

	DIN IEC 60567 (VDE 0370-9)	DIN
	Diese Norm ist zugleich eine VDE-Bestimmung im Sinne von VDE 0022. Sie ist nach Durchführung des vom VDE-Präsidium beschlossenen Genehmigungsverfahrens unter der oben angeführten Nummer in das VDE-Vorschriftenwerk aufgenommen und in der „etz Elektrotechnik + Automation“ bekannt gegeben worden.	VDE

ICS 29.040.10

Einsprüche bis 2010-06-30
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 60567
(VDE 0370-9):2006-05

Entwurf

**Ölgefüllte elektrische Betriebsmittel –
Probennahme von Gasen und von Öl für die Analyse freier und gelöster Gase –
Anleitung
(IEC 10/800/CD:2009)**

Oil-filled electrical equipment –
Sampling of gases and of oil for analysis of free and dissolved gases –
Guidance
(IEC 10/800/CD:2009)

Matériels électriques immergés –
Echantillonnage de gaz et d’huile pour analyse des gaz libres et dissous –
Lignes directrices
(CEI 10/800/CD:2009)

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2010-04-06 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfes besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise als Datei per E-Mail an **dke@vde.com** in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter **www.dke.de/stellungnahme** abgerufen werden
- oder in Papierform an die DKE Deutsche Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik im DIN und VDE, Stresemannallee 15, 60596 Frankfurt am Main.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevante Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 116 Seiten

DKE Deutsche Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik im DIN und VDE

Beginn der Gültigkeit

Diese Norm gilt ab ...

Inhalt

	Seite
Einleitung.....	7
1 Anwendungsbereich	8
2 Normative Verweisungen.....	9
3 Probennahme von Gasen aus Gassammelrelais (Buchholz-Relais)	9
3.1 Allgemeine Hinweise.....	9
3.2 Probennahme von freien Gasen durch Spritze	10
3.2.1 Gerät zur Probennahme	10
3.2.2 Durchführung der Probennahme	10
3.3 Probennahme von freien Gasen durch Ölverdrängung.....	10
3.4 Probennahme von freien Gasen durch Vakuum	11
4 Kennzeichnung der Gasproben	11
5 Probennahme, Kennzeichnung und Transfer von Öl aus ölfüllten Betriebsmitteln	12
5.1 Probennahme und Kennzeichnung von Öl.....	12
5.2 Transfer des Öls für die Gas-in-Öl-Analyse.....	12
5.2.1 Transfer aus Ölspritzen	12
5.2.2 Transfer aus Ampullen.....	12
5.2.3 Transfer aus flexiblen Metallflaschen	12
5.2.4 Transfer aus Glas- und massiven Metallflaschen.....	12
6 Herstellung von Gas-in-Öl-Standards.....	12
6.1 Erste Methode: Herstellung eines großen Volumens eines Gas-in-Öl-Standards	13
6.1.1 Gerät.....	13
6.1.2 Durchführung	13
6.1.3 Berechnung.....	15
6.2 Zweite Methode: Herstellung eines Gas-in-Öl-Standards in einer Spritze oder einem Probenfläschchen	15
6.2.1 Gerätschaft	15
6.2.2 Durchführung	15
7 Extraktion von Gasen aus Öl.....	16
7.1 Allgemeine Hinweise.....	16
7.2 Mehrperiodische Vakuumextraktion mittels Töpler-Pumpe	16
7.2.1 Töpler-Pumpe-Extraktionsapparatur	16
7.2.2 Durchführung der Extraktion.....	18
7.3 Vakuumextraktion durch Methode der Partialentgasung.....	19
7.3.1 Partialentgasungsapparatur.....	19

	Seite
7.3.2 Durchführung der Extraktion	20
7.4 Stripping-Extraktionsmethode	20
7.4.1 Stripping-Apparatur	20
7.4.2 Grundzüge der Durchführung.....	21
7.5 Headspace-Methode	21
7.5.1 Prinzip der Methode	21
7.5.2 Symbole und Abkürzungen	21
7.5.3 Headspace-Extraktionsapparatur.....	22
7.5.4 Durchführung der Headspace-Extraktion.....	26
7.5.5 Kalibrierung des Headspace-Extraktors.....	29
8 Gasanalyse mittels Gas-Fest-Chromatographie	31
8.1 Allgemeine Hinweise	31
8.2 Grundzüge geeigneter Methoden durch Verwendung der Tabelle 3	32
8.3 Apparatur	32
8.3.1 Gaschromatograph.....	32
8.3.2 Trennsäulen.....	33
8.3.3 Trägergas	34
8.3.4 Detektoren	34
8.3.5 Methanizer.....	34
8.3.6 Kühlfalle.....	34
8.3.7 Integrator und Schreiber.....	34
8.4 Vorbereitung der Apparatur.....	34
8.5 Analyse	35
8.6 Kalibrierung des Chromatographen	35
8.7 Berechnungen	35
9 Qualitätskontrolle.....	36
9.1 Verifizierung des gesamten analytischen Systems.....	36
9.2 Grenzen des Nachweises und der Quantifizierung.....	36
9.3 Wiederholbarkeit, Vergleichbarkeit und Genauigkeit	37
9.3.1 Wiederholbarkeit.....	37
9.3.2 Vergleichbarkeit.....	38
9.3.3 Genauigkeit	38
10 Ergebnisbericht.....	39
Anhang A (informativ) Korrektur durch Berechnung bei unvollständiger Gasextraktion bei der Partialentgasungsmethode.....	52
Anhang B (informativ) Quecksilberfreie und Schüttel-Test-Versionen der Standard- Extraktionsmethoden.....	53
Anhang C (informativ) Herstellung luftgesättigter Ölstandards	54
Anhang D (informativ) Korrektur für Gasblasen in Spritzen und Luftfalle in festen Flaschen	55
Anhang E (informativ) Verfahren zum Vergleich von Gasmonitoranzeigen mit Laborergebnissen	56

	Seite
Literaturhinweise	57
Bild 1 – Gasprobennahme durch Spritze	40
Bild 2 – Probennahme freier Gase durch Ölverdrängung.....	40
Bild 3 – Probennahme freier Gase durch Vakuum	41
Bild 4 – Erste Methode zur Herstellung von Gas-in-Öl-Standards	42
Bild 5 – Zweite Methode zur Herstellung von Gas-in-Öl-Standards	43
Bild 6 – Beispiel einer Extraktionsapparatur mit Töpler-Pumpe	44
Bild 7 – Arten von Glas-Strippern.....	45
Bild 8 – Edelstahl-Stripper.....	46
Bild 9 – Schematische Anordnung für den Anschluss eines Ölstrippers an einen Gaschromatographen	47
Bild 10 – Schematische Darstellung des Headspace-Samplers.....	48
Bild 11 – Probenfläschchen gefüllt mit Wasser.....	48
Bild 12 – Drehteller.....	49
Bild 13 – Schematische Anordnung für die Gaschromatographie	50
Bild 14 – Schematische Darstellung der Methoden aus Anhang B	51
Tabelle 1 – Beispiele von Headspace-Betriebsbedingungen	25
Tabelle 2 – Headspace-Verteilungskoeffizienten bei 70 °C in Mineralölen	31
Tabelle 3 – Beispiele für Betriebsbedingungen für die Gaschromatographie	33
Tabelle 5 – Geforderte Nachweisgrenzen im Öl	37
Tabelle 6 – Beispiele für Genauigkeiten von Extraktionsmethoden	39

Nationales Vorwort

Das internationale Dokument IEC 10/800/CD:2009 „Oil-filled electrical equipment – Sampling of gases and of oil for analysis of free and dissolved gases – Guidance“ (CD, en: Committee Draft) ist unverändert in diesen Norm-Entwurf übernommen worden. Dieser Norm-Entwurf enthält eine noch nicht autorisierte deutsche Übersetzung.

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung des CD entsprechend der diesbezüglich durch die IEC erteilten Erlaubnis beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen IEC-Text.

Das internationale Dokument wurde vom TC 10 „Fluids for electrotechnical applications“ der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) erarbeitet und den nationalen Komitees zur Stellungnahme vorgelegt.

Die IEC und das Europäische Komitee für Elektrotechnische Normung (CENELEC) haben vereinbart, dass ein auf IEC-Ebene erarbeiteter Entwurf für eine Internationale Norm zeitgleich (parallel) bei IEC und CENELEC zur Umfrage (CDV-Stadium) und Abstimmung als FDIS (en: Final Draft International Standard) bzw. Schluss-Entwurf für eine Europäische Norm gestellt wird, um eine Beschleunigung und Straffung der Normungsarbeit zu erreichen. Dokumente, die bei CENELEC als Europäische Norm angenommen und ratifiziert werden, sind unverändert als Deutsche Normen zu übernehmen.

Da der Abstimmungszeitraum für einen FDIS bzw. Schluss-Entwurf prEN nur 2 Monate beträgt, und dann keine sachlichen Stellungnahmen mehr abgegeben werden können, sondern nur noch eine „JA/NEIN“-Entscheidung möglich ist, wobei eine „NEIN“-Entscheidung fundiert begründet werden muss, wird bereits der CD als DIN-Norm-Entwurf veröffentlicht, um die Stellungnahmen aus der Öffentlichkeit frühzeitig berücksichtigen zu können.

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

Änderungen

Gegenüber DIN EN 60567 (VDE 0370-9):2006-05 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Es wurden alle Verfahren zur Ölprobennahme eliminiert, nur Gassammelverfahren sind geblieben. Es wird lediglich die Überführung der Ölproben aus Probenbehältern beschrieben. Dafür sind die DGA-Verfahren sehr ausführlich beschrieben und die Geräteparameter für die Gaschromatographie wurden aktualisiert.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Zusammenhang mit Europäischen und Internationalen Normen

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

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

Eine Information über den Zusammenhang der zitierten Normen mit den entsprechenden Deutschen Normen ist in Tabelle NA.1 wiedergegeben.

Tabelle NA.1

Europäische Norm	Internationale Norm	Deutsche Norm	Klassifikation im VDE-Vorschriftenwerk
EN 60296:2004 + Cor. 1:2004	IEC 60296:2003	DIN EN 60296 (VDE 0370-1):2005-01	VDE 0370-1
–	IEC 60475:1974	DIN IEC 60475 (VDE 0370-3):1980-02	VDE 0370-3
EN 60599:1999 + A1:2007	IEC 60599:1999 + A1:2007	DIN EN 60599 (VDE 0370-7):2008-02	VDE 0370-7
EN ISO 3675:1998	ISO 3675:1998	DIN EN ISO 3675:1999-11	–
EN ISO/IEC 17025:2005	ISO/IEC 17025:2005	DIN EN ISO/IEC 17025:2005-08	–
EN ISO/IEC 17025/AC:2006	–	DIN EN ISO/IEC 17025 Ber 2:2007-05	–
–	Normen der Reihe: ISO 5725	Normen der Reihe DIN ISO 5725	–
–	ASTM D2780:2007	–	–
–	ASTM D3612:2009	–	–

Nationaler Anhang NB (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN 60296 (VDE 0370-1):2005-01, *Flüssigkeiten für elektrotechnische Anwendungen – Neue Isolieröle für Transformatoren und Schaltgeräte (IEC 60296:2003); Deutsche Fassung EN 60296:2004 + Cor. 1:2004*

DIN IEC 60475 (VDE 0370-3):1980-02, *Isolieröle – Verfahren zur Probenahme von Isolierflüssigkeiten (VDE-Richtlinie)*

DIN EN 60599 (VDE 0370-7):2008-02, *In Betrieb befindliche, mit Mineralöl imprägnierte elektrische Geräte – Leitfadens zur Interpretation der Analyse gelöster und freier Gase (IEC 60599:1999 + A1:2007); Deutsche Fassung EN 60599:1999 + A1:2007*

DIN EN ISO 3675:1999-11, *Rohöl und flüssige Mineralölerzeugnisse – Bestimmung der Dichte im Labor – Aräometer-Verfahren (ISO 3675:1998); Deutsche Fassung EN ISO 3675:1998*

Normen der Reihe: DIN ISO 5725, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen*

DIN EN ISO/IEC 17025 Ber 2:2007-05, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:2005); Deutsche und Englische Fassung EN ISO/IEC 17025:2005, Ber zu DIN EN ISO/IEC 17025:2005-08; Deutsche und Englische Fassung EN ISO/IEC 17025:2005/AC:2006*

DIN EN ISO/IEC 17025:2005-08, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:2005); Deutsche und Englische Fassung EN ISO/IEC 17025:2005*

Ölgefüllte elektrische Betriebsmittel – Probennahme von Gasen und von Öl für die Analyse freier und gelöster Gase – Anleitung

Einleitung

Gase können in ölgefüllten elektrischen Betriebsmitteln durch natürliche Alterung, aber auch in viel größerem Umfang als Folge von Störfällen gebildet werden.

Ein fehlerhafter Betrieb kann das Betriebsmittel schwer schädigen. Es ist von Wert in der Lage zu sein, den Fehler in einem frühen Entwicklungsstadium zu erkennen.

Dort, wo ein Fehler nicht schwerwiegend ist, lösen sich die gebildeten Gase normalerweise im Öl, wobei eventuell eine kleine Menge aus der Flüssigkeit in irgendeine Gasphase darüber ausdiffundiert. Die Extraktion der gelösten Gase aus einer Ölprobe und die Bestimmung der Menge und der Zusammensetzung dieser Gase ist ein Mittel zur Erkennung solcher Fehler. Art und Schwere eines Fehlers können vielfach aus der Gaszusammensetzung und der Gasentwicklungsrate gefolgert werden.

Im Falle eines genügend schweren Fehlers steigt das freie Gas im Öl auf und sammelt sich im Gassammelrelais (Buchholz-Relais), sofern solches angebaut ist. Falls notwendig, kann dann dieses Gas analysiert werden, um die Bestimmung des Fehlers, der das Gas verursacht hat, zu unterstützen. Die Zusammensetzung der Gase in den Gasblasen verändert sich, sobald sich diese durch das Öl in Richtung Gassammelrelais bewegen.

Dies kann deshalb sehr nützlich sein, weil Hinweise auf die Gasentwicklungsraten oft aus einem Vergleich der Zusammensetzung der gesammelten freien Gase mit den Konzentrationen der in der Flüssigkeit verbliebenen, gelösten Gase abgeleitet werden können.

Die Interpretation der Gas-Analyse ist Gegenstand der IEC 60599.

Diese Techniken sind für alle Lebensabschnitte eines ölgefüllten Betriebsmittels wertvoll. So kann bei Abnahmeprüfungen eines Transformators beim Hersteller der Vergleich von Gas-in-Öl-Analysen vor, während und nach einem Warmlauf zeigen, ob irgendwelche Heißpunkte vorliegen. Ähnliche Analysen nach elektrischen Prüfungen können zusätzliche Hinweise auf das Vorliegen von Teilentladungen oder Sprühentladungen liefern. Während des Betriebes dient die periodische Entnahme von Ölproben und deren Analyse der Überwachung des Betriebszustandes von Transformatoren und von anderen ölgefüllten Betriebsmitteln.

Die Wichtigkeit dieser Techniken hat zur Erstellung dieses Standards geführt. Es werden die Verfahren beschrieben, die bei der Probennahme von Gasen aus ölgefüllten elektrischen Betriebsmitteln und von Ölen, die Gase enthalten, und bei der darauf folgenden Analyse, verwendet werden.

