde

Un tube de garde contenant le même dessiccateur que A_1 , A_2 et A_3 .

Note. — Ce tube protège A_3 de la contamination en eau venant du compteur à gaz.

24.2.2 Compteur à gaz

Un compteur à gaz pour mesurer une quantité de 50 l ou plus, avec une précision de $\pm 2\%$.

24.2.3 Filtre

Un filtre en verre fritté de porosité 2 ($40\ \mu\text{m}$ à $50\ \mu\text{m}$).

24.2.4 Source d'air sec et sans huile

L'air sec et sans huile peut être préparé en faisant passer de l'air à travers un récipient rempli de couches d'amiante sodé et de perchlorate de magnésium.

Note. — L'amiante sodé est un mélange de soude caustique (NaOH) et d'amiante souvent utilisé pour absorber le CO_2 .

24.2.5 Robinets d'arrêt (facultatifs)

On utilise des robinets d'isolement identiques à ceux de la figure 3, page 42, pour maintenir les conditions de siccité dans la conduite d'absorption quand les tubes dessiccateurs sont retirés pour la pesée.

24.3 Mode opératoire

Sécher le côté entrée de la rampe d'absorption, y compris le filtre et les robinets d'isolement, avec de l'air chaud puis connecter les tubes A_1 , A_2 et A_3 . On utilisera des raccords de polychloroprène pour faire ces connexions. Il est essentiel que les composants de cette rampe d'absorption constituent un assemblage à bords jointifs; le tube flexible sera ajusté suffisamment serré pour servir de manchon de raccordement.

Ouvrir les robinets et faire passer de l'air sec à travers la rampe d'absorption à la vitesse de 250 ml/min pendant 15 min afin de conditionner les tubes. Fermer les robinets, déconnecter les tubes A_1 , A_2 et A_3 et fermer les branches latérales de tous les tubes, avec des bouchons en polychloroprène.

Essuyer soigneusement les tubes avec un chiffon fin (non pelucheux) et sec ou une peau de chamois et les placer dans le plateau de la balance.

Note. — Une fois les tubes essuyés, les manipulations suivantes doivent être effectuées avec des pincettes ou avec des doigts de peau de chamois, etc. La verrerie doit également être protégée de la poussière et de la contamination.

Maintenir ces tubes dans la balance pendant 20 min, puis les peser séparément à 0,1 mg près. Les embouts devront être enlevés momentanément des branches latérales des bras des tubes.

La phase de conditionnement doit être répétée jusqu'à ce que chaque tube accuse une différence de masse entre deux pesées consécutives inférieure à 0,2 mg, afin d'assurer un conditionnement satisfaisant.

Note. — While the tubes contain desiccant but are not connected to the absorption train, the side-arms should be closed by means of polychloroprene caps, etc. When not in use the caps must be kept in dry conditions.

Alternatively the inlet and outlet arms of the tubes may be fitted with stopcocks which will help in isolating the desiccant from the atmosphere when the caps must be removed for weighing or installation in the absorption train.

24.2.1 Guard tube

A guard tube containing the same desiccant as in tubes A₁, A₂ and A₃.

Note. — This guard tube protects A₃ from water contamination coming from the gas meter.

24.2.2 Gas meter

A gas meter to measure a quantity of 50 l or more, to an accuracy of $\pm 2\%$.

24.2.3 Filter

A fritted glass filter, porosity 2 (40 μ m to 50 μ m).

24.2.4 Supply of dry oil-free air

This may be prepared by passing air through a vessel packed with layers of soda-asbestos and magnesium perchlorate.

Note. — Soda-asbestos is a mixture of caustic soda (NaOH) and asbestos, often used as an absorbent for CO₂.

25.2.5 Stopcocks (optional)

Isolating stopcocks as shown in Figure 3, page 42, are useful to maintain dry conditions in the absorption train when the desiccant tubes are removed for weighing.

24.3 Operating procedure

Dry the inlet end of the absorption train, including the filter and any isolating stopcocks, with hot air and then connect tubes A₁, A₂ and A₃. Polychloroprene tubing shall be used for the connections. It is essential that the components of the absorption train are butt-jointed; the flexible tubing shall be reasonably tightly fitting and act as sleeving.

Open the stopcocks and pass dry air through the absorption train at the rate of about 250 ml/min for 15 min to condition the tubes. Close the stopcocks, disconnect tubes A₁, A₂ and A₃, and close the side arms of all tubes with polychloroprene caps.

Carefully wipe the tubes with a soft dry cloth or chamois leather and place them in the balance case.

Note. — Once the tubes have been wiped, subsequent handling must be with dry tongs or with chamois leather finger stalls, etc. The glassware should also be protected from dust and other contamination.

Allow the tubes to stand in the balance case for 20 min, then weigh them separately to the nearest 0.1 mg. The caps should be removed temporarily from the side-arms of the tubes.

The conditioning procedure shall be repeated until each single tube shows a difference in mass less than 0.2 mg between two consecutive weighings, in order to ensure complete conditioning.

