

Beschreibung zur Teilvakuumentgasung von Isolierölen mit der Gasextraktionsspritze

1. Problemstellung

Ziel der Untersuchungen war es, eine Entgasungsprozedur für Isolieröle zu entwickeln, mit der es gelingt, die Öle sofort nach Probennahme zu entgasen und das so gewonnene Gasgemisch vor Ort mit Hilfe des mobilen Gaschromatographen MobilGC analysieren zu können.

Die Teilvakuumentgasung bezieht sich auf die Anwendung der Norm DIN EN 60567, in der auf die Teilentgasung mit der Töpler-Pumpe Bezug genommen wird.

Anstelle der Töplerpumpe wurde eine quecksilberfrei arbeitende manuelle Spritzenentgasung entwickelt, die für die Gas-in-Öl-Analytik anwendbar ist.

2. Kurzbeschreibung des Verfahrens

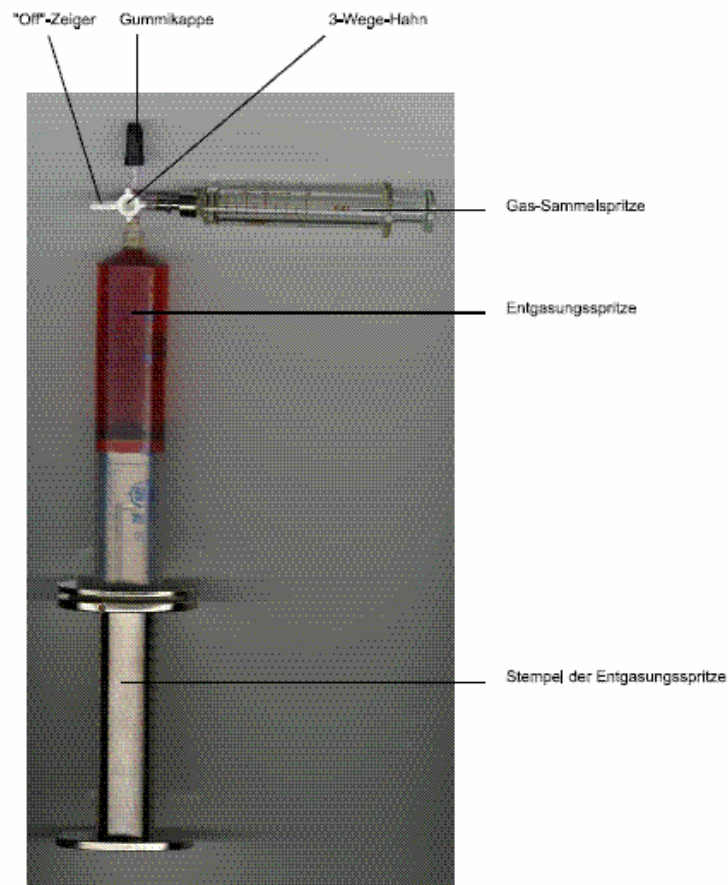
Die Teilentgasungsapparatur beruht auf der manuellen Entgasung in einer Gasextraktionsspritze mit Hilfe des durch den Spritzenkolben aufziehbaren Unterdrucks.

Zur Handentgasung gehören die Entgasungsspritze mit der Stempelposition 0 und den arretierbaren Stempelpositionen 1 (Volumen 40 ml) und 2 (Volumen 60 ml), das 3-Wege-Ventil mit den Anschlüssen Luer und zweimal Luer-Lock, eine 5 ml fassende, leichtgängige Gassammelspritze und ein Ansaugschlauch aus Silikon, sowie Dichtungskappen aus Gummi zum Verschließen.

Die folgenden Arbeitsschritte sollen die Entgasungsprozedur beschreiben:

1. Silikonschlauch an der Gasextraktionsspritze befestigen.
2. Durch langsames Ziehen des Spritzenstempels bis zur Position 1 Öl in die Spritze ziehen, dann den Stempel drehen und etwas weiter aufziehen. Anschließend durch zurückschieben des Stempels in Position 1 überschüssige Öl entfernen.
3. Silikonschlauch von der Gasextraktionsspritze entfernen und 3-Wege-Ventil vorsichtig aufschrauben. Ventilhahn ("Off") nach links drehen.