ANMERKUNG Die in diesem Standard beschriebenen Methoden gelten für Isolieröle auf Mineralölbasis, da praktische Erfahrungen bis heute fast ausschließlich nur mit Ölen dieses Typs vorliegen. Die Methoden können jedoch auch auf andere Isolierflüssigkeiten angewandt werden, wobei in manchen Fällen Modifikationen erforderlich sind.

Allgemeine Vorsichtsmaßnahmen, Gesundheits-, Sicherheits- und Umweltschutz

Dieser Internationale Standard beabsichtigt nicht alle mit seinem Gebrauch verbundenen Sicherheitsprobleme anzusprechen. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders dieses Standards passende Gesundheits- und Sicherheitsmaßnahmen festzulegen und vor dem Gebrauch die gesetzlichen Grenzen der Anwendbarkeit zu bestimmen.

Mit den mineralischen Isolierölen, die Gegenstand dieses Standards sind, muss unter dem Gesichtspunkt der persönlichen Hygiene umgegangen werden. Direkter Kontakt mit den Augen kann zu Beeinträchtigungen führen. Im Falle von Reizungen durch Augenkontakt sollten umfangreiche Spülungen mit klarem fließendem Wasser durchgeführt werden und ärztlicher Rat ist einzuholen. Einige der Prüfungen, die in diesem Standard beschrieben sind, beinhalten den Umgang mit Prozessen, die zu gefährlichen Situationen führen können. Den relevanten Standardrichtlinien muss Aufmerksamkeit gewidmet werden.

Quecksilber stellt eine Gefahr für Umwelt und Gesundheit dar. Jegliches Verschütten muss sofort beseitigt und entsprechend entsorgt werden. Lokale Regularien zum Gebrauch und Umgang sollen erfragt werden. Quecksilberfreie Methoden können in einigen Ländern gefordert sein.

Umwelt

Dieser Standard ist anwendbar für Mineralöle, Chemikalien und gebrauchte Probenbehälter.

Aufmerksamkeit muss der Tatsache gewidmet werden, dass zum Zeitpunkt der Erstellung dieses Standards viele Mineralöle, die im Einsatz sind, bekanntermaßen zu einem gewissen Grad mit PCBs verseucht sind. Falls dies der Fall ist, müssen Sicherheitsgegenmaßnahmen getroffen werden, um Risiken für Arbeiter, Öffentlichkeit und Umwelt während der Lebensdauer der Gerätschaft zu vermeiden, und zwar durch strenge Kontrolle von Verunreinigungen und Emissionen. Jegliche Vorsichtsmaßnahme muss ergriffen werden, um ein Freisetzen von Mineralöl in die Umwelt zu vermeiden.

1 Anwendungsbereich

Dieser Internationale Standard beschreibt Techniken für die Probennahme freier Gase aus Gassammelrelais von Leistungstransformatoren. Es werden drei Methoden für die Probennahme freier Gase beschrieben. Die Wahl zwischen den Methoden hängt häufig vom verfügbaren Gerät und von der Ölmenge ab, die für die Analyse benötigt wird. Die Techniken zur Ölprobennahme aus ölgefüllten Betriebsmitteln wie Leistungstransformatoren und Messwandlern, Drosselspulen, Durchführungen, ölgefüllten Kabeln und ölgefüllten Leistungskondensatoren sind in IEC 60475, 4.2, beschrieben.

Bevor die im Öl gelösten Gase analysiert werden können, müssen sie zuerst aus dem Öl extrahiert werden. Drei grundsätzliche Methoden sind beschrieben: Eine verwendet die Extraktion durch Vakuum (Töpler-Pumpe und Partialentgasung), eine andere durch Verdrängung der gelösten Gase mittels Durchblubbern des Trägergases durch die Ölprobe (Stripping) und die letzte durch Verteilung der Gase zwischen Ölprobe und einem kleinen Volumen Trägergas (Headspace). Nach der Extraktion werden die Gase mittels Gaschromatographie quantitativ analysiert. Eine Analysenmethode ist beschrieben. Freie Gase aus dem Gassammelrelais werden ohne Vorbehandlung analysiert.

Die bevorzugte Methode zur Absicherung der Wirksamkeit der Gasextraktion und des Analysengerätes, die als ein einziges System betrachtet werden, beruht darauf, dass man Ölproben, hergestellt im Labor, die bekannte Konzentrationen von Gasen („Gas-in-Öl-Standards“) enthalten, entgast und die extrahierten Gase quantitativ analysiert. Zwei Methoden zur Herstellung von Gas-in-Öl-Standards sind beschrieben.

Für die täglichen Kalibrierläufe des Gaschromatographen ist es vorteilhaft ein Standardgasgemisch zu verwenden, das passende Mengen jeder Gaskomponente enthält, und zwar in ähnlichen Verhältnissen wie die gewöhnlichen Verhältnisse der aus Transformatorenölen extrahierten Gase.

Die beschriebenen Techniken berücksichtigen einerseits die Probleme, die speziell mit Analysen bei Abnahmeprüfungen beim Hersteller verbunden sind, bei denen die Gasgehalte der Öle im Allgemeinen sehr gering sind. Sie berücksichtigen zum anderen aber auch die Probleme, die bei der Überwachung im Betrieb befindlicher Betriebsmittel auftreten. Dazu gehört, dass der Transport der Proben möglicherweise in nicht druckkompensierten Luftfrachträumen erfolgt und erhebliche Unterschiede in der Umgebungstemperatur zwischen dem Aufstellungsort und dem Prüflaboratorium vorliegen können.

2 Normative Verweisungen

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

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

IEC 60475, *Method of sampling (liquid dielectrics / insulating liquids)*

IEC 60599, *Mineral oil-impregnated electrical equipment in service – Guide to the interpretation of dissolved and free gases analysis*

ISO/IEC 17025, *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*

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

ASTM D2780, *Solubility of fixed gases in liquids*

ASTM D3612, *Standard Test Method for Analysis of Gases Dissolved in Electrical Insulating Oil by Gas Chromatography*.

3 Probennahme von Gasen aus Gassammelrelais (Buchholz-Relais)

3.1 Allgemeine Hinweise

Es ist wichtig daran zu denken, dass das Ziehen einer qualitativen und repräsentativen Probe höchst bedeutungsvoll ist, um eine zuverlässige Diagnose des elektrischen Betriebsmittels zu erhalten. Selbst die besten Extraktions- und Diagnosemethoden können keine fehlerhaften Proben ersetzen.

Gasproben aus Relais sollten, nachdem die Gasansammlung signalisiert wurde, so schnell wie möglich aus dem Betriebsmittel gezogen werden. Änderungen in der Zusammensetzung der Gase, hervorgerufen durch selektive Reabsorption von Komponenten, können eintreten, wenn freie Gase in Kontakt mit Öl bleiben.

Bestimmte Vorsichtsmaßnahmen sind notwendig, wenn Gasproben genommen werden. Die Verbindung zwischen Gerät zur Probennahme und dem Probenbehälter muss so beschaffen sein, dass das Eindringen von Luft vermieden wird. Nicht dauerhafte Verbindungen sollten so kurz wie möglich sein. Jegliche der verwendeten Gummi- oder Plastschläuche sollten auf Gasundurchlässigkeit überprüft worden sein.

Gasproben sollten in geeigneter Weise gekennzeichnet sein (siehe Abschnitt 5) und ohne unnötigen Verzug analysiert werden, um den Verlust an Wasserstoff zu minimieren (z. B. innerhalb eines maximalen Zeitraumes von einer Woche).

Falls Sauerstoff im Gas ist, kann er mit dem Öl, das mit der Probe gezogen wurde, reagieren. Diese Reaktion wird verzögert, wenn Licht von der Probe ausgeschlossen wird, z. B. durch Einwickeln der Probenbehälter in Aluminiumfolie oder geeignetem, lichtundurchlässigem Material.

Von den drei unten beschriebenen Methoden wird die Spritzenmethode empfohlen. Die beiden anderen Methoden sind Alternativen, die ausschließlich bei ernsthaften Nachteilen verwendet werden sollten.

Die Probennahme in ein Gassammelrohr mittels Flüssigkeitsverdrängung unter Verwendung von Transformatoröl als Trennflüssigkeit ist zwar einfach, aber die unterschiedliche Löslichkeit der Gaskomponenten im Öl muss berücksichtigt werden, wenn die Gasmenge so groß ist, dass etwas Öl im Gassammelrohr zurückbleibt.

Die Vakuummethode erfordert Geschick um zu vermeiden, dass die Probe durch Luft verunreinigt wird, die durch Undichtigkeiten in das System eindringen kann. Das gilt insbesondere dann, wenn der Druck des zu entnehmenden Gases unterhalb des Atmosphärendruckes liegen könnte (z. B. bei einigen Transformatoren mit geschlossener Bauweise).

3.2 Probennahme von freien Gasen durch Spritze

3.2.1 Gerät zur Probennahme

Siehe Bild 1.

- a) Gasundurchlässiger, ölbeständiger Kunststoff- oder Gummischlauch (3), ausgestattet mit einem Verbindungsstück, das den Anschluss an ein geeignetes Probennahmeventil des Gassammelrelais ermöglicht. Um Kreuzkontamination zu vermeiden sollte der Schlauch nur einmal verwendet werden.
- b) Gasdichte Spritzen geeigneter Größe (1) (25 ml bis 250 ml). Glasspritzen für human- oder veterinärmedizinische Zwecke mit eingeschliffenem Kolben sind geeignet. Spritzen mit ölbeständigen Dichtringen können auch verwendet werden. Die Spritze sollte mit einem Hahn ausgerüstet sein, mit dem sie hermetisch verschlossen werden kann. Es ist oftmals praktisch die gleichen Spritzen sowohl für die Gas- als auch für die Ölprobennahme zu verwenden (siehe Punkt b) des Abschnitts 4.2.1). Die Gasdichtheit einer Spritze kann geprüft werden, indem man eine Ölprobe mit bekanntem Wasserstoffgehalt aufzieht und aliquote Probenmengen zu Beginn und am Ende einer zweiwöchigen Lagerungsperiode auf Wasserstoff analysiert. Eine Spritze ist geeignet, wenn sie weniger als 2,5 % des Wasserstoffgehaltes pro Woche verliert. Nach aller Erfahrung sind komplette Glasspritzen dichter als Spritzen mit Kunststoffdichtungen. Die Gasdichtheit kann durch Verwendung eines Schmiermittels, wie z. B. leichtes Schmierfett oder Transformatorenöl, verbessert werden.

Es ist üblich die Integrität des Systems Spritze/Hahn vor Probennahme zu testen. Eine empfohlene Vorgehensweise ist in Anhang A dargestellt.

- c) Transportbehälter sollten so beschaffen sein, dass sie die Spritze während des Transportes sicher und unbeweglich halten, aber den Spritzenkolben frei beweglich lassen und den Kontakt der Spitze mit dem Transportbehälter verhindern, wie auch immer die Position während des Transportes ist.

3.2.2 Durchführung der Probennahme

Das Gerät zur Probennahme wird so miteinander verbunden, wie in Bild 1 dargestellt. Die Verbindungen sollten so kurz wie möglich und zu Beginn der Probennahme mit Öl gefüllt sein.

Das Probennahmeventil (5) wird geöffnet. Wenn die Probennahme aus einem Gassammelrelais an einem Transformator mit Ölausdehnungsgefäß erfolgt, wird Überdruck vorliegen. Der Dreiwegehahn (4) wird vorsichtig in Stellung A gedreht, so dass das Öl im Verbindungsschlauch (3) in den Ölablass (7) fließen kann. Sobald Gas den Dreiwegehahn erreicht, wird dieser in Stellung B gedreht und mit der vorgefetteten Spritze (1) verbunden. Dann wird Hahn (2) geöffnet und die Spritze unter dem Druck der Ölsäule gefüllt. Hierbei ist darauf zu achten, dass der Spritzenkolben nicht ausgestoßen wird. Wenn man eine ausreichende Gasmenge gezogen hat, werden Hahn (2) und das Probennahmeventil (5) geschlossen und das Gerät abgenommen.

Das in der Spritze verbliebene Öl wird abgelassen, indem man sie umdreht und leicht auf den Spritzenkolben drückt.

Die Probe wird sorgfältig gekennzeichnet (siehe Abschnitt 5).

3.3 Probennahme von freien Gasen durch Ölverdrängung

Diese Methode ist nur dort zuverlässig, wo die Gasprobe auf oder über Atmosphärendruck ist. Das Gerät ist in Bild 2 dargestellt.

Das Gassammelrohr (28), Inhalt zumeist 100 ml, ist vorzugsweise aus Glas, damit der Probennehmer während der Probennahme sehen kann, wie viel Öl noch darin enthalten ist. Das Gassammelrohr wird vor Ort mit Öl aus dem Transformator gefüllt. Bevor es, wie unten beschrieben, verwendet wird, sollte auch der Verbindungsschlauch (3) mit Öl gefüllt sein.

Das offene Ende des Verbindungsschlauches (3) wird an das Gasprobenventil (5) angeschlossen. Dann werden das Probennahmeventil und der Einlasshahn des Gassammelrohres geöffnet. Das Gassammelrohr wird so geneigt, dass sein geschlossenes Ende so weit wie möglich nach unten zeigt. Daraufhin wird der Auslasshahn des Gassammelrohres geöffnet, so dass die Ölfüllung in den Verbindungsschläuchen und im Gassammelrohr in den Ölablass (7) ausfließen kann und hierbei das Gas aus dem Relais in das Gassammelrohr strömt.

Die Probennahme ist beendet, wenn das Gassammelrelais vollständig mit Öl gefüllt ist oder wenn nahezu alles Öl aus dem Gassammelrohr ausgeflossen ist.

Beide Hähne (2) am Gassammelrohr und das Probennahmeventil (5) werden geschlossen und die Anschlüsse abgetrennt.

3.4 Probennahme von freien Gasen durch Vakuum

Das Gerät zur Probennahme wird miteinander verbunden wie in Bild 3 dargestellt. Bei geschlossenem Probennahmeventil (5), offenen Hähnen (1), (2) und (10) und dem Dreiwegehahn (4) in Stellung A werden die Verbindungsschläuche, die Ölfalle und der Probenbehälter evakuiert.

Ein ausreichendes Vakuum ist dann erreicht, wenn der angezeigte Druck unter 100 Pa liegt. Das System sollte auf Undichtigkeiten überprüft werden, indem man Hahn (10) auf der Saugseite der Pumpe schließt und dann beobachtet, ob keine merkliche Druckänderung eintritt. Während einer der Probennahme entsprechenden Zeitspanne sollte der Druck um nicht mehr als 100 Pa ansteigen. In gleicher Weise sollte überprüft werden, dass der Hahn (1) am Probenrohr über mehrere Wochen vakuumdicht ist.

Wenn der Verbindungsschlauch zwischen dem Probennahmeventil (5) und dem Gassammelrelais mit Öl gefüllt ist, wird der Dreiwegehahn (4) in Stellung B gedreht. Dann wird das Probennahmeventil (5) vorsichtig geöffnet und man lässt das Öl in die Ölfalle (9) auslaufen. Sobald beobachtet wird, dass das Ende des Ölstromes den Dreiwegehahn (4) erreicht, wird dieser in Stellung D gedreht und es wird evakuiert. Daraufhin wird der Hahn (4) in Stellung C gedreht. Wenn die Probennahme vollzogen ist, wird zuerst Hahn (1), dann das Probennahmeventil (5) geschlossen und schließlich das Gerät zur Probennahme abgenommen.