Sécher la conduite d'échantillonnage avec de l'air chaud et la purger ensuite avec de l'hexafluorure de soufre. Reconnecter les tubes A₁, A₂ et A₃ à la rampe d'absorption. Noter l'indication du compteur à gaz, la température au niveau du compteur et la pression atmosphérique. Ouvrir les robinets de la rampe d'absorption et, avec un débit d'environ 250 ml/min, faire passer environ 50 l à 100 l d'hexafluorure de soufre à travers la rampe d'absorption.

Note. — Si on emploie un compteur humide, le volume de gaz indiqué sera le volume du gaz sec augmenté du volume de vapeur d'eau nécessaire pour le saturer à la température et à la pression du compteur à gaz.

Fermer le robinet de la bouteille et la vanne à aiguille, fermer les robinets d'arrêt de la rampe d'absorption et noter la nouvelle lecture au compteur, la température et la pression atmosphérique. Puis faire passer de l'air sec à travers la rampe d'absorption pour déplacer l'hexafluorure de soufre des tubes desséchants. Déconnecter les tubes A₁, A₂ et A₃ de la rampe d'absorption et remettre les embouts à l'extrémité des branches latérales. Essuyer et repeser les tubes comme précédemment.

Si, dans une seule mesure, le tube A₂ montre un accroissement de masse supérieur à 1 mg ou à 10 % de l'augmentation de masse de A₁, ces deux tubes doivent être rechargés en dessiccateur neuf et l'essai renouvelé. Il ne doit passer aucune trace d'eau dans la rampe au niveau du tube A₃ et, de la même façon, s'il y a un gain de masse mesurable dans ce tube, les tubes A₁ et A₂ doivent être rechargés de dessiccateur neuf et l'essai renouvelé.

24.4 Calcul du résultat

Calculer le volume corrigé V_c de SF₆ à 20 °C et 760 torr au moyen de la relation :

$$V_c = \frac{\frac{1}{2}(p_1 + p_2) 293}{760 (273 + \frac{1}{2}(t_1 + t_2))} (V_2 - V_1)$$

où :

p_1 et p_2 = pressions atmosphériques initiale et finale au compteur à gaz, en torr

t_1 et t_2 = températures initiale et finale au compteur à gaz, en degrés Celsius

V_1 et V_2 = lectures initiale et finale au compteur à gaz, en litres

Alors l'eau en ppm en masse est :

$$\frac{(m_x - m_a) + (m_y - m_b)}{6,16 V_c} 1\,000$$

où :

m_a = masse du tube A₁ après conditionnement, en milligrammes

m_b = masse du tube A₂ après conditionnement, en milligrammes

m_x = masse du tube A₁ en fin de mesure, en milligrammes

m_y = masse du tube A₂ en fin de mesure, en milligrammes

V_c = volume de SF₆ à 20 °C et 760 torr, en litres

25. Méthode électrolytique (mesures de routine)

25.1 Principe de la méthode

L'élément de base de l'hygromètre électrolytique est une cellule à travers laquelle passe un gaz chargé d'humidité.

Cette cellule comporte deux électrodes à fil de rhodium enroulées à l'intérieur ou sur l'extérieur d'un tube isolant ou mandrin. Le court espace entre ces électrodes est occupé par un film mince d'anhydride phosphorique (P₂O₅). Une tension continue est appliquée entre ces électrodes, mais tant que le P₂O₅ est entièrement sec, aucun courant ne passe.

Dry the sampling line with hot air and then purge the sampling line with sulphur hexafluoride. Reconnect tubes A₁, A₂ and A₃ to the absorption train. Note the gas-meter reading, the temperature at the gas meter and the atmospheric pressure. Open the stopcocks in the absorption train and, with a flow-rate of about 250 ml/min, pass about 50 l to 100 l of sulphur hexafluoride gas through the train.

Note. — If a wet gas meter is used, the indicated volume of gas will be the volume of dry gas plus the volume of water vapour needed to saturate it at the temperature and pressure at the meter.

Close the cylinder valve and needle valve, close the stopcocks in the absorption train and note the new reading on the gas meter, the temperature at the meter and the atmospheric pressure. Now pass dry air through the absorption train to displace the sulphur hexafluoride gas in the desiccant tubes. Disconnect tubes A₁, A₂ and A₃ from the absorption train and refit the caps to the side-arms. Wipe and reweigh the tubes as before.

If, in any single determination, tube A₂ shows an increase in mass greater than 1 mg or 10% of the increase in mass of A₁, both these tubes should be refilled with fresh desiccant and the test repeated. No water should pass through the train as far as tube A₃ so that if there is any measurable increase in the mass of this tube, tubes A₁ and A₂ should be refilled with fresh desiccant and the test repeated.