4. Gasextraktionsspritze hinstellen und die in der Spritze und im 3-Wege-Ventil enthaltene Luft durch vorsichtiges Drücken des Spritzenstempels entfernen. Anschließend Ventilhahn ("Off") nach unten drehen.
5. Spritzenstempel in Position 2 ziehen, arretieren und Spritze kräftig schütteln.
6. Entgasungsspritze abstellen und mehrere Minuten warten, bis sich keine Blasen mehr bilden.
7. Spritzenstempel vorsichtig entarretieren (bewegt sich selbständig in Richtung Position 1)
8. Ölreste aus dem zugänglichen Teil des 3-Wege-Ventiles absaugen, Gummikappe aufsetzen und Gas-Sammelspritze (muss mit entgastem Öl gedichtet werden) anschließen.
9. Mit der Injektionsspritze mehrmals die Gummikappe durchstechen und die enthaltene Luft absaugen.
10. Ventilhahn ("Off") nach oben drehen und Spritzenstempel kurz nach unten ziehen, um die im 3-Wege-Ventil befindlichen Ölreste in die Entgasungsspritze zu überführen.
11. Spritzenstempel vorsichtig zur Position 1 schieben und so das Gas in die Gas-Sammelspritze überführen. Es darf kein Öl in die Gas-Sammelspritze gelangen.
12. Menge an extrahierten Gas an der Gas-Sammelspritze ablesen.
13. Ventilhahn ("Off") nach unten drehen
14. Mit der Injektionsspritze mehrmals die Gummikappe durchstechen und Gas absaugen (Kolben der Gassammelspritze muss sich dabei bewegen). Nach dreimaligen Spülen der Spritze die zu dosierende Gasmenge (200..250 µl) entnehmen.
15. Nach erfolgreicher Probendosierung die Gas-Sammelspritze und das 3-Wege-Ventil entfernen. Silikonleitung anschließen und Entgasungsspritze durch Schieben des Stempels entleeren.



Gasextraktionsspritze

3. Ergebnisse

3.1. Untersuchungsparameter

Folgende Parameter wurden in die Entwicklung der Methode einbezogen:

1. Geometrie der Entgasungsspritze
2. Dichtungsmaterial
3. Eingesetztes Ölvolumen
4. Erforderlicher Unterdruck zur Entgasung
5. Prozedure zur Öldosierung in die Spritze
6. Entgasungszeit in der Spritze
7. Handhabung der Gasextraktionsspritze

8. Verfahren zur Entgasung

9. Gasentnahme nach der Teilentgasung

Die Vergleiche erfolgten anhand der Untersuchung von Präzision und Richtigkeit der einzelnen Testschritte.

Ergebnis der Entwicklungen ist die aktuell vorliegende Spritzengeometrie. Als optimale Parameter wurden ermittelt:

- 40 ml Ölvolumen
- Spritzenkörper mit max. 60 ml Inhalt, Durchmesser 20 mm

Anmerkung:

Als Dichtungsmaterial wird ein ölbeständiger, vakuumfester Silikonkautschuk eingesetzt. Andere Materialien haben sich als untauglich erwiesen.

Ein Ölvolumen > 40 ml ist nicht erforderlich, das freigesetzte Gasvolumen von > 2-3 ml aus Isolierölen ist für die Gaschromatographie ausreichend. Ein Spritzenvolumen von > 60 ml verbessert die Gasextraktion nur geringfügig, die Handhabbarkeit wird dagegen deutlich komplizierter.

3.2 Reproduzierbarkeit der Gasextraktionsspritze

Die Reproduzierbarkeit bei der Arbeit mit der Gasextraktionsspritze hängt von verschiedenen Faktoren ab. Parameter, die für die tägliche Routinearbeit wichtig sind, sollen im Folgenden beschrieben werden. Gleichzeitig wird auf mögliche Fehlerquellen während der Entgasungsprozedur hingewiesen. Die Auswertung erfolgte über die 100% - Methode.

3.2.1 Vorbereitung der Entgasung

Zur Spritzenentgasung wird der Spritzenstempel in die Position 0 gebracht und der Schlauch aufgesetzt.

Fehlermöglichkeit:

Undichtheit der Verbindung zwischen 3-Wege-Ventil und Entgasungsspritze.