Falls der Verbindungsschlauch zwischen dem Gassammelrelais und dem Probennahmeventil ölfrei ist, wird der Vorgang des Ölablassens weggelassen und der Dreiwegehahn (4) nach der Evakuierung und Überprüfung der Apparatur auf Dichtheit in Stellung C gedreht.

4 Kennzeichnung der Gasproben

Die Gasproben müssen vor dem Versand in das Labor richtig gekennzeichnet werden.

Die folgenden Angaben sind notwendig (sofern bekannt):

Transformator	Probe
– Betreiber	– Datum der Probennahme
– Anlage	– Ort der Probennahme
– Nummer des Transformators	– Name des Probennehmers
– Hersteller	– Grund für Analyse (Routine oder anderer)
– Typ allgemein (Leistungs- oder Industrietransformator, Messwandler)	– Transformator außer Betrieb, ohne Last oder mit Last
– Leistung in MVA	
– Betriebsspannung	
– Typ des Stufenschalters	
– Datum der Inbetriebsetzung	

Die folgenden, zusätzlichen Angaben sind wünschenswert:

- Umgebungstemperatur, Anzeige der MVA oder des Laststroms oder %-Last, Betriebszustand der Pumpen, Art der Kommunikation des Stufenschalters mit dem Hauptkessel, Ölkonservierungssystem (Ausdehner, Stickstoffpolster usw.) und jegliche Änderungen im Betriebszustand oder irgendwelche Wartungen, die seit der letzten Probennahme erfolgten.

5 Probennahme, Kennzeichnung und Transfer von Öl aus ölgefüllten Betriebsmitteln

5.1 Probennahme und Kennzeichnung von Öl

Zur Probennahmeausrüstung, Probennahmeverfahren und Kennzeichnung, die verwenden werden sollen, werden IEC 60475, 4.2 bis 4.4, herangezogen.

5.2 Transfer des Öls für die Gas-in-Öl-Analyse

Zum Transfer des Öls aus seinem Probengefäß in den Gasextraktionskolben nach Abschnitt 7 sollte das folgende Verfahren angewandt werden:

5.2.1 Transfer aus Ölspritzen

Eine Menge der Ölprobe aus der Spritze wird in den Extraktionskolben eingebracht, indem der Drei-Wege-Hahn der Spritze in Position B nach IEC 60475, Bild 5, gedreht wird.

5.2.2 Transfer aus Ampullen

Die Ampulle wird in der vertikalen Stellung festgemacht. Ein Drei-Wege-Plastikhahn wird zwischen dem unteren Plastikschauch der Ampulle und einem weiteren Plastikschauch, der zu einem Ölabbfallbehälter führt, angebracht. Eine Glasspritze wird an den Drei-Wege-Plastikhahn angebracht. Der obere Hahn und dann der untere Hahn der Ampulle werden geöffnet. Die Spritze wird mit Öl, folgend den Verfahren, die in IEC 60475, 4.2.2.2, angegeben sind, gefüllt. Eine Menge der Ölprobe aus der Spritze wird in den Gasextraktionskolben, wie oben in 5.2.1 genannt, überführt.

5.2.3 Transfer aus flexiblen Metallflaschen

Der Drehverschluss der Flasche wird geöffnet, eine lange Nadel wird zum Boden der Flasche eingeführt, eine Glasspritze mit einem Drei-Wege-Hahn wird an die Nadel angebracht und sanft (um Bildung von Gasblasen aufgrund von negativen Druck zu vermeiden) eine Ölprobe in die Spritze gezogen. Der Drei-Wege-Hahn wird von der Nadel entfernt und die Spritze gedreht um jegliche Gasblasen, die in das Öl eingebracht wurden, zu entfernen. Dann wird eine Menge der Ölprobe in der Spritze in die Gasextraktionskammer, wie im Abschnitt 5.2.1 oben genannt, eingebracht. Alternativ kann ein Stück Schlauch verwendet werden, um Öl direkt in den Gasextraktionskolben (Töpler oder Partialentgasung) unter Vakuum zu ziehen.

Die erste Probe, die aus der Flasche entnommen wird, sollte immer für die Gas-in-Öl-Analyse verwendet werden. Keine andere Probe sollte für die Gas-in-Öl-Analyse genommen werden, da signifikante Gasverluste in der Headspace-Flasche auftreten können.

5.2.4 Transfer aus Glas- und massiven Metallflaschen

Das Verfahren, das für flexible Metallflaschen nach 5.2.3 verwendet wird, ist geeignet für Glasflaschen.

6 Herstellung von Gas-in-Öl-Standards

Wie in Abschnitt 1 beschrieben, ist die bevorzugte Methode zur Sicherstellung der Leistungsfähigkeit des gesamten Systems aus Gasextraktion und Analyse die Analyse von Ölen, die Gase in bekannten Konzentrationen (Gas-in-Öl-Standards) enthalten.

Zwei Methoden zur Herstellung von Gas-in-Öl-Standards sind unten beschrieben: eine allgemeine und eine einfachere Methode. Die erste Methode hat den Vorteil, dass sie wesentlich größere Ölmengen liefert.

ANMERKUNG Falls Gas-in-Öl-Standards kommerziell verfügbar sind, dann können sie verwendet werden, vorausgesetzt, dass sie die Erfordernisse der Qualitätssicherung erfüllen.

6.1 Erste Methode: Herstellung eines großen Volumens eines Gas-in-Öl-Standards

6.1.1 Gerät

Eine geeignete Gerätekonstruktion (siehe Bilder 4a, 4b, 4c), bestehend aus:

- einem Magnetrührer (12);
- einem 5-l-Ölkolben (13) mit drei seitlichen Ansätzen, davon zwei ausgerüstet mit Hochvakuumhähnen (1) und (2) und einer mit einem Gummiseptum (16);
- einem 6-l-Reservoir (14), ausgerüstet mit einem Hochvakuumhahn (3), der mit einem 75-ml-Sprühkolben (15), der einen Hochvakuumhahn (4) enthält, verbunden ist;
- einem Quecksilber-Verdrängungssystem (17), bestehend aus zwei 500-ml-Quecksilber-Glaskolben, verbunden mit einem hochvakuum-, ölbeständigen, flexiblen Gummischlauch.

Das Gasinjektionssystem (Bilder 4e bis 4g) bestehend aus:

- einem Satz gasdichter Spritzen mit geeigneten Volumina (18);
- einem Standard-Dreiwegehahn aus Kunststoff (7), so modifiziert durch Einführen von Röhrchen aus nichtrostendem Stahl (ungefähr 0,4 mm Innen- und 1,5 mm Außendurchmesser) in die Hahnbohrungen, dass das Totvolumen minimiert ist, und verbunden mit einer Gasinjektionsnadel (10) (ungefähr 10 cm lang, 0,25 mm Außendurchmesser), die durch das Gummiseptum in den Ölkolben (16) eingeführt wird;
- Gasflaschen, die mit Druckminderer und einem Ventil (20) ausgerüstet sind;

ANMERKUNG Gasflaschen, die die einzelnen, zu injizierenden Gase enthalten, können verwendet werden. Es können aber auch fertige Gemische von diesen Gasen von einigen Gasherstellern bezogen werden.

- einem Stück eines ölbeständigen, flexiblen Schlauches für die Verbindung der Gasflaschen mit dem Dreiwegehahn (7), durch den eine Injektionsnadel (ungefähr 0,3 mm Innen- und 0,6 mm Außendurchmesser) gesteckt ist. Die letztgenannte dient als Ableitung zu einem Wasserblasenbildner (21), der zur Kontrolle des Nichtvorhandenseins einer Rückdiffusion dient.

ANMERKUNG Das Schlauchstück zur Verbindung der Gasflasche mit dem Dreiwegehahn wird nach jedem Gaswechsel erneuert.

Das Ölprobennahmesystem (Bilder 4h bis Bild 4k) besteht aus Glasspritzen (19) geeigneter Kapazität, ausgerüstet mit zwei Dreiwegehähnen (8) und (9) aus Kunststoff und einer Ölextraktionsnadel (11) (ungefähr 0,6 mm Innen- und 1,0 mm Außendurchmesser, 120 mm lang).

6.1.2 Durchführung

ANMERKUNG Alle Zahlen in Klammern beziehen sich auf Bilder 4a bis 4k. Die Stellungen A bis D der Drei-Wege-Hähne (7, 8 und 9) sind in Bild 4d dargestellt.

6.1.2.1 Entgasung des Öls

- a) Alle Glasgeräte werden vor dem Zusammenbau gründlich gereinigt.
- b) Das Gummiseptum und die flexiblen Verbindungen werden mit verdrehten Metalldrahtstücken gesichert.
- c) Falls notwendig wird ungefähr 1 l Quecksilber mit Pentan gereinigt und durch feingelochtes Filterpapier gefiltert.
- d) Das Ölreservoir (14), der Sprühkolben (15) und der Hahn (4) werden auf den 5-l-Ölkolben aufgesetzt. Das System wird mit der Vakuumpumpe (V) verbunden und der Sprühkolben (15) und der 5-l-Ölkolben (13) durch Öffnen der Hähne (2) und (4) evakuiert.

- e) Das Ölereservoir (14) wird mit Isolieröl auf Mineralölbasis, das die Forderung der IEC 60296 erfüllt, gefüllt und danach lässt man das Öl langsam durch den Hahn (3) in den 5-l-Ölkolben fließen, bis er voll ist. Dann wird der Hahn (2) geschlossen und das Ölereservoir (14) und der Sprühkolben (15) entfernt.

ANMERKUNG Wenn die Durchführung sorgfältig ausgeführt wird (Füllzeit etwa 4 h), dann ist das Öl im Kolben praktisch gasfrei.

- f) Der Ölkolben wird so gedreht, dass er in die Stellung, wie in Bild 4c dargestellt, gebracht wird. Ein nasses Tuch wird über ihn gelegt, um einen Temperaturanstieg zu verhindern, und das Quecksilber-Verdrängungssystem (17) wird an Hahn (1) angebracht. 750 ml Quecksilber werden in das System bei geschlossenem Hahn (6) eingefüllt.
- g) Das System wird an Vakuum (V) angelegt, der Hahn (5) geöffnet und die Bereiche zwischen den Hähnen (1) und (6) evakuiert. Der Hahn (6) wird geöffnet, damit das Quecksilber bis zu den Hähnen (1) und (5) steigen kann. Danach wird der Hahn (5) geschlossen. Der linke Kolben des Systems (siehe Bild 4c) wird so gehoben, dass der Quecksilberpegel oberhalb des Ölkolbens ist. Der Hahn (1) wird geöffnet. Das nasse Tuch wird entfernt und der Magnetrührer (12) eingeschaltet.

6.1.2.2 Herstellung der Gas-in-Öl-Standards

Siehe Bilder 4c bis 4g.

- a) Für die Gasinjektion wird der modifizierte Dreiwegehahn (7) in Stellung B an die Gasinjektionsnadel (10) angesetzt. Dann wird die Nadel durch das Gummiseptum (16) in das Öl gestoßen. Der Dreiwegehahn wird in Stellung D gedreht, damit die Nadel und der Hahn mit Öl gespült werden, danach wird er in Stellung B gedreht. Der Hahn (7) wird an die Fassung einer genau kalibrierten, gasdichten Spritze (18) mit geeignetem Volumen (Präzision innerhalb 1 %) und an den Verbindungsschlauch zur Gasflasche angebracht (siehe Bild 4e). Man lässt dann Gas in mäßigem Fluss durch die Fassung fließen, drückt den Spritzenkolben langsam mehrmals bis zur Fassung herunter, schließlich bis zu dem Volumen, das injiziert werden soll, und stellt dann sicher, dass eine ununterbrochene Blasenbildung in der Leckagenadel (21) zu beobachten ist.
- b) Der Hahn (7) wird in Injektionsstellung A gedreht, der Quecksilberpegel unterhalb der Nadelspitze abgesenkt und der Spritzenkolben gedrückt, um das Gasvolumen in das Öl zu injizieren. Der Hahn (7) wird in Stellung B gedreht und der linke Quecksilberkolben über den Ölkolben angehoben.
- c) Die gleichen Arbeitsschritte werden für jedes Gas, das gelöst werden soll, wiederholt. Danach werden die Gasnadel und der Hahn (7) entfernt.

Wenn alle Gase gelöst sind, wird der Magnetrührer abgeschaltet. Atmosphärendruck und Temperatur werden aufgezeichnet.

ANMERKUNG Anstelle die Gase einzeln zuzufügen ist es bequemer Standard-Gasgemische zu verwenden, vorzugsweise solche, die alle der in 8.1 genannten Gase in den Anteilen enthalten, die repräsentativ sind, wie sie in der Ölprobe gefunden werden.

6.1.2.3 Probennahme von Gas-in-Öl-Standards

Siehe Bilder 4h bis 4k.

- a) Um Ölproben aus dem 5-l-Ölkolben (13) zu entnehmen, werden die zwei Dreiwegehähne (8) und (9) nach Bild 4b, gedreht in Stellung B, an die Flüssigkeitsentnahmenadel (11) angebracht und die Nadel durch das Gummiseptum (16) gestoßen. Bei angehobenem Quecksilberpegel werden die Hähne (8) und (9) in die Entnahmestellung D gedreht, um sie mit Öl zu spülen (siehe Bild 4i).
- b) Eine Spritze (19) wird angebracht und beide Hähne (8) und (9) werden in Stellung A gedreht. Ein passendes Ölvolumen wird entnommen (siehe Bild 4j). Danach wird der Hahn (8) in Stellung C gedreht und Hahn (9) in Stellung B und die Spritze zusammen mit Hahn (8) entfernt (siehe Bild 4k).

Um mehr Öl zu entnehmen, muss zusätzliches Quecksilber dem Quecksilber-Verdrängungssystem zugefügt werden.

6.1.3 Berechnung

Die Konzentration jedes gelösten Gases „i“ wird wie folgt berechnet:

$$C_i = V_i / V \times 10^6$$

Dabei ist

C_i die Konzentration des Gases „i“, in $\mu\text{l/l}$;

V_i das Volumen des injizierten Gases „i“, korrigiert auf 20 °C und 101,3 kPa, in ml;

V das exakte Volumen des Öls im 5-l-Ölkolben, in ml.

6.2 Zweite Methode: Herstellung eines Gas-in-Öl-Standards in einer Spritze oder einem Probenfläschchen

Siehe Bilder 5a bis 5g.

6.2.1 Gerätschaft

Die Gerätschaft besteht aus:

- einem Satz gasdichter Spritzen mit geeignetem Volumen (2);
- einem Satz Glasspritzen mit geeignetem Volumen (1);
- einem Satz Gasinjektionsnadeln (4);
- Dreiwegehähne aus Kunststoff (3);
- Gasflaschen mit Druckminderer und Ventil (20).

ANMERKUNG Gasflaschen, die die einzelnen, zu injizierenden Gase enthalten, können verwendet werden. Es können aber auch fertige Gemische von diesen Gasen von einigen Gasherstellern bezogen werden.