24.4 Calculation of result

Calculate the corrected volume V_c of SF₆ at 20 °C and 760 torr as follows:

$$V_c = \frac{\frac{1}{2}(p_1 + p_2) 293}{760 (273 + \frac{1}{2}(t_1 + t_2))} (V_2 - V_1)$$

where:

p_1 and p_2 = initial and final atmospheric pressures at the gas meter, torr

t_1 and t_2 = initial and final temperatures at the gas meter, Celsius degrees

V_1 and V_2 = initial and final gas meter readings, litres

Then the water content as ppm (mass by mass) is:

$$\frac{(m_x - m_a) + (m_y - m_b)}{6.16 V_c} 1\,000$$

where:

m_a = mass of tube A₁ after conditioning, in milligrams

m_b = mass of tube A₂ after conditioning, in milligrams

m_x = mass of tube A₁ at the end of the determination, in milligrams

m_y = mass of tube A₂ at the end of the determination, in milligrams

V_c = volume of SF₆ used at 20 °C and 760 torr, in litres

25. Electrolytic method (for routine purposes)

25.1 Principle of method

The essential basis of the electrolytic hygrometer is a cell through which a water-containing gas is passed.

This cell contains two rhodium-wire electrodes coiled inside or on the outside of an insulating tube or former. The small space between these electrodes is bridged by a thin film of phosphorous pentoxide (P₂O₅). A direct voltage is applied between these electrodes, but so long as the P₂O₅ is completely dry, no current flows.

Le gaz à analyser est envoyé dans la cellule au niveau du P_2O_5 qui absorbe l'eau présente. Simultanément, un courant traverse le film, électrolysant l'eau absorbée en hydrogène et oxygène; la quantité d'électricité nécessaire constitue une mesure du taux d'humidité absorbée, d'après la loi de Faraday. Si le débit de gaz est permanent et bien connu, le courant électrique qui circule quand le régime permanent est établi constitue une mesure du taux d'humidité dans le gaz; ce courant peut être mesuré avec un ampèremètre sensible. C'est la méthode courante d'utilisation mais dans le cas où les conditions de régime permanent ne sont pas atteintes, ce courant doit être enregistré avec un enregistreur potentiométrique et l'énergie déduite par intégration.

25.2 Appareillage

De nombreux constructeurs proposent des appareils de ce type. La préférence peut être donnée au type d'appareil où les électrodes sont accessibles de sorte que le revêtement avec l'acide phosphorique soit facilement réalisable.

Des joints tout métal seront utilisés pour connecter l'appareil à la conduite d'échantillonnage.

La précision globale de l'appareil comprend l'efficacité de l'absorption, la précision du débitmètre et celle de l'ampèremètre. L'efficacité de l'absorption, en particulier, peut entraîner une grande erreur sans qu'aucune indication manifeste ne le signale.

Ceci est d'autant plus probable que, si l'instrument a été utilisé à des fins autres que l'analyse du SF_6 neuf, il peut avoir été saturé par de l'eau, contaminé par des vapeurs d'huile, etc. Quand un instrument de mesure électrolytique est utilisé à diverses fins, c'est seulement par des réétalonnages très fréquents que la précision peut être assurée.

Quand un instrument est utilisé seulement pour l'analyse du SF_6 neuf, sa précision globale doit être contrôlée au moins tous les 12 mois par comparaison avec des résultats d'essais gravimétriques utilisant du SF_6 contenant moins de 15 ppm en masse d'eau; une précision de ± 2 ppm autour de cette teneur doit être atteinte. En plus du réétalonnage périodique indiqué ci-dessus, on peut avantageusement contrôler chaque instrument plus fréquemment par référence à une bouteille de SF_6 conservée à cette fin. Il est permis d'utiliser de l'azote ayant le même taux d'humidité par unité de volume (soit pas plus de 80 ppm en masse).

26. Méthode du point de rosée

A l'étude.

SECTION DIX — TÉTRAFLUORURE DE CARBONE, OXYGÈNE ET AZOTE

27. Principe de la méthode

Des échantillons de SF_6 gazeux sont analysés par chromatographie gaz-solide utilisant un détecteur catharomètre et une colonne de séparation appropriée. La concentration en air (ou en ses constituants: oxygène et azote) ainsi qu'en tétrafluorure de carbone est déterminée d'après les aires de leurs pics et les facteurs de correction qui tiennent compte des différences de réponse du détecteur aux composés recherchés.

28. Appareillage

28.1 Instrument de chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à conductibilité thermique

Tout instrument équipé d'un détecteur à conductibilité thermique et pouvant être muni de colonnes d'environ 2 m de longueur et d'environ 5 mm à 6 mm de diamètre extérieur peut être utilisé. Le four

Gas to be analysed is passed through the cell close to the P_2O_5 , which absorbs any water present in it. Simultaneously, current passes through the film, electrolyzing the absorbed water into hydrogen and oxygen; the amount of electricity needed is a measure of the amount of water absorbed, from Faraday's law. If the rate of gas flow is steady and accurately known, the electrical current flowing when steady-state conditions have been reached is a measure of the water concentration in the gas; this current may be measured by a sensitive ammeter. This is the normal method of use but in circumstances in which steady-state conditions are not achieved, the current may be recorded using a potentiometer recorder so that the energy may be calculated by integration.

25.2 Apparatus

Several manufacturers offer apparatus of this type and any one may be used for the present purposes. Preference may be given to a type in which the wire electrodes are accessible so that recoating with phosphoric acid is practicable.