Hier ist vor jeder Entgasungsprozedur auf festen Sitz zu prüfen. Ansonsten können stark schwankende Meßergebnisse erhalten werden. Dies betrifft insbesondere Wasserstoff als

sehr leichtflüchtige Komponente.

3.2.2 Entnahme der Ölprobe (40 ml) mit der Gasextraktionsspritze

Die Gasextraktionsspritze ist durch langsames Ziehen des Spritzenstempels mit Ölprobe zu füllen. Es wird etwas mehr Öl aufgezogen, anschließend wird das überschüssige Öl durch Zurückschieben des Stempels in Position 1 entfernt. Das 3-Wege-Ventil wird so aufgesetzt, daß keine Luft in der Spritze verbleibt.

Fehlermöglichkeit:

Durch zu schnelles Ansaugen findet eine Vorentgasung statt, die zu Verlusten führt. Ist die Ölprobe zu lange geöffnet, findet eine Entgasung an die Luft statt.

Die Geschwindigkeit des Füllens der Gasextraktionsspritze mit Öl ist abhängig von den Isolierölen und gegebenenfalls durch Vorversuche zu ermitteln. Es dürfen keine Gasblasen im Öl während der Entnahme zu erkennen sein, die mit dem überschüssigen Öl ausgespült werden.

Die Dichtungsmanschette in der Gasextraktionsspritze ist regelmäßig auf festen Sitz und auf eventuelle Beschädigungen zu prüfen. Eine undichte Manschette ist erkennbar an einer zusätzlichen Gasbildung am Stempel während der Entgasung. Zur Prüfung auf Dichtheit kann bereits analysiertes Öl wiederholt entgast werden. Eine signifikante Gasbildung nach der Entspannung deutet auf eine Undichtheit hin. Durch Wechseln der Dichtmanschette bzw. des Spritzenkörpers ist diese zu beseitigen.

3.2.3 Entgasung

Der Stempel der Gasextraktionsspritze ist zur Teilentgasung auf Position 2 herausziehen und zu arretieren. Die Entgasungsspritze ist 30 Sekunden zu schütteln. Zur Trennung von Gas und Flüssigkeit ist die Spritze senkrecht aufzustellen solange stehen zu lassen, bis keine Gasblasen im Öl mehr zu beobachten sind. Dieser Prozeß dauert in Abhängigkeit vom Öl ca. 2 min.

Der sich anschließende Druckausgleich erfolgt durch Entarretierung des Spritzenstempels.

Fehlermöglichkeit:

Gas und Flüssigkeit sind unvollständig getrennt, Gasblasen verbleiben in der Flüssigkeit.

3.2.4 Gasprobenentnahme

Die Ölreste werden aus dem 3-Wege-Ventil auf der Ansaugseite abgesaugt. Anschließend wird die Gummikappe auf den Luer-Anschluß aufgesetzt und die Gassammelspritze auf den Luer-Lock-Anschluß aufgesteckt. Verbleibende Luftreste werden mit einer separaten Spritze über die Gummikappe entfernt. Das 3-Wege-Ventil ist zur Seite der Gummikappe zu schließen. Durch vorsichtigen Druck auf den Stempel der Entgasungsspritze ist das Gas vollständig in die Gassammelspritze zu überführen. Anschließend wird das Volumen gemessen. Der Spritzenstempel wird nach der Volumenmessung zur Entfernung von Ölresten aus dem 3-Wege-Ventil etwas herausgezogen. Das 3-Wege-Ventil wird gedreht, so daß die Entgasungsspritze geschlossen ist. Die Gasentnahme erfolgt mit einer Dosierspritze, wobei ca. 250 bis 1000 µl Gas durch die Gummikappe abgesaugt werden. Der Kolben der Gassammelspritze muß sich dabei sichtbar bewegen.

Fehlermöglichkeit:

Der Kolben der Gassammelspritze ist zu schwergängig, so daß ein Unterdruck im System sich ausbildet. Dadurch gelangt in die Dosierspritze Umgebungsluft bei der Überführung in den Gaschromatographen, so daß Meßfehler auftreten können. Zweckmäßig ist es, den Kolben der Gassammelspritze bei der Gasentnahme etwas zusammenzudrücken, so daß ein leichter Überdruck im System besteht.