6.2.2 Durchführung

- Argon wird eine Stunde lang durch 1 l Öl geleitet, und zwar unter bewegter Ölmenge. Diese Ölbewegung wird dadurch erreicht, dass man den Argonfluss entsprechend einstellt mit dem Ziel alle anderen gelösten Gase durch Spülen zu entfernen. Dieses Argon gesättigte Öl wird unter Vakuum bis zu 1 Pa über einen 8- μm -Filter in einen 2-l-Ölkolben entgast (restliche Mengen von 500 $\mu\text{l/l}$ Sauerstoff und 2000 $\mu\text{l/l}$ Stickstoff sind akzeptabel). Sobald das Öl komplett entgast ist, wird das Vakuum mit Argon auf 20 kPa angehoben.
- Eine 100-ml-Glasspritze, die 10 ml Glaskugeln enthält, wird ausgewogen. Die Spritze wird mit dem Boden des 2-l-Ölkolbens verbunden und zweimal mit 20 ml Öl gespült. Man vergewissere sich, dass Zylinder und Kolben komplett mit Öl benetzt sind. Die Spritze wird mit 90 ml entgastem Öl gefüllt.
- Eine gasdichte Spritze mit dem notwendigen Volumen und einer Nadel, die lang genug ist eine Gasmischung in den Zylinderteil der Spritze einzuführen (z. B. 115 mm lang), wird mit einer Gasflasche, die ein Standardgasgemisch enthält, verbunden. Sie wird 4 Mal mit dem Standardgasgemisch gespült. Die Spritze wird dann mit einem bekannten Volumen des Standardgases gefüllt. Die Nadel wird durch die Spitze der Ölspritze eingeführt und das Volumen des Standardgases in die Ölspritze überführt. Um das tatsächliche Ölvolume zu bestimmen, wird die Spritze erneut gewogen. Die Ölspritze wird in Aluminiumfolie eingewickelt, um Zersetzung durch Tageslicht zu vermeiden. Sie wird dann in einen 3-D-Laborschüttler eingespannt und eine Stunde geschüttelt, bis alle Gase gelöst sind.

ANMERKUNG 1 Jegliche andere Verfahren, die die Lösung der Gase im Öl unterstützen (z. B. Rühren mit einem Magnetrührer oder anderem), sind geeignet und können verwendet werden.

- Der Atmosphärendruck und die Temperatur werden aufgezeichnet, siehe dazu auch die Anmerkung in 6.1.2.2. Die Konzentration des gelösten Gases wird aus dem Ölvolume, dem injizierten Kalibriergasvolumen, Temperatur und Atmosphärendruck berechnet, und zwar nach 6.1.3. Die Mengen der injizierten Gase werden in μmol oder μl , umgerechnet auf Normalbedingungen (20 °C, 101,3 kPa), angegeben.

- e) Das Verfahren wird wiederholt, um mindestens 3 Gas-in-Öl-Standards zu bekommen (gilt nur für Headspace-Technik). Diese sollten Konzentrationen haben, die es erlauben eine Kalibrierkurve zu erstellen, die alle zu erwartenden Werte in den unbekannten Proben abdeckt.

ANMERKUNG 2 Falls eine vollständig gasgesättigte Mischung gewünscht wird, wird CO₂-freie Luft oder Stickstoff in die Spritze gezogen um mit den Gasen, die bereits injiziert sind, ein Gesamtvolumen von 8 % bis 10 % des Ölvolumens gemäß den gewählten Gasen zu ergeben (siehe Bild 5f).

Der Dreivegehahn (3) wird in Stellung A gedreht und die Spritze so lange geschüttelt, bis die Luft oder der Stickstoff gelöst ist. Das Kühlen der Spritze in einem Kühlschrank beschleunigt die Lösung des Gases im Öl.

ANMERKUNG 3 Ein Probenfläschchen kann anstelle einer Spritze verwendet werden. Das Probenfläschchen wird mit dem gleichen Volumen entgasen Öls gefüllt, das notwendig ist, wenn die normale Analyse durchgeführt wird. Das exakte Ölvolumen wird über das Gewicht bestimmt. In das Probenfläschchen werden bekannte Mengen eines Kalibriergasgemisches eingeführt, und zwar so, dass die Konzentrationen im Öl in der gleichen Größenordnung sind wie in der unbekannten, echten Probe.

7 Extraktion von Gasen aus Öl

7.1 Allgemeine Hinweise

Das Herauslösen der gelösten Gase aus dem Öl zu Analysezwecken kann entweder durch Vakuumextraktion, Stripping oder Headspace-Technik erfolgen.

Die mehrperiodische Vakuumextraktion (Töpler-Methode) ist in 7.2 beschrieben.

Die einperiodische Vakuumextraktion (partielle Entgasung) ist in 7.3 beschrieben.

Die Stripping-Methode ist in 7.4 beschrieben.

Die Headspace-Methode ist in 7.5 beschrieben.

7.2 Mehrperiodische Vakuumextraktion mittels Töpler-Pumpe

Bei dieser Methode wird ein Arbeitsverfahren angewendet, das anstrebt, so viel wie möglich von den im Öl gelösten Gasen herauszulösen. Normalerweise ist es möglich, von den leichter löslichen Gasen etwa 97 %, von den weniger löslichen Gasen noch höhere Anteile herauszulösen. Betrachtet man die Genauigkeit des gesamten Verfahrens, so ist dieser geringe Mangel kaum signifikant. In jedem Fall aber berücksichtigt die bevorzugte Methode zur Kalibrierung, nämlich die Verwendung von Gas-in-Öl-Standards, eine unvollständige Extraktion.

ANMERKUNG Für die Kalibrierung bei dieser Methode mit Gas-in-Öl-Standards kann die Methode, die in 6.1 zur Herstellung Argon-freier Standards beschrieben ist, verwendet werden, da die Berechnung durch die Menge an gelöstem Argon beeinflusst wird. Dies wird zwar extrahiert, aber nicht durch den Gaschromatographen detektiert.

7.2.1 Töpler-Pumpe-Extraktionsapparatur

Ein Beispiel für ein geeignetes Design ist in Bild 6a dargestellt. Dabei ist anzumerken, dass Bild 6b empfohlene Volumina enthält. Bei diesem Design wird das Öl, das gelöstes Gas enthält, durch ein Septum (9) injiziert. Alternativ dazu kann, nachdem das ganze System zuvor evakuiert worden war, das Öl aus einer Ölprobenflasche über einen Schlauch abgezogen werden, der zuvor mit Öl gefüllt und an das Ventil (V8) angeschlossen worden ist (siehe Bild 6c).

Die Töpler-Pumpe-Extraktionsapparatur muss:

- a) in der Lage sein, die Flüssigkeit einem Vakuum geringer als 10 Pa auszusetzen;
- b) vakuumdicht sein. Die Vakuumdichtheit des ganzen Systems kann überprüft werden, indem man das Extraktionsverfahren ohne Ölzufuhr ausführt und zwar wie folgt: Es werden die Schritte b), c) und d) nach 7.2.2 durchgeführt, Schritt e) wird ausgelassen. Es folgen Schritte f), g) und h) so, als ob Öl anwesend wäre. Nach der Kompression des Gases auf Atmosphärendruck gemäß Schritt h) sollte die Gasmenge weniger als 0,1 ml betragen;
- c) eine Messung des extrahierten Gases auf 0,05 ml oder besser bei Normaltemperatur und -druck erlauben.

Zusätzlich:

- d) alle Schläuche, die den Entgasungskolben (3) mit dem Gassammelkolben (2) (in Bild 6a) verbinden, müssen einen Innendurchmesser von wenigstens 5 mm aufweisen und so kurz wie möglich sein;
- e) das verwendete Vakuum-Messgerät darf kein Gerät sein, das mit hoher Temperatur oder ionisierender Strahlung arbeitet (Thermoelement, Ionisations- oder Pennding-Vakuum-Messgerät), da diese Geräte durch Cracken der im System vorhandenen Öldämpfe Gase der zu bestimmenden Art erzeugen können. Ein Pirani-Messgerät ist auch nicht geeignet, da es mit den extrahierten Gasen reagieren kann. Ein Sensor, basierend auf der Änderung der Kapazität von zwei Kammern, ist geeignet. Es wird empfohlen zwei Sensoren zu verwenden: einen in der Vakuumkammer, einen zum Messen des Gasvolumens bei Atmosphärendruck.

Weitere Anforderungen sind in 7.3, das die Methode der Partialentgasung beschreibt, angegeben.

Da das detaillierte Design dieser Apparatur nicht standardisiert ist, ist es notwendig, eine Durchführungsweise festzulegen, die eine ausreichende Extraktion aller Komponenten des gelösten Gases sicherstellt. Die wichtigsten Parameter, die festgelegt werden müssen, sind die Anzahl der Entgasungsperioden (Hübe) der zu verwendenden Töpler-Pumpe und die Zeitdauer einer Entgasungsperiode. Dieser Arbeitsablauf wird vorzugsweise durch Entgasung eines Gas-in-Öl-Standard wie folgt festgelegt:

Das in 7.2.2 detailliert beschriebene Extraktionsverfahren wird angewendet, aber anstatt eine unbekannte Ölprobe zu entgasen, wird ein Gas-in-Öl-Standard mit dem üblicherweise verwendeten Volumen entgast, der alle Gase, die in 8.1 aufgelistet sind, enthält.

Mehrere Standards werden aufeinander folgend entgast, bis aufgrund der Hubzahl der Töpler-Pumpe und der Entgasungszeit je Hub gesichert ist, dass die Fläche oder Höhe eines Peaks in dem Chromatogramm der extrahierten Gase im Bereich von 95 % derjenigen Fläche oder Höhe der entsprechenden Peaks auf dem Chromatogramm der gleichen Gasmenge eines Standardgasgemisches liegen, die direkt in den Gaschromatographen injiziert wurde (siehe 8.6).

Häufig wird die Entgasungszeit je Hub mit 1 min bis 3 min für Mineralöle angesetzt, dabei gilt, dass je kürzer diese Zeit ist, umso mehr Entgasungsperioden gewöhnlich erforderlich sind. Ähnliche Entgasungszeiten können für Nicht-Mineralöle von ähnlicher Viskosität und längere für höher viskose Öle (z. B. 5 min bis 10 min für Silikonöle) verwendet werden.

Die oben beschriebene Durchführungsweise dient dazu, eine Arbeitsroutine festzulegen, die so lange angewendet wird, bis irgendwelche wesentlichen Veränderungen an der Apparatur vorgenommen werden. Sie wird auch auf andere Geräte der gleichen Ausführung angewandt. Es wird empfohlen, dass die Gesamt-Kalibrierung des gesamten Systems (Entgasungsgerät und Chromatograph) periodisch (z. B. alle sechs Monate) unter Verwendung von Gas-in-Öl-Standards überprüft wird um Korrekturfaktoren zu bekommen, die man auf die Flächen oder Höhen der Chromatogramm-Peaks anwenden kann.

7.2.2 Durchführung der Extraktion

Die im Folgenden beschriebene Durchführung der Extraktion ist ein typisches Verfahren, wenn eine Probe in einer Spritze vorhanden ist. Es wird unter Bezug auf die in Bild 6a und 6b dargestellten Apparatur beschrieben, wobei die in Klammern gesetzten Zahlen sich auf diese Abbildungen beziehen. Bei Apparaturen mit anderem Design können Änderungen in der Durchführung erforderlich sein.

- a) Die Spritze (5), die die Ölprobe enthält, wird gewogen und an den Entgasungskolben (3) angeschlossen. Wird eine Flasche als Probenbehälter (Bild 6c) verwendet, dann wird die Masse des entgasten Öls durch Wiegen des Entgasungskolbens vor und nach dem Einbringen des Öls bestimmt.
- b) Ventile V1, V2, V4, V6, V7 und V9 werden geöffnet. Ventile V3, V5 und V8 werden geschlossen. Das Ventil V13 ist ein Dreiwegemembranventil, das in dieser Stellung stromlos ist und die Vakuumpumpe VP1 mit dem System verbindet.
- c) Vakuumpumpen VP1 und VP2 sowie der Magnetrührer (8) werden eingeschaltet.
- d) Wenn der Druck auf 10 Pa gefallen ist, werden Ventile V2, V6 und V7 geschlossen.
- e) Ventil V8 wird geöffnet und eine ausreichende Ölprobenmenge durch das Septum (9) in den Entgasungskolben (3) injiziert. Dies ist der Beginn des Entgasungsteils des Töpler-Pumpen-Zyklus.

ANMERKUNG 1 Eine Gasblase in der Spritze deutet darauf hin, dass der Spritzenkolben festgesessen war, und zeigt an, dass eine erneute Probe wünschenswert ist. Ist dies nicht möglich, dann ist sicherzustellen, dass die Blase zusammen mit dem gesamten Öl eingeführt wird oder dass sie durch Schütteln der Spritze im Öl wieder aufgelöst wird.

ANMERKUNG 2 Das minimale Ölvolumen, das verwendet wird, ist das Volumen, das notwendig ist genügend Gasvolumen zur Injektion im Gaschromatographen zu produzieren. Wenn es möglich ist, dann sollten größere Ölvolumina verwendet werden, um die Genauigkeit der Analyse zu erhöhen. Für Öl aus Werksprüfungen kann eine Abänderung notwendig werden, siehe hierzu Anmerkung 3 des unten genannten Schrittes j).

- f) Nach Festlegung der Entgasungszeit (z. B. 1 min bis 3 min) wird der erste Töpler-Pumpen-Zyklus durch Schalten des Ventils V13 fortgesetzt, und zwar so, dass Niederdruck-Druckluft über dem Quecksilber Zutritt und dieses bis zum Kontaktniveau (a) anhebt, wobei das Gas aus dem Sammelkolben in die Bürette gedrückt wird. Die Umschaltung des Ventils V13 bewirkt, dass die Vakuumpumpe an den Quecksilberbehälter (1) angelegt wird, dass das Quecksilber zurückfließt (das Gas wird durch das Rückschlagventil V10 in der Bürette zurückgehalten) und dass weiteres Gas aus dem Öl extrahiert werden kann. Die Umschaltkontakte ermöglichen es, diesen Zyklus zu automatisieren. Induktive Niveauschalter können an deren Stelle verwendet werden.

Ein elektrischer Zähler für die Zählung der Zyklenzahl und für den Stopp der Durchführung nach Erreichen der erforderlichen Periodenzahl ist hilfreich. Er ist als Standard bei den Apparaturen eingeführt. Alternativ hierzu kann auch die Apparatur automatisch über eine Standardzeit laufen (z. B. 10 min bei einer Zykluszeit von 1 min).

Die Anzahl der Hübe sollte so gewählt sein, dass das Vakuum am Ende der Extraktion den Anfangswert vor der Extraktion erreicht. Die Anzahl der notwendigen Hübe hängt vom Verhältnis Gesamtvolumen der Apparatur zum Volumen der Pumpe ab. Es stellte sich heraus, dass typischerweise 4 bis 20 Hübe in Abhängigkeit des verwendeten Gerätes geeignet sind, 97 % Extraktion der leichter löslichen Gase zu erreichen.

- g) Die automatische Zyklenskontrolle (sofern verwendet) wird abgeschaltet und das Ventil V13 wird so geschaltet, dass Luft Zutreten kann. Man lässt das Quecksilber so in die Bürette fließen, dass es oberhalb des Niveaus des Ventils V5 ansteigt. Das Ventil V4 wird geschlossen.
- h) Das Ventil V6 wird geöffnet und das Quecksilberausgleichsgefäß (7) wird so eingestellt, dass die beiden Quecksilberspiegel auf gleichem Niveau sind. Das Gesamtvolumen des in der Bürette gesammelten Gases wird abgelesen. Umgebungstemperatur und -druck werden notiert.
- i) Die Ölspritze wird entfernt und erneut gewogen, um die Masse des entgasten Öls zu erhalten. Die Dichte des Öls wird bei Umgebungstemperatur bestimmt.
- j) Ventil V1 wird geschlossen, Ventil V2 geöffnet, damit das extrahierte Gas in die Dosierschleife kann. Erneut wird das Quecksilberausgleichsgefäß so eingestellt, dass die beiden Quecksilberspiegel auf dem neuen Niveau liegen, und dann wird das Ventil V2 geschlossen.