All-metal joints shall be used to connect the apparatus to the sampling line.

Overall accuracy of the equipment involves absorption efficiency, flow meter accuracy and ammeter accuracy. The absorption efficiency especially may lead to a large error without any obvious indication that this has occurred.

This is most likely if the instrument has been used for purposes other than the examination of new SF_6 , when it may have become saturated with water, contaminated with oil vapour, etc. Where an electrolytic instrument is used for many purposes, only by very frequent recalibration can the accuracy of observation be assured.

Where an instrument is used only for examination of new SF_6 , overall accuracy is to be assessed for each instrument at least every 12 months by comparison with results from gravimetric tests using SF_6 containing not more than 15 ppm by mass of water; an accuracy of ± 2 ppm at about this water content shall be obtained. In addition to the above periodical recalibration each instrument may with advantage be checked more frequently by reference to a cylinder of SF_6 kept for that purpose. It is acceptable to use nitrogen having the same concentration of water per unit volume (i.e., not more than 80 ppm of water by mass).

26. Dew point method

Under consideration.

SECTION TEN — CARBON TETRAFLUORIDE, OXYGEN AND NITROGEN

27. Principle of method

Samples of SF_6 gas are analysed by gas-solid chromatography using a katharometer detector and an adequate separating column. The concentration of air (or its constituents: oxygen and nitrogen) as well as carbon tetrafluoride are determined from their peak areas and correction factors which take into account the differences of detector response to the compounds under investigation.

28. Apparatus

28.1 Gas chromatograph with thermal-conductivity detector

Any instrument with thermal-conductivity detector suitable for use with columns about 2 m long and about 5 mm or 6 mm outside diameter can be used. The oven shall be capable of being maintained

doit pouvoir être maintenu à 40 °C. Les échantillons gazeux doivent être injectés au moyen d'une vanne d'injection convenablement conçue, capable d'injecter des échantillons de 1 ml. L'injection d'échantillon par seringue hypodermique ne doit pas être autorisée.

28.2 Enregistreur

Il doit être adapté au chromatographe, avoir de préférence une étendue de 0 mV à 1 mV, un temps de réponse de 1 s avec un diagramme de largeur 250 mm.

28.3 Gaz vecteur

L'hélium est utilisé comme gaz vecteur. L'hydrogène peut être utilisé mais il faut dans ce cas prendre les précautions de sécurité nécessaires.

28.4 Colonne de séparation

La colonne recommandée pour la détermination de ($O_2 + N_2$) et de CF_4 est un tube de 2 m de long en acier inox rempli de silicagel 30-50 mesh imprégné de 3 % de 2 éthyl-hexyl sebacate. Les colonnes remplies sont vendues par plusieurs constructeurs; on peut également les préparer conformément à leurs instructions.

Les colonnes neuves doivent être conditionnées avant usage à 120 °C pendant au moins 4 h avec circulation de gaz vecteur.

D'autres remplissages peuvent être utilisés pour des besoins spéciaux. Les tamis moléculaires permettent la séparation oxygène-azote (voir figure 4, page 42). Le polystyrène réticulé, de 80-100 mesh permet, outre la détermination de l'air et de CF_4 , celle de CO_2 ainsi que des fluorures de soufre inférieurs (tels que SOF_4 , SO_2F_2 , $SOF_2 + SF_4$, C_2F_6) sous une concentration suffisante (au moins 1 %).

Note. — Pour information, le tamis moléculaire 13X et le polystyrène réticulé Porapak Q ont été jugés satisfaisants.

29. Mode opératoire

Brancher le chromatographe et, en opérant conformément à la notice du fabricant, le stabiliser à une température du four de 40 °C et avec un débit de gaz vecteur établi entre 50 ml/min et 80 ml/min.

Brancher un bout de tube de 3 mm de diamètre et d'environ 50 cm de long à la sortie de la boucle d'échantillonnage de la vanne d'injection. Purger la conduite d'échantillonnage à partir de la bouteille avec du gaz SF_6 , puis brancher la conduite d'échantillonnage à l'entrée de la boucle. Faire passer du gaz SF_6 à travers la boucle pour purger tout l'air ou le gaz porteur, puis fermer la vanne à aiguille de la conduite d'échantillonnage et manipuler la vanne d'injection du chromatographe dans cet ordre. Cette opération a pour objet d'introduire dans la boucle le gaz à la pression atmosphérique.

Maintenir un régime permanent pour l'obtention du chromatogramme. Les composés sont élués dans l'ordre suivant: air, CF_4 , SF_6 .

30. Etalonnage

Les aires des pics enregistrés pour les différents composés ne sont pas directement proportionnelles aux concentrations correspondantes en poids dans les mélanges, ceci étant dû aux différences de réponse du détecteur vis-à-vis de chaque constituant.

at 40 °C. The gas samples shall be injected by means of a properly designed injection valve capable of injecting 1 ml samples. Injection of samples by hypodermic syringe shall not be permitted.

28.2 Recorder

This must suit the actual gas chromatograph used but should preferably be with a 0 mV to 1 mV range, 1 s response time and a 250 mm wide chart.