Öl gelangt in die Gassammelspritze und kann bei der Dosierung die Säule kontaminieren. Hierdurch leidet die Trennleistung und damit die Standzeit der Kapillarsäulen. Die Trennleistung der GC-Säulen kann durch Ausheizen wieder verbessert werden. Hierzu sind die Säulen je nach Kontaminationsgrad 1-8 Stunden bei der zulässigen Maximaltemperatur zu temperieren.

3.2.5 Untersuchungen zur Optimierung der Entgasung

Eine Verlängerung der Entgasungszeit von 2 min auf bis zu 30 min ergab, dass sich das Gleichgewicht der Entgasung nicht wesentlich verändert. Dagegen ist durch die lange Verweilzeit in der Entgasungsspritze mit Minderbefunden zu rechnen. Bei Wasserstoff kann der Verlust bis zu 20% betragen. Insgesamt wurden dann ca. 5-15% weniger gefunden.

Eine Verringerung der Entgasungszeit von 2 min auf < 1min ergab Minderbefunde von 10 bis 25 %, da der Teilentgasungsprozeß noch nicht abgeschlossen ist und sich noch kein stabiles Gleichgewicht eingestellt hat.

Die in der Anleitung angegebenen 2 min sind in der Regel ausreichend für das vollständige Aufsteigen der Gasblasen. Dies kann auch visuell verfolgt werden.

Die 2 min Entgasungszeit kann bei beobachteter langsamerer Entgasung bei bestimmten Isolierölen (z.B. aus Transformatoren, die unter hoher Last arbeiteten) auf bis zu 3-4 min ausgeweitet werden, ohne eine signifikante Widerspiegelung im Ergebnis. Verminderte Ergebnisse durch längere Verweilzeit sind deutlich geringer, als ein unvollständiger Teilvakuumprozeß.

Beispiel zur Veränderung der Wiederfindung bei verschiedenen Entgasungszeiten (30 min und 0,5 min) in der Gasextraktionsspritze:

CO	CH4	CO2	C2H2	C2H4	C2H6	H2	30 sec/2min
88.8%	89.1%	96.4%	90%	86.5%	98.8%	88.2%	30sec/30min
87.8%	83.2%	90.2%	87.1%	77.9%	83.8%	79.7%	30sec/0.5min

3.2.6 Untersuchungen zur Veränderung der Schüttelzeiten

Die Schüttelzeit von 30 sec verändert auf 5 min ergab Minderbefunde von 2-15%. Die Schüttelzeit verkürzt auf 5 sec ergab Minderbefunde von 4-10% und bei den C2-Kohlenwasserstoffen Mehrbefunde bis zu 23%, wobei die Mehrbefunde indirekt durch unvollständige Entgasung anderer Komponenten zurückzuführen sind.

Beispiel zur Veränderung der Wiederfindung bei verschiedenen Schüttelzeiten bei der Teilvakuumentgasung mit der Gasextraktionsspritze:

CO	CH4	CO2	C2H2	C2H4	C2H6	H2	30sec/2min
92.5%	89.6%	92.9%	92%	83.6%	97.6%	84.3%	300sec/2min
90%	92.5%	110%	105%	108.6%	123%	96%	5sec/2min

Die Schüttelzeit von 30sec stellt ein Optimum dar und ist konsequent einzuhalten, während längere Aufenthalte in der Entgasungsspritze, dies gilt besonders für die Ausgasung, mit Verlusten einher gehen.

3.2.7 Untersuchungen zur Veränderung der Ölprobe

Prinzipiell sind nur randvoll gefüllte Probenflaschen für die Gas-in-Ölanalytik zu verwenden.

Sind die Flaschen nur teilweise mit Öl gefüllt, so tritt eine Entgasung bereits während des Transportes/Lagerung in die über dem Öl befindliche Gasphase ein, was zu erheblichen Meßfehlern führt.

Nachfolgend ist als Beispiel eine Analyse aus der randvoll gefüllten Probenflasche zur Analyse der selben Probe nach Lagerung in nur zu 2/3 gefüllter Probenflasche für 24 Stunden gegenübergestellt. Die Probenflasche war mit einem Schraubverschluss mit Dichtungs-elementen verschlossen und wurde nur zur Probenentnahme geöffnet. Es ergibt sich dennoch ein Minderbefund von 7-22%, bei Wasserstoff sogar zu 65%.