ANMERKUNG 3 Eine andere, häufig verwendete Anordnung hat am oberen Bürettenende anstelle des Ventils V2 ein Septum und die Überführung einer aliquoten Gasmenge in den Gaschromatographen geschieht mittels einer gasdichten Präzisionspritze. In diesem Fall ist es üblich, nach jeder Extraktion ein neues Septum einzusetzen.

ANMERKUNG 4 Erhält man bei der Entgasung der ersten Ölprobe eine unzureichende Gasmenge, so kann der Entgasungskolben abgenommen und entleert werden und das Verfahren mit einer neuen Ölprobe wiederholt werden. Die erste Menge des extrahierten Gases wird in der Bürette durch Zulassen des Ventils V4 zurückgehalten, bis der Rest des Systems erneut evakuiert ist (Schritt d) oben).

Alternativ kann hierzu in Fällen, bei denen geringe Gaskonzentrationen erwartet werden, ein größerer Entgasungskolben bis zu 2 Liter bei einem Probenvolumen bis zu 500 ml verwendet werden. Das Öl muss langsam eingeführt werden um die Gasextraktion zu erleichtern.

- k) Der aus der Ölprobe extrahierte Gesamtgasgehalt C_T in $\mu\text{l/l}$ bei 20 °C und 101,3 kPa wird aus folgender Gleichung berechnet:

$$C_T = (P/101,3) \times (293/273 + t) \times (Vd/m) \times 10^6$$

Dabei ist

P der Umgebungsluftdruck in kPa;

t die Umgebungstemperatur in °C;

V das Gesamtvolumen des extrahierten Gases bei Umgebungstemperatur und -druck in ml;

d die Dichte des Öls, korrigiert auf 20 °C, in g/ml;

m die Masse des entgasten Öls in g.

- l) Die Analyse wird gemäß Abschnitt 8 ausgeführt.

ANMERKUNG 5 Da das Gas nicht vollständig aus dem Öl extrahiert ist, kann ein Spülschritt nach einem Lauf mit hohen Konzentrationen erforderlich sein (z. B. nach Analyse einer Ölprobe aus dem Lastschalter). Der Extraktor kann mit Öl, das Gase in nicht-nachweisbaren Mengen, außer denjenigen, die in der Luft enthalten sind, enthält, gespült werden.

7.3 Vakuumextraktion durch Methode der Partialentgasung

Bei dieser Methode wird die Extraktion so durchgeführt, dass man die Probe nur einmal einem Vakuum aussetzt (zwischen 3 min für Mineralöle und 10 min für höher viskose Silikonöle). Die Wirksamkeit der Extraktion hängt von der Gaslöslichkeit der einzelnen Gaskomponenten ab. Eine Korrektur dieser unvollständigen Gasextraktion kann durch Berechnung unter Verwendung der Ostwald'schen Löslichkeitskoeffizienten der Gase im Transformatorenöl, entweder mineralisch oder nicht-mineralisch, erreicht werden (siehe Anhang B).

7.3.1 Partialentgasungsapparatur

Für diese Methode ist die in den Bildern 6a und 6b dargestellte Apparatur ebenfalls geeignet, jedoch mit folgenden Änderungen:

- Die für die Töpler-Pumpen-Anordnung verwendeten automatischen Kontrollvorrichtungen (Ventile V10, V11 und elektrische Kontakte a, b und c) sind nicht erforderlich. Anstelle der Versorgung mittels Niederdruck-Druckluft kann eine einfache Handpumpe (Gummiball) eingesetzt werden.
- Das gesamte Ausdehnungsvolumen (Entgasungskolben (3) einschließlich Sammelkolben (2) und Verbindungsschlauch, abzüglich des Ölvolumens) sollte wenigstens das 20-fache des Ölvolumens betragen. Bei der in Bild 6b dargestellten Apparatur sind für ein Ölvolumen von 25 ml bis 30 ml ein Sammelkolben von 500 ml und ein Entgasungskolben von 150 ml geeignet.
- Das Volumen des Quecksilberbehälters sollte nicht wesentlich größer sein als das des Sammelkolbens. In der in Bild 6b dargestellten Apparatur ist ein Behältervolumen von etwa 600 ml bis 700 ml empfehlenswert. Der Behälter sollte so mit Quecksilber gefüllt sein, dass ein Luftraum von nicht mehr als 100 ml bis 150 ml übrig bleibt.

- d) Es sollte am Verbindungsrohr des Quecksilberbehälters eine Markierung (Markierung d in den Bildern 6a und 6b) angebracht werden, und zwar so, dass das Quecksilber bei Anwendung der Apparatur für die Partialentgasung auf diese Markierung eingestellt werden kann und damit das Ausdehnungsvolumen genau definiert ist.
- e) Die Apparatur muss leckfrei und evakuierbar bis 0,1 Pa sein. Die Bürette, typisches Volumen 3,5 ml, muss eine kalibrierte Graduierung von 0,01 ml aufweisen und Verbindungsschlauch sowie Vakuum-Messgerät müssen 7.2.1, d) und f), entsprechen.
- f) Alternativ zu Spritze, Nadel und Septum kann ein flexibler PTFE-Schlauch, verbunden mit dem Ventil, zum Einführen der Ölproben verwendet werden.

7.3.2 Durchführung der Extraktion

- a) Die Spritze (5), die die Ölprobe enthält, wird gewogen und mit dem Entgasungskolben (3) verbunden.
- b) Schritte b) bis e) von 7.2.2 werden ausgeführt, auf 0,1 Pa evakuiert.
- c) Das Entgasen wird 5 min bis 10 min in Abhängigkeit von der Ölviskosität unter kräftigem Rühren fortgesetzt. Dann wird Ventil V9 geschlossen.
- d) Schritte g) und h) von 7.2.2 werden ausgeführt.
- e) Das extrahierte Gesamtgasvolumen wird berechnet, indem man das in der Bürette gesammelte Gasvolumen durch den Volumenquotienten V_c/V_t dividiert.

Dabei ist

V_c (Sammelvolumen) das Volumen der Bürette und des Sammelkolbens (2), und zwar von Markierung „d“ bis zu den Ventilen V9, V6, V5 und V2;

V_t (Gesamtausdehnungsvolumen) das Volumen V_c und das Volumen des Entgasungskolbens (3) und der Verbindungen zu V9, V8 und V7, abzüglich des Ölvolumens.

- f) Die Ölspritze wird entfernt und erneut gewogen, um die Masse des entgasten Öls zu erhalten. Die Dichte des Öls wird bei Umgebungstemperatur bestimmt.
- g) Das berechnete Gesamtgasvolumen aus dem extrahierten Gas wird auf 20 °C und 101,3 kPa, wie in Schritt k) von 7.2.2 beschrieben, korrigiert.
- h) Eine aliquote Menge des extrahierten Gases wird in den Gaschromatographen, wie in Schritt j) von 7.2.2 beschrieben, injiziert.
- i) Die Analyse wird gemäß Abschnitt 8 ausgeführt.
- j) Die tatsächliche Konzentration jeder, ursprünglich in der Ölprobe vorhandenen Gaskomponente wird berechnet, indem man die chromatographisch gemessene Konzentration durch ihre Extraktionseffizienz E_i (siehe Anhang B) dividiert.

ANMERKUNG Da das Gas nicht vollständig aus dem Öl extrahiert ist, kann ein Spülschritt erforderlich werden, wenn ein Lauf mit hoher Konzentration erfolgt ist (z. B. nach Analyse einer Ölprobe aus einem Stufenschalter). Der Extraktor kann mit Öl gespült werden, das keine nachweisbaren Mengen an Gasen enthält mit Ausnahme von denjenigen, die in der Luft sind.

7.4 Stripping-Extraktionsmethode

Die Extraktion der gelösten Gase wird durch das Trägergas selbst durchgeführt, indem es durch ein kleines Ölvolumen blubbert. Üblicherweise wird ein Ölvolumen zwischen 0,25 ml und 5 ml verwendet.

Die für die Extraktion größerer Volumina erforderliche Zeit würde nicht-akzeptable Gaschromatogramme liefern, es sei denn, es würden Kühlfallen verwendet werden oder es wird nur Wasserstoff analysiert.

7.4.1 Stripping-Apparatur

Verschiedene Designs von Strippern werden verwendet. Bild 7 zeigt Stripper aus Borsilikatglas. Das Öl wird aus einer Spritze durch ein Gummiseptum injiziert. Das Septum kann mehrmals verwendet werden (drei- bis zehnmal, abhängig von der Größe der Nadeln), bis Undichtigkeiten auftreten.

Der Aufbau einer Stripping-Apparatur, hergestellt aus Edelstahl, ist in Bild 8 dargestellt. Eine Nadel mit Hahn und austauschbarer Spritzenverbindung ist fest mit dem Boden des Strippers verbunden und eine Spritze, die das Öl enthält, ist an die feste Nadel angeschlossen. Das Öl wird durch Bewegung eines pneumatischen Stellantriebs am Spritzenkolben injiziert.

Das injizierte Ölvolumen muss mit einer Genauigkeit besser als 1,0 % gemessen werden. Es hat sich herausgestellt, dass Injektionen mit einer Präzisionspritze diese Anforderungen erfüllen, aber die Differenzmessung Masse der Spritze vor und nach der Injektion wird bevorzugt, wenn bessere Genauigkeit gefordert wird.

7.4.2 Grundzüge der Durchführung

- Der Stripper wird wie in Bild 9a dargestellt anstelle der Dosierschleife, unter vorzugsweiser Verwendung von Druckfittings, an das Gasdosierventil des Gaschromatographen angeschlossen. Ein Vakuummgummischlauch kann alternativ für die Verbindung verwendet werden. Dann wird überprüft, dass der Überdruck des Trägergases keine Undichtheiten hervorruft. Falls dies der Fall ist, dann wird der Überdruck reduziert.
- Der Stripper wird auf einer kontrollierten Temperatur zwischen 20 °C und 80 °C gehalten. Tatsächlich reduzieren erhöhte Temperaturen die Ölviskosität und erleichtern somit das Stripping des Gases.
- Man lässt das Trägergas durch den Stripper fließen.
- Vor der Injektion des Öls wird überprüft, ob der Betriebszustand des Gerätes zufrieden stellend ist und insbesondere ob die Null-Linie des Schreibers stabil ist.
- Das zu analysierende Öl wird in den Stripper injiziert. Das Ölvolumen, das injiziert wird, hängt vom verwendeten Strippertyp und vom erwarteten Gasgehalt ab. Während dieses Vorganges muss der Trägergasfluss aufrechterhalten werden.
- Nachdem die Analyse beendet worden ist, kann das injizierte Öl bei einigen Stripper-Designs mittels eines Rückspülschrittes in den Ölabbfallbehälter geleitet werden, ohne den Stripper abbauen zu müssen. Falls der Stripper zu Reinigungszwecken abgebaut wird, sollte der Gasauslassschlauch zuerst abgetrennt werden, um die Möglichkeit zu verhindern, dass die Ölprobe in das Gassammelventil fließt. Die Analyse wird gemäß Abschnitt 8 ausgeführt.

7.5 Headspace-Methode

7.5.1 Prinzip der Methode

Bei dieser Methode wird ein Ölvolumen V_L in ein Probenfläschchen aus Glas eingefüllt und steht dann in Kontakt mit einer Gasphase („Headspace“) des Volumens V_G . Teile der im Öl gelösten Gase (H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CO und CO_2) gehen unter Gleichgewichtsbedingungen von Temperatur, Druck und Schütteln in das Headspace über. Das Headspace wird in eine Injektionsschleife oder je nach Art der verwendeten Apparatur direkt in die Trennsäule des Gaschromatographen überführt. Es werden Kalibrierkurven verwendet, um die Konzentrationen der einzelnen Gase in dem Headspace festzulegen. Die Konzentrationen der Gase im Öl werden dann durch Verwendung des Gesetzes von Henry berechnet und die Verteilungskoeffizienten des Öls experimentell bestimmt oder über direkte Kalibrierung mit Gas-in-Öl-Standards ermittelt. Eine schematische Darstellung dieser Methode ist in Bild 10 gezeigt.

WARNHINWEIS – Diese Methode liefert nur dann reproduzierbare Ergebnisse, wenn alle Ausführungs- und Kalibrierparameter genauestens kontrolliert werden. Anderenfalls können erhebliche Fehler auftreten. Die folgenden Parameter sind von besonderer Bedeutung: Gesamtvolumen der Probenfläschchen, Ölvolumen, Dichtheit des Septums, Temperatur, Verdünnung mit Argon und tatsächlicher Druck in den Probenfläschchen nach jedem Schritt der Ausführung. Die gleichen genauen Parameter müssen immer verwendet werden, und zwar für Vor-Ort-Proben, Gasstandards und Ölstandards. Es wird empfohlen, die Durchführungs- und Qualitätskontrolle durch hochqualifiziertes Personal durchführen zu lassen.

7.5.2 Symbole und Abkürzungen

- V Gesamtvolumen des Probenfläschchens;
 V_G Volumen der Gasphase im Probenfläschchen;

E DIN IEC 60567 (VDE 0370-9):2010-04

- V_L Volumen der Ölphase im Probenfläschchen;
- C_G Konzentration des Gases (i) in der Gasphase des Probenfläschchens, durch GC (Gaschromatographie) erhalten;
- C_L^{0*} Konzentration des Gases (i) in der Ölprobe, direkt aus C_G durch Verwendung von Kalibrierkurven mittels Gas-in-Öl-Standards erhalten;
- P, t Atmosphärendruck und Temperatur zum Zeitpunkt der Analyse der Ölprobe (P in kPa; t in °C);
- P_s, t_s Atmosphärendruck und Temperatur zum Zeitpunkt der Analyse der Gas-in-Öl-Standards oder Gasstandards (P_s in kPa; t_s in °C);
- K Verteilungskoeffizient des Gases (i), für die Berechnung von C_L^{0*} werden Gasstandards verwendet;
- C_L^{0*} Konzentration des Gases (i) in der Ölprobe.

7.5.3 Headspace-Extraktionsapparatur

Ein Beispiel für ein geeignetes Design enthält die folgenden Komponenten.

7.5.3.1 Headspace-Probensammler

Dieser Probensammler ist mit einer Transferleitung ausgestattet, die direkt oder über ein T-Stück mit der ersten Trennsäule des Chromatographen verbunden ist. Probensammler, ausgestattet mit Spritzeninjektion, wurden nicht bewertet.

ANMERKUNG Die Größe der Probenschleifen muss an die Trennsäulentypen angepasst sein, um Peakverbreiterung zu vermeiden. Falls Probenschleifen mit einem Volumen größer als 1 ml verwendet werden, muss sichergestellt sein, dass der Überdruck groß genug ist, um passend die Probenschleife zu spülen und mit Atmosphärendruck vor dem Injektionsschritt zu füllen (dies hängt vom Volumen der Schleife zwischen Probenfläschchen und dem Ventil in einigen Systemen ab).