28.3 Carrier gas

Helium is preferred as carrier gas. Hydrogen may be used but the necessary safety precautions must be taken in that case.

28.4 Separating column

The column recommended for the determination of ($O_2 + N_2$) and CF_4 is a 2 m long stainless steel tubing packed with 30-50 mesh silicagel coated with 3% of 2 ethyl-hexyl sebacate. Packed columns are supplied by several manufacturers or may be prepared according to manufacturer's instructions.

New columns should be conditioned before use at 120 °C for at least 4 h while passing carrier gas through them.

Other column packing may be used for special purposes. Molecular sieves allow separate determinations of oxygen and nitrogen (see figure 4, page 42). Crosslinked polystyrene, 80-100 mesh will enable besides air and CF_4 also the determination of CO_2 as well as lower sulphur fluorides (such as SOF_4 , SO_2F_2 , $SOF_2 + SF_4$, C_2F_6) if a sufficient concentration (at least 1%) is present.

Note. — For information, 13X molecular sieve and cross-linked polystyrene such as Porapak Q have been found suitable.

29. Procedure

Switch on the gas chromatograph and, operating according to the manufacturer's instructions, allow it to stabilize using an oven temperature of 40 °C and a carrier gas flow-rate set within the range 50 ml/min to 80 ml/min.

Attach a piece of 3 mm bore tubing, about 50 cm long, to the outlet of the sampling loop of the injection valve. Purge the sampling line from the cylinder with SF_6 gas and then connect the sampling line to the inlet of the sampling loop. Flush all air or carrier gas out of the loop with SF_6 gas from the cylinder to be analysed, then close the needle valve on the sampling line and operate the injection valve on the gas chromatograph in that order with the aim of bringing the gas in the sampling loop to atmospheric pressure.

Maintain steady conditions to obtain the chromatogram. Components are eluted in the following order: air, CF_4 , SF_6 .

30. Calibration

The recorded peak areas of the different components are not directly proportional to the corresponding concentrations by mass in the mixtures, owing to the differences in detector response to individual components.

Des facteurs de correction empiriques doivent être déterminés et on les multiplie par l'aire du pic correspondant. La détermination la plus précise de ces facteurs de correction est obtenue en analysant des mélanges de composition connue d'air et de tétrafluorure de carbone avec de l'hexafluorure de soufre.

Des mélanges étalons peuvent être préparés en effectuant un mélange dynamique du constituant principal et des impuretés*.

A partir des chromatogrammes des mélanges étalons, on calcule les facteurs de correction f_{air} et f_{CF_4} pour l'air et le CF_4 par rapport au SF_6 pour lequel on prendra $f_{\text{SF}_6} = 1$.

Une méthode beaucoup plus simple, bien que légèrement moins précise, pour déterminer ces facteurs de correction a recours à l'injection d'échantillons de 1 ml de constituants purs dans la colonne du chromatographe dans les mêmes conditions d'analyse.

Le facteur de correction f_x du composant x relativement à SF_6 est donné par la relation:

$$\text{aire du pic SF}_6 = f_x \frac{M_{\text{SF}_6}}{M_x} \cdot \text{aire du pic } x$$

où:

M_{SF_6} = masse moléculaire de SF_6 = 146

M_x = masse moléculaire du composé x

(28,8 pour l'air, 88 pour CF_4)

Les facteurs de correction suivants peuvent servir pour une analyse de routine:

$$f_{\text{SF}_6} = 1,0$$

$$f_{(\text{O}_2 + \text{N}_2)} = 0,4$$

$$f_{\text{CF}_4} = 0,7$$

31. Résultats

Calculer l'aire de tous les pics en multipliant la hauteur du pic par la largeur à mi-hauteur.

Corriger l'aire mesurée pour la différence de réponse du détecteur en la multipliant par son facteur de correction.

Le pourcentage en masse est donné pour chaque composant par:

$$x = \frac{A_x}{A_t} 100$$

où:

x = masse du composant x , en pourcentage

A_x = aire corrigée du pic du composant x (air ou CF_4)

A_t = somme totale des aires corrigées de tous les pics (air, CF_4 , SF_6)

SECTION ONZE — FLUORURES HYDROLYSABLES

32. Principe

Le gaz est agité dans une grande pipette à gaz en présence d'une solution diluée de soude. Les ions fluor produits sont dosés par colorimétrie avec le complexe lanthane-alizarine.

* Il est recommandé d'utiliser la méthode décrite par J. C. Cage (Journal of Scientific Instruments **30** (1953) 25). Dans cette méthode, on réalise un lent débit de l'impureté à partir d'une seringue dont le piston est entraîné par un moteur synchrone à l'aide d'une série d'engrenages, à travers un flux de SF_6 à vitesse constante connue. Les débits des deux flux sont ajustés de manière à réaliser la concentration d'impureté voulue.

Empirical correction factors must be determined and the recorded peak areas multiplied by them. The most accurate determination of the correction factors is obtained by analysing standard mixtures of air and carbon tetrafluoride with sulphur hexafluoride.