Beispiel zur Veränderung der Wiederfindung bei verschiedenen Lagerbedingungen der Probenflasche

CO	CH4	CO2	C2H2	C2H4	C2H6	H2
78.3%	77.7%	111%	83.7%	94.5%	92.8%	34.5%

3.2.8 Untersuchungen zur Präzision der Analysen mit verschiedenen Ölproben

Es wurde von jeder Ölprobe eine Vierfachbestimmung durchgeführt. Die Variationskoeffizienten wurden berechnet:

Beispiel zur Untersuchung der Präzision der Teilvakuumentgasung mit der Gasextraktionsspritze:

CO	CH4	CO2	C2H2	C2H4	C2H6	H2	
2.7	3.9	3.2	1.0	2.7	1.2	2.3	1. Tag
0.8	0.2	1.7	0.8	1.7	0.5	3.2	2. Tag

Die erreichte Präzision der Untersuchungen kann über den Variationskoeffizienten beurteilt werden, wobei sich die Anforderungen an dem jeweiligen Verfahren und den im Labor validierten Qualitätsmerkmalen orientieren sollten. Variationskoeffizienten von besser 5% sind in der täglichen Routineanalytik sicherlich nicht in allen Fällen praktisch realisierbar. Betrachtet man das Gesamtverfahren mit allen möglichen Fehlerquellen, so sind die in der Norm DIN EN 60567 genannten Meßunsicherheiten von bis zu 30 % als realistisch anzusehen. Hinzu kommt, daß für die Berechnung in der Norm 19 Laboratorien ausgewählt wurden. Eine Vergleichbarkeit zwischen nur 2 Laboratorien kann dadurch nur bedingt abgeleitet werden.

Für die Kontrolle der Ergebnisse ist das Führen einer Regelkarte angebracht (z.B. Excel-Datenblatt). Gleichzeitig sind Mehrfachbestimmungen zur Richtigkeitskontrolle und Eliminierung von Ausreißern durchzuführen.

3.3 Vergleich mit der Laborentgasung

Zur Beschreibung der Quantifizierung der Teilvakuumentgasung mit der Gasextraktionsspritze wurden Untersuchungen im Vergleich zur Laborentgasung durchgeführt. Hierzu wurden die verwendeten Gaschromatographen mit einheitlichem Prüfgas kalibriert. Zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit wurden die Analysen verglichen. Über statistische Auswertung der Ergebnisse mittels F-Test zeigte sich die Übereinstimmung der erhaltenen Resultate.

Zur Gas-in-Ölanalyse wurden zeitgleich die vorhandenen Isolieröle mit der Laborentgasung und der Spritzenentgasung analysiert. Die erhaltenen Chromatogramme wurden in Einzelpeakauswertung analysiert und die Konzentrationen verglichen. Die Auswertung erfolgte über 100%-Methode.

Einige exemplarische Vergleichsmessungen sind nachfolgend dargestellt. Die erhaltenen Konzentrationen der Analysen mit der Gasextraktionsspritze sind mit den ermittelten Löslichkeitskoeffizienten auf das Öl umgerechnet.

Gegenüberstellung von einigen exemplarischen Vergleichsanalysen zur Gas-in-Öl-Bestimmung: (dosiert wurden zwischen 40 und 50 µl Gas)