Eine zweite Probenschleife zur Injektion von Gasstandardmischungen direkt in den Gaschromatographen kann notwendig sein, um die Responsefaktoren der GC-Detektoren täglich mit Kalibriergas zu prüfen und um Analysen von Buchholz-Relais-Gasen durchzuführen. Diese Arbeitsvorgänge sind auch möglich, wenn man Headspace-Probensammler verwendet, nachdem die Kalibriergasmischung oder die Buchholz-Relais-Gasprobe in die vorgespülten Probenfläschchen überführt wurde.

7.5.3.2 Headspace-Probenfläschchen aus Glas

Es werden Headspace-Probenfläschchen, die für die Verwendung mit dem Gerät geeignet sind, eingesetzt. Das tatsächliche Volumen käuflicher Probenfläschchen kann vom nominellen Volumen abweichen.

ANMERKUNG 20-ml-Probenfläschchen zeigen gute Eigenschaften. Ihr tatsächliches Volumen ist besser als 22,3 ml.

Das Gesamtvolumen V des Probenfläschchens hat einen großen Einfluss auf das Verhältnis V_G/V_L und auf die Endergebnisse. Da maßgebliche Variationen des Volumens zwischen verschiedenen Chargen der Probenfläschchen und zwischen verschiedenen Probenfläschchen der gleichen Charge auftreten können, muss der Mittelwert für jede Charge von Probenfläschchen, die das Labor bezieht, ermittelt werden, wenn sie unterschiedliche Chargennummern haben. Dies kann durch Messung der Masse von reinem Wasser geschehen, welches in ein Probenfläschchen nach dem Verfahren wie es unten in 7.5.3.2.1 beschrieben ist, eingefüllt werden kann.

10 bis 20 Probenfläschchen aus derselben Charge und 100 ml destilliertes Wasser werden eine Stunde lang bei Raumtemperatur konditioniert und die Temperatur wird aufgezeichnet.

7.5.3.2.1 Kalibrierverfahren für die Headspace-Probenfläschchen aus Glas

Das Gewicht der leeren Probenfläschchen wird möglichst genau auf 0,01 g bestimmt. Die Probenfläschchen werden mit destilliertem Wasser, wie in Bild 11 dargestellt, gefüllt und erneut möglichst genau auf 0,01 g gewogen. Das Volumen eines jeden Probenfläschchens wird mittels folgender Gleichung berechnet:

$$V = (W - W_0) / D$$

Dabei ist

V das Gesamtvolumen des Probenfläschchens in ml;

W_0 das Gewicht des leeren Probenfläschchens in g;

W das Gewicht des mit Wasser gefüllten Probenfläschchens in g;

D die Dichte des Wassers bei Messtemperatur in g/ml.

Der Mittelwert für das Volumen und die relative Standardabweichung s % werden für die geprüften Probenfläschchen berechnet. Falls der Wert von s % höher als 1 % ist, wird die geprüfte Charge der Probenfläschchen verworfen und eine neue Charge von Probenfläschchen muss getestet werden.

7.5.3.3 Gummiseptum

Die Arten der verwendeten Septa dürfen keine Kontamination der Probenfläschchen während der Analyse hervorrufen und dürfen nach Durchstoßen mit den Nadeln keine Undichtheiten zeigen. Dies gilt besonders bei Nadeln mit großem Durchmesser nach 7.5.4.1.2.

Die Eignung der Septa wird durch Analyse an leeren Probenfläschchen geprüft, die nur Argon bei Atmosphärendruck enthalten und die genauso oft durchstoßen wurden wie die Probenfläschchen, die die Ölproben oder Gasstandards enthalten, und danach lässt man sie 24 h bei Raumtemperatur stehen. Es dürfen nur sehr geringe Mengen an Sauerstoff und Stickstoff gefunden werden (nicht mehr als 150 µl/l O_2 und 350 µl/l N_2).

Eine weitere Methode zum Prüfen der Septa ist, ein geschlossenes Probenfläschchen mit durchstoßenem Septum in ein auf 90 °C geheiztes Wasserbad zu tauchen und auf Blasen zu prüfen. Dieser Test ist auch geeignet zur Prüfung der Verschlussmethode der Probenfläschchen.

Die Porosität des Septum kann auch dadurch geprüft werden, indem eine Anzahl von gecrimpten Probenfläschchen (mindestens 10) mit einer Gasmischung, die ungefähr 100 µl/l Wasserstoff enthält, mittels Methoden nach Abschnitt 7.5.4.1, gefüllt werden. Es wird die Methode nach 7.5.5.2 angewandt und doppelte Anzahl von Probenfläschchen auf Wasserstoff-Gehalt in Intervalle über einen Zeitraum von ungefähr 1 Woche analysiert. Die ersten Analysen werden sobald wie möglich nach Befüllung der Probenfläschchen gemacht. Das Septum und die Versiegelung sind akzeptierbar, wenn die Abnahmraten der Wasserstoffkonzentration weniger ist als pro Tag.

ANMERKUNG 1 Nur PTFE-beschichtete Septa sollten verwendet werden, bei Chlorbuten-Gummi vorzugsweise der Hochtemperatur-Typ (PTFE = Polytetrafluorethylen = Teflon[®]). Bei weißen und roten Gummi-Septa hat es sich herausgestellt, dass sie undicht werden, und diese sollten daher vermieden werden. Blaue haben sich als tauglich herausgestellt. Auf jeden Fall müssen neue Typen von Septa vor Gebrauch geprüft werden. Die Qualität des Verschlussgerätes (Verschließkopf und perforierte Aluminiumcaps) und Qualifikation des Ausführenden sind als kritisch berichtet worden.

ANMERKUNG 2 Wenn die Zuverlässigkeit der Septa nicht mit Sicherheit bewertet werden kann, wird empfohlen das Unterverfahren nach 7.5.4.1.1 (Vorbereitung der Probenfläschchen in einem inerten Behältnis) zu verwenden.

7.5.3.4 Ölspritzen

Passende Ölvolumina, so genau wie möglich abgemessen, werden in die Probenfläschchen eingefüllt, und zwar so, dass das Verhältnis V_G/V_L das gleiche ist für alle Vor-Ort-Proben und für die Gas-in-Öl-Standards, die analysiert werden. Volumina von 10 ml bis 15 ml haben sich als brauchbar herausgestellt, aber geringere oder größere Ölvolumina, in Abhängigkeit vom Gasgehalt in der Ölprobe, können verwendet werden.

E DIN IEC 60567 (VDE 0370-9):2010-04

Glasspritzen von 20 ml, 30 ml oder 50 ml können verwendet werden. Neue Chargen von Spritzen müssen nach folgendem Verfahren kalibriert werden.

Eine Spritze wird mit 20 ml eines Öls mit bekannter Dichte gefüllt. Die Spritze wird möglichst genau auf 0,01 g ausgewogen. 15 ml des Öls werden aus der Spritze entfernt und die Spritze wird erneut gewogen. Die beiden Gewichte werden voneinander subtrahiert, um das Gewicht des entfernten Öls zu bekommen. Das Volumen des Öls wird berechnet, indem man das Gewicht des Öls durch die Dichte des Öls dividiert. Dieser Test wird an 20 Spritzen einer jeden neuen Charge ausgeführt. Die Standardabweichung (s) und s % für 20 Spritzen werden berechnet. Falls s % größer als 1,3 % ist, dann wird die geprüfte Spritzencharge verworfen und eine neue Spritzencharge muss getestet werden.

Glasspritzen dienen nicht für präzise volumetrische Arbeiten. Die Indexmarke auf dem Kolben ist ungefähr $\frac{1}{2}$ ml breit, so dass deutliche Variationen dem Operateur zugestanden werden. Daher muss die genaue Ölmenge, die in ein Probenfläschchen eingefüllt wird, durch Messen des Gewichtes des Probenfläschchens oder der Spritze vor und nach dem Einfüllen des Öls erfolgen (siehe 7.5.4.1).

Zwei verschiedene Typen von Nadeln (A und B) werden benötigt. Typ A, Innendurchmesser 0,84 mm (Gauge 18) (zur Überführung des Öls) und Typ B, Innendurchmesser 0,25 mm (Gauge 26) (zur Überführung von Gasen und Druckausgleich) haben sich als tauglich herausgestellt. Die Nadelgröße muss an den Typ des Septums angepasst sein um sicherzustellen, dass sie keine Undichtheiten verursacht (siehe 7.5.3.3).

Für das Verfahren 7.5.4.1.2 ist eine maximale Größe von 0,84 mm Innendurchmesser und 1,27 mm Außendurchmesser (Gauge 18) zu empfehlen, um Undichtheiten durch die Septa zu vermeiden.

Für das Verfahren 7.5.4.1.1 können größere Nadeln verwendet werden, da sie nicht zum Durchstechen von Septa verwendet werden, und größere Nadeln erleichtern das Einführen von Öl.

7.5.3.5 Inerte Behältnisse

Ein inertes Behältnis (entweder eine Glove Box, ein Glove Bag oder ein „Drehteller“) ist für Verfahren 7.5.4.1.1 notwendig.

7.5.3.5.1 Glove Box

Die Glove Box und ihre verschlossene Kammer muss mindestens 5 Mal mit ihrem Volumen mit Argon (typischerweise mit 400 ml/min) gespült werden. Alternativ dazu kann ein Kunststoff-Glove-Bag, der mit allen notwendigen Geräten (Spritzen, Probenfläschchen u. a.) befüllt ist und dann mit Argon gespült wird, verwendet werden.

7.5.3.5.2 Drehteller

Der „Drehteller“ ist in Bild 12 beschrieben: Ein Karussell, das 20 leere Probenfläschchen enthält, wird in ein rundes Gehäuse gestellt, das mit einem transparenten, entfernbaren Deckel hermetisch abgeschlossen ist. Das Karussell kann von außen mit einem Knopf gedreht werden.

Ein Septum ist auf einer Seite des Deckels und ein Verschlussgerät für die Probenfläschchen ist auf der anderen Seite angebracht. Beide sind der Öffnung der Probenfläschchen zugewandt.

Der Drehteller wird kontinuierlich mit einem Inertgas (das gleiche, das als Trägergas verwendet wird) bei bekannter und konstanter Fließgeschwindigkeit und Druck gespült um konstante Betriebsbedingungen sicherzustellen.

7.5.3.6 Headspace-Betriebsbedingungen

Siehe Tabelle 1. Die gleichen Bedingungen können für mineralische und nicht-mineralische Öle verwendet werden.

Tabelle 1 – Beispiele von Headspace-Betriebsbedingungen

Trärgas		Argon
Temperaturen, in °C	Probenfläschchen	70
	Transferleitung	70 - 150
	Injektor	150
Druck in kPa	Überdruck in Probenfläschchen	35 - 40
Volumen in ml	Probenschleife	0,25 - 1
Zeit in min.	Gleichgewichtseinstellung	10 - 180
	Druckaufbau	0,05 - 0,25
	Gleichgewicht für Druck	0,05 - 0,25
	Ausdehnung in Probenschleife	0,20 - 0,25
	Injektion	0,20 - 1,00
Mischenergie		Hoch
ANMERKUNG 1 Ultraschallbehandlung darf nicht zur Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung verwendet werden, da sie zur Wasserstoffbildung führen kann. ANMERKUNG 2 „Hoch“ (oder „Maximum“) für die Mischenergie bezieht sich auf die Stellung der Schüttleinrichtung (ungefähr 100 Schüttler pro Minute). ANMERKUNG 3 Die zu verwendende Zeit für den Druckaufbau ist die kürzeste um die Gleichgewichtseinstellung zu erreichen		

Verfolgen/Aufzeichnen der messbaren Parameter (Argon-Überdruck, Temperatur u. a.) mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5\%$ ist ratsam um nachzuweisen, dass sie sich nicht zufällig während eines weiteren Laufes verändert haben.

Das kann durch Aufzeichnung oder Druck der elektronischen Anzeige des Druckes, der während der Analyse im Headspace-Gerät verfügbar ist, erfolgen. Das kann für einige Headspace-Geräte, die nur eine mechanische Anzeige des Druckes haben, eine bedeutsame Änderung bedeuten.

Atmosphärendruck und Umgebungstemperatur müssen mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5\%$ aufgezeichnet werden, wenn die Probenfläschchen gefüllt werden. Dies dient dazu, um die tatsächlichen Gasmengen, die während der verschiedenen Schritte des Verfahrens zugefügt werden, zu berechnen und/oder auf die Bedingungen dieses Standards zu konvertieren.

7.5.3.7 Gase

Das Argon, das verwendet wird, muss für die Chromatographie geeignet sein (typischer Reinheitsgehalt $> 99,999\%$).

Standard-Gasgemische, geliefert mit einem Kalibrierzertifikat von $\pm 1\%$ falls verfügbar oder mindestens $\pm 2\%$, werden verwendet, um eine Kalibrierkurve für jedes gelöste Gas zu erstellen. Die Konzentrationen der Mischungen müssen so gewählt werden, damit sie den erwarteten Konzentrationsbereich der Vor-Ort-Proben voll abdecken. Dieser Bereich hängt vom Typ des Betriebsmittels ab, der überwacht werden soll.

Unterschiedliche Konzentrationsniveaus in der Kalibrierkurve können erhalten werden, indem man unterschiedliche Volumina des gleichen Standardgemisches injiziert, oder durch Verwendung von unterschiedlichen Standardgemischen in passenden Konzentrationsbereichen.

7.5.4 Durchführung der Headspace-Extraktion

7.5.4.1 Vorbereitung der Probenfläschchen

Zwei alternative Methoden sind möglich: entweder die Benutzung eines inerten Behältnisses oder von Nadeln.

7.5.4.1.1 Vorbereitung der Probenfläschchen in einem inerten Behältnis

Diese Methode hat den Vorteil, dass die Septa vor dem Einstellen in das Headspace-Karussell nie durchstoßen werden. Das Risiko einer Undichtheit der Septa (mit ihrem dramatischen Effekt auf die Analysenergebnisse) wird dadurch stark reduziert.

7.5.4.1.1.1 Vorspülen der Probenfläschchen

Das Vorspülen kann wie folgt ausgeführt werden:

- a) In der Glove Box: Aus praktischen Gründen wird eine Serie von 10 Proben vorbereitet. 10 Probenfläschchen mit ihren dazugehörigen, perforierten Aluminiumdeckeln und Septa (unverschlossen) werden gekennzeichnet und auf möglichst genau 0,01 g ausgewogen. Die 10 ausgewogenen Probenfläschchen, 10 Spritzen aus Glas mit 20 ml Volumen und 10 Ölproben in ihren Glasspritzen oder Glasampullen werden in die verschließbare Kammer der Glove Box gestellt. Die verschließbare Kammer wird mit Argon gespült. Der Inhalt der verschließbaren Kammer wird in die Glove Box, die mit Argon gefüllt ist, überführt.
- b) Im Drehteller: Bis zu 20 leere Probenfläschchen, die wie oben gewogen sind, und ihre dazugehörigen Deckel und Septa (von bekanntem Durchschnittsgewicht) werden in das geschlossene Gehäuse gestellt. Es wird mit Argon 10 min bis 15 min lang gespült.

7.5.4.1.1.2 Vorbereitung der Probenfläschchen mit Ölproben

- a) In der Glove Box: Mit einem Dreiwegeventil werden ungefähr 5 ml der ersten Ölprobe in eine Glasspritze überführt und der gesamte Spritzenkörper wird mit dem Öl gespült. Die 5 ml Öl werden als Abfall verworfen und die Glasspritze wird mit 20 ml Öl gefüllt. Die Ölspritze oder Glasampulle wird abgetrennt und eine Nadel an der Glasspritze befestigt.