Calibration mixtures may be prepared by dynamic mixing of main and impurity components*.

From the chromatograms of the standard mixtures the correction factors, f_{air} and f_{CF_4} , are calculated for air and CF_4 relative to SF_6 , for which $f_{\text{SF}_6} = 1$ can be set.

A very much simpler, although slightly less accurate method for determining the correction factors involves injections of 1 ml samples of pure constituents into the chromatographic column under the same analytical conditions.

The correction factor f_x of the component x with respect to SF_6 is given by the relation:

$$\text{SF}_6 \text{ peak area} = f_x \frac{M_{\text{SF}_6}}{M_x} \cdot x \text{ component peak area}$$

where:

M_{SF_6} = molecular mass of SF_6 = 146

M_x = molecular mass of component x
(28.8 for air, 88 for CF_4)

The following correction factors may be used for routine analysis:

$$\begin{aligned} f_{\text{SF}_6} &= 1.0 \\ f_{(\text{O}_2 + \text{N}_2)} &= 0.4 \\ f_{\text{CF}_4} &= 0.7 \end{aligned}$$

31. Results

Obtain the area of each peak by multiplying the peak height by the peak width at half height.

Correct the measured area for differences in detector response by multiplying it by the relevant correction factor.

The percentage by mass of any component is then given by:

$$x = \frac{A_x}{A_t} 100$$

where:

x = mass percent of component x

A_x = corrected area of the peak for component x (air or CF_4)

A_t = sum of the corrected areas of peaks (air, CF_4 and SF_6)

SECTION ELEVEN — HYDROLYSABLE FLUORIDES

32. Principle

The gas is shaken in a large gas pipette with dilute sodium hydroxide solution. The fluoride ion produced is determined colorimetrically with lanthanum alizarin complexone.

* The method described by J. C. Cage (Journal of Scientific Instruments **30** (1953) 25) is recommended. In this method a small flow of the impurity is delivered at a known rate from a syringe, whose piston is driven by a synchronous motor and suitable gear train, into a stream of SF_6 flowing at a known steady rate. The flow rates of the two streams are adjusted to give the impurity concentration required.

33. Appareillage

Pipette à gaz de capacité 1 l munie d'une tubulure fermée par une capsule.

Seringue hypodermique de capacité 10 ml.

Une soupape de mercure.

Spectrophotomètre avec cellules de 2 cm et 4 cm.

34. Réactifs

- a) *bleu d'alizarine pour dosage de fluor* (acide 3-amino méthylalizarine-NN-diacétique);
- b) *solution d'ammoniaque* masse volumique 0,880 g/ml;
- c) *solution d'acétate d'ammonium* à 20 % masse/volume;
- d) *acétate de sodium anhydre*;
- e) *acide acétique glacial*;
- f) *acétone*;
- g) *oxyde de lanthane*;
- h) *acide chlorhydrique*, 0,1 N;
- i) *acide chlorhydrique*, 2 M 17,2 ml d'acide chlorhydrique (masse volumique 1,18 g/ml) dilué avec de l'eau jusqu'à 100 ml;
- j) *fluorure de sodium*;
- k) *solution de soude*, 0,1 N;
- l) *réactif complexe lanthane alizarine*;

Dissoudre 0,048 g de bleu d'alizarine a) dans 0,1 ml de solution d'ammoniaque b) et 1 ml de solution d'acétate d'ammonium c) et quelques millilitres d'eau. Filtrer la solution à travers un petit papier Whatman N° 1 dans un flacon gradué de 250 ml contenant 8,2 g d'acétate de sodium anhydre d) et 6,0 ml d'acide acétique glacial e) dissous dans le strict nécessaire d'eau. Laver le filtre avec une petite quantité d'eau et ensuite ajouter dans le ballon 100 ml d'acétone, progressivement, en agitant.

Dissoudre 0,041 g d'oxyde de lanthane g) dans 2,5 ml d'acide chlorhydrique 2 M i) en tiédissant pour favoriser la dissolution. Mélanger la solution tiède à la solution aqueuse d'acétone dans le flacon et diluer à 250 ml avec de l'eau la solution obtenue. Agiter la solution à fond et lorsqu'elle est froide, réajuster le volume à 250 ml.

Ce réactif est stable pendant une semaine.

- m) *solution mère de fluorure de sodium* à 1 mg/ml de fluor;

Dissoudre 2,210 g de fluorure de sodium séché j) dans 50 ml d'eau contenant 1 ml de solution de soude 0,1 N et diluer à 1 l avec de l'eau.

Conserver dans un flacon de polyéthylène.

- n) *solution normale de fluorure de sodium* à 10 µg/ml de fluor;

Diluer 100 fois la solution mère de fluorure de sodium j) le jour même.

35. Mode opératoire

Vider la pipette à gaz. Relier la source d'échantillon gazeux à un té dont l'un des bras est relié à une soupape de mercure. Ouvrir la vanne d'échantillonnage et régler un débit stationnaire de gaz à travers le bouchon de mercure. Remplir l'ampoule échantillon en ouvrant progressivement le robinet de sorte que le gaz entre dans l'ampoule, et surveiller que le mercure ne soit pas aspiré dans la pipette.