Probe	Komponente	Laborentgasung	Teilvakuumentgasung	Bemerkung
Isolieröl 1	O2	27,0 %	28,5 %	MobilGC Variante 2, mit FID, WLD und Methanizer
	N2	63,3 %	61,5 %	
	H2	1,02 %	1,14 %	
	CO2	4,10 %	3,8 %	
	CH4	4,54 %	4,91 %	
	C2H6	0,04 %	0,03 %	
Isolieröl 2	O2	14,3 %	15,3 %	MobilGC Variante 2, mit FID, WLD und Methanizer
	N2	33,7 %	33,1 %	
	H2	0,54 %	0,61 %	
	CO2	2,18 %	2,08 %	
	CH4	2,42 %	2,65 %	
	C2H6	0,02 %	0,016 %	
Isolieröl 3	O2	29,9 %	28,9 %	MobilGC Variante 2, mit FID, WLD und Methanizer
	N2	59,2 %	61,2 %	
	H2	0,98 %	0,92 %	
	CO2	5,17 %	4,94 %	
	CH4	5,91 %	4,91 %	
	C2H6	0,05 %	0,038 %	
Isolieröl 4	CO	74 ppm	71 ppm	MobilGC Variante 1a, mit FID, WLD und Methanizer
	CO2	987 ppm	1068 ppm	
	C2H2	10,8 ppm	11,5 ppm	
	C2H4	8,8 ppm	9,0 ppm	
Isolieröl 5	H2	0,39 %	0,34 %	MobilGC Variante 2, mit FID, WLD und Methanizer
	O2	12,0 %	12,05 %	
	N2	23,6 %	25,7 %	
	CO2	2,06 %	1,82 %	
	CH4	2,37 %	2,11 %	
Isolieröl 6	CO2	2,18 %	2,07 %	MobilGC Variante 1, mit WLD
	H2	0,55 %	0,61 %	
	CH4	2,42 %	2,65 %	
	C2H6	0,021 %	0,016 %	

3.4. Bestimmung der Löslichkeitskoeffizienten der Teilvakuumentgasung

Für die Berechnung des Gas-in-Ölgehaltes bei der Teilvakuumentgasung müssen die Bunsenschen Löslichkeitskoeffizienten berücksichtigt werden. Diese stellen eine dimensionslose Größe dar, mit der die erhaltenen Werte der Teilvakuumentgasung zu verrechnen sind, um den im Öl gelösten Gasgehalt anzugeben. Für die Berechnung ist ferner das eingesetzte Ölvolumen zu kennen. Außerdem sind der Gesamtgasgehalt und die zur Gasanalyse verwendete Gasmenge erforderlich.

Für die Teilvakuumentgasung mit der Gasextraktionsspritze wurden folgende Löslichkeitskoeffizienten ermittelt:

Komponente	Löslichkeitskoeffizient
Wasserstoff	1,4
Kohlenmonoxid	1,1
Kohlendioxid	2,7
Methan	1,0
Ethan	11,6
Ethylen	4,1
Acetylen	3,0
Propan	48,6
Propylen	36,4

3.5 Ermittlung der Nachweisgrenze mit der Teilvakuumentgasung

Zur Bestimmung der Nachweisgrenze wurde Kalibriergas mit geringen Mengen der Komponenten analysiert. Hierzu wurden sowohl verschiedene Dosiermengen als auch unterschiedliche Konzentrationen eingesetzt.

Die Nachweisgrenze wurde anhand statistischer Methoden für jeden Detektor mit Hilfe des Signal-Rauschverhältnisses berechnet:

Nachweisgrenzen für die Gas-in-Öl-Analytik bei der Anwendung der Teilvakuumentgasung mit der Gasextraktionsspritze

Komponente	Detektion mit WLD	Detektion mit FID (Konvertierung CO und CO2 durch Methanizer)
Sauerstoff	50 ppm	Nicht nachweisbar
Stickstoff	50 ppm	Nicht nachweisbar
Wasserstoff	0,2 ppm	Nicht nachweisbar
Kohlenmonoxid	2,8 ppm	0,2 ppm
Kohlendioxid	5,5 ppm	0,2 ppm
Methan	2,6 ppm	0,2 ppm
Ethan	3,3 ppm	0,1 ppm
Ethylen	2,4 ppm	0,1 ppm
Acetylen	1,3 ppm	0,1 ppm
Propan	6,3 ppm	0,5 ppm
Propylen	6,3 ppm	0,5 ppm

4. Schlußfolgerung

Die Teilvakuumentgasung mit der Gasextraktionsspritze ist für die Gas-in-Öl-analytik geeignet. Insbesondere bei der Anwendung zur vor-Ort-Bestimmung ergeben sich zusätzliche Vorteile, da die Verwendung von Quecksilber entfällt und die Analytik sicherer und vor allem schneller wird.

Die Teilvakuumentgasung liefert bei richtiger Anwendung vergleichbare Analysen, die in guter Korrelation zu der Laborentgasung stehen. Zu beachten ist dabei, daß aufgrund des Teilentgasungscharakters bei der Probenhandhabung sehr sorgfältig gearbeitet werden muß, da auftretende Meßunsicherheiten stärker das Analyseergebnis beeinflussen können.