Ungefähr 5 ml Öl werden als Abfall verworfen, dann wird ein leeres Probenfläschchen mit den verbliebenen 15 ml Öl gefüllt, wobei die Spitze der Nadel auf den Boden des Probenfläschchens zeigt. Das Volumen wird entsprechend eingestellt, falls ein geringeres Ölvolumen (zwischen 10 ml und 15 ml) gewählt wurde.

Das Probenfläschchen wird mit seinem Septum und Verschlusskappe versehen und mit Hilfe einer Verschlusseinrichtung verschlossen und dabei versichert man sich, dass die beschichtete Seite zur Innenseite des Probenfläschchens gewandt ist.

ANMERKUNG Das Verschließen des Probenfläschchens hat innerhalb von 45 Sekunden, nachdem das Probenfläschchen mit Öl gefüllt wurde, zu erfolgen. Andernfalls muss die Probe verworfen und eine neue vorbereitet werden.

Das gleiche Verfahren wird für die anderen 9 Proben wiederholt.

- b) Im Drehteller: Eine Nadel wird mit der Spritze, die die Ölprobe enthält, verbunden. 5 ml der Ölprobe werden als Abfall verworfen, damit die Nadel konditioniert wird und damit Spuren von Luftblasen entfernt werden. Eine passende Menge der Ölprobe (10 ml bis 15 ml) wird in Probenfläschchen durch das

Septum im Deckel eingeführt. Das Karussell wird gedreht und die Fläschchendeckel werden auf die Probenfläschchen aufgelegt. Das Karussell wird wieder gedreht und die Probenfläschchen werden mittels Verschlusseinrichtung und Fläschchenheber verschlossen. Das gleiche Verfahren wird für die 20 Probenfläschchen wiederholt, dann wird das Spülen beendet, der Deckel geöffnet und die Probenfläschchen werden aus dem Karussell entnommen.

- c) Die verschlossenen Probenfläschchen werden aus der Glove Box oder dem Drehteller entnommen und möglichst genau auf 0,01 g ausgewogen. Die Masse des Öls wird durch Subtraktion des Gewichtes der leeren Probenfläschchen vom Gewicht der gefüllten Probenfläschchen berechnet und das Volumen durch Division der Masse durch die Dichte des Öls berechnet.

ANMERKUNG Die tatsächliche Dichte des Öls (gemessen nach ISO 36752¹⁾ oder anderen standardisierten Methoden) muss für das Kalibrierverfahren mit Gas-in-Öl-Standards verwendet werden. Für die Analyse von Proben sollte eine Durchschnittsdichte des Öltyps (z. B. eine für paraffinbasierte Öle und eine für naphthenbasierte Öle) verwendet werden.

Der Druck und die Umgebungstemperatur der Glove Box oder des Drehtellers werden genau gemessen. Die ölgefüllten Probenfläschchen werden zur Analyse in das Headspace -Karussell gestellt.

Das gleiche Verfahren ist für Gas-in-Öl-Standards anzuwenden.

7.5.4.1.1.3 Vorbereitung der Probenfläschchen mit Gasstandards

Dies wird außerhalb der Glove Box oder des Drehtellers ausgeführt. Ein Stück Paraffinfolie (Parafilm[®]) wird auf die Öffnung eines Probenfläschchens gelegt. Zwei Nadeln werden durch den Film eingeführt. Es wird mit dem Kalibriergas gespült, und zwar so, dass das Spülvolumen für das Probenfläschchen mindestens dem 5-fachen Volumen des Probenfläschchens entspricht (typischerweise 1 min mit 100 ml/min). Die Nadeln werden entfernt und das Probenfläschchen wird mit Septum und Deckel verschlossen, ohne den Film zu entfernen.

7.5.4.1.2 Vorbereitung der Probenfläschchen mit Nadeln

Eine Anzahl von Probenfläschchen wird durch Verwendung von perforierten Aluminiumdeckeln, versehen mit PTFE-beschichteten Septa, verschlossen. Man stellt sicher, dass die beschichtete Seite zur Innenseite des Probenfläschchens gewandt ist und dass Letzteres dicht verschlossen ist. Dies geschieht, indem man versucht den Deckel zu drehen. Falls der Deckel nicht fest verschlossen ist, wird das Verfahren wiederholt.

7.5.4.1.2.1 Vorspülen der Probenfläschchen

Zwei Nadeln A (7.5.3.4) werden durch das Septum des Probenfläschchens eingeführt: Eine wird zum Gaseinleiten, die andere zum Gasausleiten verwendet. Sie werden an den Seiten des Septums und nicht in dessen Mitte eingestochen. Jedes Probenfläschchen wird mit mindestens dem 5-fachen Probenfläschchen-volumen Argon gespült (z. B. 1 min lang mit einer Geschwindigkeit von 1 l/min bei 120 kPa oder 1 min lang mit 120 ml/min).

Zuerst wird die Auslassnadel und dann die Einlassnadel entfernt, damit sich etwas Argon-Überdruck im Probenfläschchen aufbaut. Das Entfernen der Auslass- und Einlassnadel sollte mit einem minimalen Versatz erfolgen um einen deutlichen Überdruck zu vermeiden, falls hohe Flussraten verwendet werden.

Die Wirksamkeit dieser Vorbereitungstechnik kann durch Analyse eines dieser Probenfläschchen, das nur Argon enthält, überprüft werden. Dies kann auch verwendet werden um die Qualität der Septa zu prüfen (siehe 7.5.3.3, Anmerkung 2).

¹⁾ ISO 3675, *Crude petroleum and liquid petroleum products – Laboratory determination of density – Hydrometer method.*

7.5.4.1.2.2 Vorbereitung der Probenfläschchen mit Gasstandards

Zwei Nadeln A (7.5.3.4) werden durch das Septum des Probenfläschchens eingeführt: Eine wird zum Gas-einleiten, die andere zum Gasausleiten verwendet. Ein Probenfläschchen wird mit dem jeweiligen Kalibrier-gasgemisch mit der gleichen Geschwindigkeit, wie in 7.5.4.1.2.1 verwendet, gespült.

Zuerst wird die Auslassnadel entfernt (ein Überdruck wird im Probenfläschchen entstehen). Die Einlassnadel wird entfernt. Durch Verwendung einer 10-ml-Spritze mit Nadeltyp B wird der Überdruck in dem Proben-fläschchen abgebaut, indem man die Nadel der Spritze durch das Septum sticht. Nach Gleichgewichtseinstellung wird der Atmosphärendruck erreicht. Falls nicht, werden der Verdünnungsfaktor und die Ergebnisse beeinflusst, wenn Argon-Überdruck im nächsten Stadium aufgebracht wird.

Umgebungstemperatur und Atmosphärendruck werden genau gemessen, um die exakten Mengen der in dem Probenfläschchen vorhandenen Gase zu bestimmen und/oder um auf Normalbedingungen zu konver-tieren (20 °C; 101,3 kPa).

7.5.4.1.2.3 Vorbereitung der Probenfläschchen mit Ölproben

Ein vorgespültes, verschlossenes Probenfläschchen wird gewogen. Eine Nadel des Typs A wird am Hahn der Spritze angebracht. Die Nadel wird durch das Septum gestoßen und eine zweite Nadel, diesmal Nadel Typ B, wird gleichzeitig eingeführt um den Argon-Überdruck abzubauen.

Das Probenfläschchen wird mit der gewählten Ölmenge befüllt. Die beiden Nadeln werden zusammen entfernt um sicherzustellen, dass der Druck in dem Probenfläschchen in diesem Stadium dem Atmosphären-druck entspricht.

Das ölgefüllte Probenfläschchen wird gewogen und das Gewicht des leeren Probenfläschchens abgezogen, um die Masse des Öls in dem Probenfläschchen zu erhalten. Die Division durch die Dichte des Öls ergibt das genaue Ölvolumen in dem Probenfläschchen.

Das gleiche Verfahren wird für Probenfläschchen mit Gas-in-Öl-Standards verwendet.

7.5.4.2 Headspace-Analyse

Die Probenfläschchen werden in den Probengeber der Headspace-Apparatur gestellt und man beginnt die Analyse unter Verwendung der Ausführungsbedingungen wie z. B. solchen, wie sie in Tabelle 1 dargestellt sind. Wie aus Tabelle 1 zu erkennen ist, sind weite Temperaturbereiche für die Transferleitung und das Injektionsventil möglich. Weite Bereiche für die notwendige Zeit zur Gleichgewichtseinstellung, abhängig vom genauen Gerätetyp, der verwendet wird, sind ebenfalls möglich.

ANMERKUNG Die Drücke in den Probenfläschchen zu diesem Zeitpunkt müssen immer unterhalb des Injektionsdruckes (1,4 bar) sein. Der Druck in der Glove Box kann diesen übersteigen und muss daher (in der Glove Box oder im Probenfläschchen mittels Druckmessgerät der Headspace-Apparatur) gemessen werden und gegebenenfalls reduziert werden. Im Idealfall sollte er nahezu am Atmosphärendruck sein und sollte genau bekannt sein um Korrekturen und Berechnungen, wie in 7.5.5.1 und 7.5.5.2 beschrieben, durchzuführen.

Der tatsächliche Atmosphärendruck während des Laufes wird aufgezeichnet, da er um einige % über den ganzen Lauf variieren kann, meistens dann, wenn dies nicht erwartet wird, und es kann notwendig werden, Korrekturen des Gesamtdruckes im Probenfläschchen vorzunehmen.

7.5.4.3 Durchführung der Analyse bei niedrigen Konzentrationsniveaus

Die in 7.5.4.1 und 7.5.4.2 beschriebenen Verfahren liefern die Nachweisgrenzen, wie sie in Tabelle 5 für Prüfungen an Betriebsölen spezifiziert sind. Wesentlich empfindlichere Verfahren (und besondere Sorgfalt zur Vermeidung von Kontamination) sind erforderlich, um Nachweisgrenzen zu erhalten, wie sie für Abnahmeprüfungen spezifiziert sind, bei denen die Menge der extrahierten Gase im Headspace der Proben-fläschchen im nl/l-Bereich liegen.

Die Methoden mit der Töpfer-Pumpe und der Partialentgasung, bei denen die Menge der extrahierten Gase im $\mu\text{l/l}$ -Bereich liegen, sind empfehlenswerter für die Abnahmeprüfungen. Falls jedoch die Headspace-Technik für niedrige Konzentrationsniveaus und Abnahmeprüfungen verwendet werden soll, sind eine empfindlichere Ausrüstung und Verfahren, wie sie unten beschrieben sind, notwendig:

- GC-Kapillarsäulen wie PLOT-Trennsäulen, beschrieben in 8.3.2;
- geringeres Totvolumen zwischen Probenfläschchen und den GC-Detektoren;
- Kalibrierung mit unterschiedlichen Kalibrierkurven;
- manuelle Integration (anstelle der elektronischen) auf die Basislinie der GC-Peaks. Dies senkt die Nachweisgrenzen auf typische $0,2 \mu\text{l/l}$ für Kohlenwasserstoffe.
- Für die noch geringeren Nachweisgrenzen bei Abnahmeprüfungen ist eine größere Injektionsschleife von $1,5 \text{ ml}$, gefolgt von einem Split der Gasprobe zwischen Probenfläschchen und den GC-Trennsäulen (typischerweise von $1/50$ bis $1/100$) notwendig. Dies ergibt viel schärfere GC-Peaks (insbesondere für Wasserstoff).

ANMERKUNG Es kann möglich sein das Gerät einzustellen automatisch die Split-Option (z. B. $1/100$ bei Abnahmeprüfungen und $1/10$ bei Prüfungen an Betriebsölen) zu wählen.

- Alternativ dazu kann eine Spritze verwendet werden, um manuell eine Gasprobe aus dem Probenfläschchen in das Injektionsventil des GC zu transferieren. Das verhindert die Gasverdünnung, die vom Argon-Druckaufbau im Probenfläschchen stammt.

7.5.4.4 Durchführung der Analyse bei hohen Konzentrationsniveaus

Es wurde beobachtet, dass wenn die Wasserstoff-Konzentrationsniveaus zu hoch sind, die gemessenen Werte beträchtlich unterhalb der tatsächlichen Werte liegen. In diesen Fällen sollte ein kleineres Ölproben-volumen verwendet werden, um genaue Werte zu erhalten.

Es hat sich herausgestellt, dass wenn der Wasserstoffgehalt typischerweise über $6\,000 \mu\text{l/l}$ liegt, eine zweite Ölprobe mit 7 ml im Probenfläschchen und eine dritte Messung mit 3 ml im Probenfläschchen durchgeführt werden sollte. Validierte Ergebnisse werden erhalten, wenn identische Werte mit zwei verschiedenen Verdünnungsfaktoren gemessen werden.

Wenn das Verfahren nach 7.5.5.1 (Kalibrierung mit Gas-in-Öl-Standards) verwendet wird, dann wird das verringerte Ölprobenvolumen (3 ml bis 7 ml) in eine Spritze eingefüllt, mit entgastem Öl auf 15 ml aufgefüllt und wie mit normalen Ölproben verfahren. Die gemessenen Werte für das Gas im Öl werden mit dem entsprechenden Verdünnungsfaktor ($15/3$ oder $15/7$) multipliziert.

Wenn das Verfahren nach 7.5.5.2 (Kalibrierung mit Gasstandards) verwendet wird, dann wird das verringerte Ölprobenvolumen in ein Probenfläschchen eingefüllt und wie mit normalen Ölproben verfahren. Die Gaskonzentrationen in der Ölprobe werden durch Verwendung der Gleichung (2) und der entsprechenden Volumina von V_G und V_L berechnet.

ANMERKUNG Diese Nicht-Linearität wurde hauptsächlich an im Öl gelösten Wasserstoff beobachtet, aber Proben mit hohen Konzentrationen der anderen gelösten Gase sollten ebenso, einem ähnlichen Verfahren folgend, gemessen werden.

7.5.5 Kalibrierung des Headspace-Extraktors

Zwei unterschiedliche Kalibriermethoden sind verfügbar.

7.5.5.1 Kalibrierung mit Gas-in-Öl-Standards

Dies ist die bevorzugte Methode zur Kalibrierung, die von der CIGRE TF D1.01.15 empfohlen wird.

Der Vorteil dieser Methode ist, dass die Verteilungskoeffizienten nicht bestimmt werden müssen. Auch wird sie nicht durch die Linearitätsprobleme beeinflusst, die durch die Streuung der Ergebnisse bei CIGRE-Ringversuche, die Verteilungskoeffizienten verwendeten, nachgewiesen wurden.

Man lässt drei Gas-in-Öl-Standards mit verschiedenen Konzentrationen, vorbereitet nach den in 6.1 oder 6.2 beschriebenen Methoden, mindestens einmal im Monat laufen oder immer dann, wenn ein Durchführungsparameter geändert wurde (Argon-Überdruck, neue Chargen von Probenfläschchen oder Spritzen) oder wenn die Kalibrierung der GC-Detektoren mit Gasstandards eine Änderung der Response der Detektoren anzeigt.

Direkte Kalibrierkurven werden aufgenommen, die die Peak-Höhe oder -Fläche zur Konzentration der Gase im Gas-in-Öl-Standard in Relation setzen.