33. Apparatus

Gas pipette 1 l capacity with tubulure fitted with a serum cap.

Hypodermic syringe 10 ml capacity.

Mercury seal.

Spectrophotometer with 2 cm or 4 cm cells.

34. Reagents

- a) *alizarin fluorine blue* (3-aminomethylalizarin-NN-diacetic acid);
- b) *ammonium hydroxide solution* density 0.880 g/ml;
- c) *ammonium acetate solution*, 20% mass/volume;
- d) *anhydrous sodium acetate*;
- e) *glacial acetic acid*;
- f) *acetone*;
- g) *lanthanum oxide*;
- h) *hydrochloric acid*, 0.1 N;
- i) *hydrochloric acid*, 2 M dilute 17.2 ml of hydrochloric acid (density 1.18 g/ml) to 100 ml with water
- j) *sodium fluoride*;
- k) *sodium hydroxide solution*, 0.1 N;
- l) *lanthanum-alizarin complexone reagent*;

Dissolve 0.048 g of alizarin fluorine blue a) in 0.1 ml of ammonium hydroxide solution b) and 1 ml of ammonium acetate solution c) together with a few millilitres of water. Filter the solution through a small Whatman No. 1 paper into a 250 ml graduated flask containing 8.2 g of anhydrous sodium acetate d) and 6.0 ml of glacial acetic acid e) dissolved in just sufficient water. Wash the filter with a small quantity of water and then add to the flask 100 ml of acetone, slowly with swirling.

Dissolve 0.041 g of lanthanum oxide g) in 2.5 ml of 2 M hydrochloric acid i) warming gently to aid dissolution. Mix the warm solution with the aqueous acetone solution in the flask and dilute the solution to 250 ml with water. Mix the solution thoroughly and when it is cool, adjust the volume to 250 ml.

This reagent is stable for one week.

- m) *stock sodium fluoride solution*, 1 mg F/ml;

Dissolve 2.210 g of dried sodium fluoride j) in 50 ml of water containing 1 ml of 0.1 N sodium hydroxide solution and dilute to 1 l with water.

Store in a polyethylene bottle.

- n) *standard sodium fluoride solution* 10 µg F/ml;

Dilute the stock sodium fluoride solution j) 100 — fold daily as required.

35. Procedure

Evacuate the gas pipette. Connect the gas sample point with a T-piece one arm of which is connected to a mercury seal. Open the sample valve and allow a steady flow of gas to bubble through the seal. Fill the sample bulb by cautiously opening the tap so that gas flows into the bulb, observing the seal to ensure that no mercury is sucked into the pipette.

La pipette est remplie quand le gaz barbote à nouveau librement dans le bouchon de mercure. Déboucher la pipette et, par une rapide ouverture et fermeture du robinet, ajuster sa pression avec l'atmosphère. A l'aide de la seringue hypodermique, injecter 10 ml de la solution de soude 0,1 N dans l'ampoule. Agiter pendant 1 min toutes les 5 min sur une durée de 1 h.

Transférer la solution de l'ampoule dans un petit becher muni d'un bec, en ajuster le pH à 5 avec la solution d'acide chlorhydrique 0,1 N *h*) et transférer dans un flacon jaugé 100 ml. Ajouter 10 ml du réactif complexe lanthane-alizarine *l*). Diluer jusqu'à la marque avec de l'eau, mélanger et laisser reposer 30 min à l'abri de la lumière directe. Mesurer la densité optique dans une cellule de 2 cm ou 4 cm à 600 nm avec un témoin obtenu avec tous les réactifs y compris les 10 ml de la solution de soude 0,1 N *k*).

Lire le taux de fluor d'après la courbe d'étalonnage. Il est conseillé de préparer une courbe d'étalonnage le jour même.

36. Préparation de la courbe d'étalonnage

A des fractions de 10 ml de la solution de soude 0,1 N *k*), ajouter respectivement 0 ml, 0,5 ml, 1 ml, 1,5 ml et 2 ml de la solution normale de fluorure à 10 µg/ml *n*). Ajuster le pH à 5 avec la solution d'acide chlorhydrique 0,1 N *h*), transférer dans des flacons de 100 ml et continuer comme ci-dessus.

37. Calcul des résultats

Calculer la concentration en fluorures hydrolysables et l'exprimer en ppm en masse d'acide fluorhydrique (HF) au moyen de la relation:

$$\text{HF (ppm en masse)} = \frac{20\,000\,n}{19 \times 6,16\,V \frac{p}{760} \frac{293}{273 + t}}$$

où:

n = quantité de fluor trouvée sous forme de fluorures, en microgrammes

V = volume de la pipette à gaz, en millilitres

p = pression atmosphérique, en torr

t = température ambiante, en degrés Celsius

SECTION DOUZE — ACIDITÉ

38. Principe de la méthode

Les constituants acides ou produisant des dérivés acides dans l'échantillon sont absorbés par une solution alcaline étalon et la base en excès titrée en retour avec une solution d'acide étalon.

L'acidité résultante est exprimée en HF.

39. Appareillage

39.1 Flacons laveurs

Type Drechsel, capacité 250 ml. Trois sont nécessaires, un avec un tube à gaz en verre fritté et deux avec tube ouvert.

The pipette is full when the gas again bubbles freely into the seal. Disconnect the pipette and rapidly open and close the tap to equalize pressure to the atmosphere. Using the hypodermic, inject 10 ml 0.1 N sodium hydroxide solution into the bulb. Shake for 1 min in every 5 min for a period of 1 h.

Transfer the solution from the bulb to a small beaker, adjust to pH 5 with 0.1 N hydrochloric acid solution *h*) and transfer to a 100 ml graduated flask. Add 10 ml lanthanum-alizarin complexone reagent *l*). Dilute to the mark with water, mix and allow to stand for a 30 min away from direct light. Measure the optical density in a 2 cm or 4 cm cell at 600 nm against a "blank" carried out upon all the reagents including the 10 ml 0.1 N sodium hydroxide solution *k*).

Read the amount of fluorine from a calibration curve. It is advisable to prepare a fresh calibration curve daily.

36. Preparation of calibration curve

To 10 ml portions of 0.1 N sodium hydroxide solution *k*) add respectively 0 ml, 0.5 ml, 1 ml, 1.5 ml and 2.0 ml portions of the 10 µg/ml standard fluoride solution *n*). Adjust to pH 5 with 0.1 N hydrochloric acid solution *h*), transfer to 100 ml volumetric flasks and continue as described above.

37. Calculation of result

Calculate the amount of hydrolysable fluorides as ppm (mass by mass) of hydrofluoric acid (HF) as follows:

$$\text{HF (ppm)} = \frac{20\,000\,n}{19 \times 6.16\,V \frac{p}{760} \frac{293}{273 + t}}$$

where:

n = amount of fluorine found in the form of fluorides, in micrograms

V = volume of the gas pipette, in millilitres

p = atmospheric pressure, in torr

t = ambient temperature, in Celsius degrees.

SECTION TWELVE — ACIDITY

38. Principle of method

Acid and acid producing constituents in the sample are absorbed in standard alkali solution and the excess alkali back-titrated with standard acid.

The resultant acidity is expressed as HF.

39. Apparatus

39.1 Gas wash bottles

Drechsel type, 250 ml capacity. Three of these are required, one fitted with a fritted glass gas distributor and two with an open tube distributor.

39.2 Microburette

Graduée à 0,01 ml.

39.3 Compteur à gaz

Pour mesurer environ 10 l ou plus d'hexafluorure de soufre gazeux avec une précision de $\pm 2\%$.

40. Réactifs

40.1 Solution indicatrice de violet de bromocresol

Dissoudre 1 g de violet de bromocresol dans 100 ml d'éthanol (à 95%).

Note. — D'un point de vue théorique, cet indicateur ne convient pas pour titrer les acides faibles. Cependant le violet de bromocresol est préféré en pratique car:

- a) le virage est très facilement reconnu;
- b) en général il n'est pas nécessaire de préserver la solution du contact avec l'atmosphère pendant le titrage;
- c) la méthode est seulement conçue comme essai tout-ou-rien sans demander une précision très poussée.

40.2 Solution étalon de soude 0,01 N

Ce réactif ne doit pas contenir de carbonate.

40.3 Solution étalon d'acide sulfurique 0,01 N

41. Mode opératoire

Chauffer à l'ébullition environ 600 ml d'eau pendant 5 min dans un becher de 1 l, puis refroidir brusquement à température ambiante. Ajouter 10 gouttes de violet de bromocresol, puis ajouter avec une microburette la solution étalon de soude (0,01 N) jusqu'à neutralisation.

Verser environ 150 ml de la solution neutralisée dans chacun des trois flacons Drechsel et ajouter avec la microburette 2,00 ml de soude (0,01 N). Reboucher les flacons et garder l'un des flacons à tube ouvert, comme flacon témoin.

Assembler la rampe de barbotage comme l'indique la figure 5, page 43, en mettant en premier le flacon à verre fritté.

Note. — Le rôle du flacon laveur à tube ouvert est de retenir toute projection venant du flacon à verre fritté.

Purger la conduite d'échantillonnage avec du SF_6 , puis fermer la vanne à aiguille. Noter la lecture au compteur à gaz. Relier le tube d'échantillonnage à la rampe et, en ajustant la vanne à aiguille, faire passer le gaz dans la rampe à la vitesse d'environ 0,5 l/min pendant environ 20 min.

Notes 1. — Un débit trop rapide peut entraîner des mousses. Le débit maximal utilisable doit être trouvé par l'expérience; on suggère 0,5 l/min à titre d'indication.

2. — Un échantillon plus important, par exemple 50 l/min, doit être utilisé si l'on désire une meilleure précision.

Arrêter le débit de gaz et noter la nouvelle lecture au compteur.

Déconnecter les flacons laveurs et titrer les solutions de chacun des trois flacons avec une solution d'acide sulfurique (0,01 N).