Wenn eine unbekannte Ölprobe genau unter den gleichen Durchführungsparametern laufen gelassen wird, dann können die Konzentrationen der gelösten Gase C_L^{0*} erhalten werden, indem man die obigen Kalibrierkurven verwendet. Eine kleine Korrektur aus den Unterschieden beim Atmosphärendruck und bei der Temperatur zum Zeitpunkt, zu dem der Gas-in-Öl-Standard und die unbekannten Ölproben analysiert wurden, sollte vorgenommen werden.

$$C_L^0 = C_L^{0*} \times (P/P_s) \times [(273 + t_s)/(273 + t)] \quad (1)$$

(zu den Abkürzungen siehe 7.5.2).

7.5.5.2 Kalibrierung mit Gasstandards

Der Vorteil dieser Methode ist, dass es keine Forderung zur Herstellung von Gas-in-Öl-Standards zur direkten Kalibrierung des Headspace-Extraktors gibt.

Die Verteilungskoeffizienten müssen jedoch genauestens bestimmt werden, und zwar unter den gleichen Durchführungsbedingungen wie die Ölproben (siehe 7.5.5.3).

Ein Probenfläschchen, das den Gasstandard, hergestellt nach 7.5.4.1.2.2, enthält, wird in den Headspace-Probengeber gestellt und durch die Injektionsschleife der Headspace-Apparatur analysiert.

Kalibrierkurven werden aufgenommen, die die Peak-Höhe oder -Fläche zur Konzentration der Gase im Gas-in-Öl-Standard in Relation setzen. Wenn man eine Ölprobe genau unter den gleichen Durchführungsparametern laufen lässt, dann können die Konzentrationen der gelösten Gase C_G erhalten werden, indem man diese Kalibrierkurve verwendet.

Die Konzentrationen in der Ölprobe werden dann bestimmt, indem man die Gleichung (2), die auf das Gesetz von Henry aufbaut, verwendet. Dies erfordert allerdings, dass man die Verteilungskoeffizienten K und das tatsächliche Probenfläschchen-Volumenverhältnis (V_G/V_L) für jede Ölprobe genauestens bestimmt.

$$C_L^0 = C_G \times (K + V_G/V_L) \quad (2)$$

ANMERKUNG V_L und V_G werden gemäß 7.5.3.2.1 und 7.5.3.4 berechnet.

Eine Korrektur für Atmosphärendruck und Temperatur sollte gemacht werden, indem man Gleichung (1) verwendet (siehe 7.5.5.1) und „Gas-in-Öl-Standard“ durch „Gasstandard“ ersetzt. Im Allgemeinen werden Gasstandards zusammen mit Ölproben vorbereitet und daher sollten die Temperatur und der Druck in den Probenfläschchen vor der Headspace-Extraktion die gleichen sein. Bezüglich des Atmosphärendruckes kann festgestellt werden, dass er während der Zeit, die für mehrere Proben notwendig ist, variieren kann. Als Konsequenz daraus kann sich bei einigen Systemen, bei denen die Probenschleife im Gleichgewicht mit dem Atmosphärendruck steht, die Gasmenge (Anzahl der Mole), die zum Detektor durch die Probenschleife geht, ändern. Auf Grund dessen sollte die Korrektur für den Atmosphärendruck gemacht werden.

ANMERKUNG Obwohl es für die Kalibrierung nicht notwendig ist, wird empfohlen, wenn dieses Verfahren angewandt wird, sich von der allgemeinen Wirksamkeit des Extraktors regelmäßig zu überzeugen, indem man Gas-in-Öl-Standards laufen lässt.

7.5.5.3 Bestimmung der Verteilungskoeffizienten

Die empfohlene Methode zur Bestimmung der Verteilungs- (oder Ostwald- oder Löslichkeits-) koeffizienten ist die CIGRE TF D1.01.15 Methode, bestehend aus Einleiten reiner Gase in das Öl nach ASTM Methode D2780 oder Einleiten einer Standardmischung aus Gasen in das Öl.

Es wurde durch CIGRE gezeigt, dass Verteilungskoeffizienten, gemessen von verschiedenen Labors durch Verwendung der Headspace-Methode und Gas-In-Öl-Standards und/oder Verwendung so genannter Steigung/Achsenabschnitt-Methode nicht zuverlässig und reproduzierbar sind.

Beispiele für experimentell bei 70 °C gemessene Verteilungskoeffizienten sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2 – Headspace-Verteilungskoeffizienten bei 70 °C in Mineralölen

	Mineralöl
Dichte	0,864
H_2	0,074
O_2	0,17
N_2	0,11
CH_4	0,44
CO	0,12
CO_2	1,02
C_2H_2	0,93
C_2H_4	1,47
C_2H_6	2,09
C_3H_6	5,04
C_3H_8	5,37
C_4H_6	10,10

8 Gasanalyse mittels Gas-Fest-Chromatographie

8.1 Allgemeine Hinweise

Gasproben, die entweder aus Gassammelrelais stammen oder aus einer Ölprobe extrahiert wurden, werden mittels Gaschromatographen analysiert. Die zu bestimmenden Gase sind:

Wasserstoff	H_2
Sauerstoff	O_2
Stickstoff	N_2
Methan	CH_4
Ethan	C_2H_6
Ethylen	C_2H_4
Acetylen	C_2H_2
Kohlenstoffmonoxid	CO
Kohlenstoffdioxid	CO_2

Für die Anwendung dieser Anleitung sind die C_3 -Kohlenwasserstoffe nicht erforderlich, aber sie können gelegentlich nützliche Informationen liefern.

Zahlreiche Methoden können für die Analysen verwendet werden. Die beiden Methoden, die in Tabelle 3 im Detail beschrieben sind, haben sich als taugliche Beispiele für alle Extraktionstechniken herausgestellt.

Die folgenden Ausführungen setzen ein gewisses Maß an Kompetenz in den Techniken der Gaschromatographie voraus und lassen der Kürze halber viele Details aus, die in Anwendungshandbüchern für diese Techniken beschrieben sind.

8.2 Grundzüge geeigneter Methoden durch Verwendung der Tabelle 3

Im Beispiel 1 aus Tabelle 3 werden zwei getrennte Analysenläufe gemacht: einer mit einer Porapak-Trennsäule (siehe Anmerkung) und der andere mit einer Molekularsieb-Trennsäule. Ein einziger Detektor, der eine ausreichende Nachweisempfindlichkeit für alle zu detektierenden Gase hat, ist nicht verfügbar. Deshalb werden die Gase, die aus der gerade benutzten Trennsäule eluiert werden, sowohl über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor, der die atmosphärischen Gase CO , CO_2 und H_2 detektiert, als auch über einen Flammenionisationsdetektor, der die Kohlenwasserstoffe detektiert, geleitet.

Um CO und CO_2 mit erhöhter Empfindlichkeit zu bestimmen, kann ein Methanizer in den Eingang des Flammenionisationsdetektors installiert werden, um CO und CO_2 in Methan zu konvertieren, das dann mit dem Flammenionisationsdetektor detektiert werden kann.

Porapak® ist der Handelsname von Produkten, die von Water Associates geliefert werden (Porapak® sind poröse, polymere Granulate, die so modifiziert sind, dass sie unterschiedliches Retentionsverhalten aufweisen. Acht Typen sind verfügbar. Es sind dies in aufsteigender Polarität Porapak® P, PS, Q, QS, R, S, N und T). Haysep® Produkte sind Polymere von ähnlichem Typ.

ANMERKUNG Diese Information ist zur Erleichterung für den Anwender dieses Standards und ist keine Bevorzugung der genannten Produkte seitens IEC. Gleichwertige Produkte können verwendet werden, wenn sie die gleichen Ergebnisse liefern.

Im Beispiel 2 der Tabelle 3 werden empfindlichere PLOT (Porous Large Open Tubular)-Trennsäulen verwendet, insbesondere im Falle der Headspace-Extraktion.

Wenn die Stripping-Extraktionsmethode verwendet wird, dann ist es nicht immer möglich für die geforderte Nachweisempfindlichkeit und Präzision für Kohlenwasserstoffe bei Abnahmeprüfungen weniger als 5 ml Öl zu verwenden. Größere Ölvolumina (10 ml) erfordern eine längere Stripping-Zeit um die gelösten Gase zu extrahieren, die allerdings dann zu nicht-akzeptablen Gaschromatogrammen führen, es sei denn, dass die extrahierten Gase in einer Kühlfalle aufkonzentriert werden.

Die unten stehende Methode ist für eine Apparatur geschrieben, bei der die Signalausgänge der Detektoren elektrisch so umgeschaltet werden, dass man mit einem Einkanalintegrator oder einem Einkanalschreiber arbeiten kann. Die Verwendung eines Zweikanalintegrators oder -schreibers erübrigt das Umschalten.

8.3 Apparatur

8.3.1 Gaschromatograph

Bild 13 ist ein Beispiel für die Auslegung eines Gerätes, das verwendet wird und als brauchbar befunden wird. Die Injektionsanordnung muss der Methode entsprechen, nach der das Gas vom Extraktionsgerät in den Chromatographen überführt wird.

Daher wird bei dem in Bild 9 dargestellten Vakuumextraktionsgerät, das sowohl bei den Töpler-Pumpen- als auch bei der Partialentgasungsmethode verwendet wird, das Gas mittels eines Gasdosierventils und einer kalibrierten Probenschleife überführt. Es ist eine Methode, die für eine Verbesserung der Wiederholbarkeit empfohlen wird.

Alternativ hierzu können Gasproben mittels einer gasdichten Präzisionspritze überführt und in den Gaschromatographen injiziert werden. Diese letztbeschriebene Methode wird bei Gasproben aus Gassammelrelais generell verwendet.

Im Falle der Stripping-Extraktionsmethode (siehe Bild 9) wird ein Gasdosierventil eingesetzt, wobei anstelle der Probenschleife der Stripper, wie in Bild 9a dargestellt, eingesetzt wird. Die Anordnung mit Stripper und Kühlfalle ist in Bild 9b dargestellt.

Im Falle der Headspace-Methode werden das Headspace-Zubehör, beschrieben in 7.5.3.1, ein Bypass-Ventil und ein Nulltotvolumen-Adapter (Innendurchmesser 0,53 mm) für die Trennsäulenverbindungen und zur Injektion der extrahierten Gase verwendet.

8.3.2 Trennsäulen

Im vorliegenden Beispiel von Tabelle 3 werden zwei Trennsäulen mit einem Zweiwegeventil verwendet, das eine Wahl zwischen den beiden Trennsäulen ermöglicht.

Jedoch ist die wichtigste Anforderung für alle Trennsäulen, dass sie eine gute Trennung in der kürzest möglichen Zeit bei einer über den gesamten Elutionsbereich stabilen Grundlinie erzielen. Die in Tabelle 3 genannten Trennsäulen sind lediglich als Beispiel angegeben und andere Trennsäulen, die diese allgemeinen Anforderungen erfüllen, können ebenfalls verwendet werden.

Im Falle der Headspace-Methode können die gepackten Trennsäulen, beschrieben im Beispiel 1 der Tabelle 3, für die Routineanalyse von Ölen verwendet werden. Bei niedrigen Gas-in-Öl-Konzentrationen müssen die Gase in der Headspace-Phase auf ppb-Niveau detektiert werden. Dies erfordert die Verwendung von PLOT-Trennsäulen des Beispiels 2 der Tabelle 3. Bei diesen $\mu\text{l/l}$ -Gasniveaus muss besondere Aufmerksamkeit der Vermeidung von Kontamination und der Kontrolle der GC-Detektoren zugewandt werden.

Tabelle 3 – Beispiele für Betriebsbedingungen für die Gaschromatographie

	Beispiel 1	Beispiel 2
Typ der Trennsäule	gepackt	PLOT
Säule 1	Porapak ^R N oder Haysep, L = 3; D = 3	Carboxen ^R 1006 oder Carboplot ^R P7, L = 30; D = 0,5
Säule 2	Molekularsieb 5A oder 13X L = 0,5; D = 3	Molekularsieb 5A (50 μm) L = 30; D = 0,5
Temperatur (°C) von:		
Bypass-Ventil	120	90
FID	250	250
WLD	200	200
Methanizer	400	350
Ofen	35 – 180	40 – 100
zu trennenden Gase		
auf Säule 1	CO_2 (WLD) CO_2^* , C_nH_n (FID)	C_2H_4 , C_2H_2 , C_2H_6 , CO_2^* (FID)
auf Säule 2	H_2 , O_2 , N_2 , CO (WLD) CO^* (FID)	H_2 , O_2 , N_2 , CO (WLD) CH_4 , CO_2^2 (FID)
Argon-Trärgas	25 ml/min	6 ml/min
ANMERKUNG L = Länge (in Meter), D = Durchmesser (in mm). * CO und CO_2 durch den Methanizer zu CH_4 konvertiert.		

8.3.3 Trägergas

Das Trägergas ist vorzugsweise Argon des Reinheitsgrades „Für die Gaschromatographie“.

8.3.4 Detektoren

Die aus den Trennsäulen eluierten Gase werden über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD) und einen Flammenionisationsdetektor (FID) geleitet. Ein Helium-Ionisationsdetektor (HID) kann anstelle des FID verwendet werden. Der HID ist 10 mal mehr empfindlich als der FID, verwendet Helium als Trägergas und erfordert keine Verwendung eines Methanizer.

8.3.5 Methanizer

Im vorliegenden Beispiel ist ein Konverter (Methanizer) in den Eingang des Flammenionisationsdetektors installiert um die Nachweisempfindlichkeit, mit der CO und CO_2 detektiert werden, durch Konvertieren dieser Gase zu Methan zu verbessern.

ANMERKUNG Die Aktivität des Methanizers kann gestört werden durch die Anwesenheit von Schwefelhexafluorid (dieses Gas wird manchmal in Kabelendanschlußkästen benutzt und kann manchmal in das mit Öl gefüllte Betriebsmittel diffundieren). In diesem Fall muss eine andere analytische Anordnung, die nicht in diesem Standard beschrieben ist, verwendet werden.

Der Methanizer kann im Laufe der Zeit an Empfindlichkeit verlieren (wobei die Verhältnisse von CO_2/C_2H_4 und CO/CH_4 abnehmen), aber er kann rekaliibriert werden.

8.3.6 Kühlfalle

Wenn die Stripping-Extraktionsmethode verwendet wird, kann eine Kühlfalle in den Ausgang des Strippers installiert werden, um die Nachweisempfindlichkeit für Kohlenwasserstoffe zu verbessern.

Bild 9b zeigt ein Beispiel der Methode mit zusätzlicher Kühlfalle. Eine typische Anordnung besteht aus Rohr aus nicht-rostendem Stahl, 130 mm lang, 6 mm Außendurchmesser, gepackt mit 100/120 mesh Porapak Q^R oder einem gleichwertigen Material. Diese Anordnung wird in einem geeigneten Kühlmittelgemisch wie z. B. festem Kohlenstoffdioxid und Alkohol auf Temperaturen unter -54 °C gehalten.

Während des Strippens strömt ein getrennter Trägergasstrom durch die Kühlfalle, während der Hauptträgergasstrom direkt durch den Gaschromatographen fließt. Nach dem Strippen wird ein Ventil so geschaltet, dass das Trägergas durch die Kühlfalle strömt. Dann wird die Kühlfalle schnell auf 80 °C geheizt und so die zurückgehaltenen Gase in die analytischen Trennsäulen injiziert.

8.3.7 Integrator und Schreiber

Die elektrischen Signalausgänge der Detektoren sind an einem Integrator angeschlossen. Zusätzlich oder alternativ kann ein Schreiber verwendet werden.

8.4 Vorbereitung der Apparatur

- Der Chromatograph wird eingeschaltet und man lässt Trägergasfluss und Temperatur sich stabilisieren, erkennbar an der Bildung einer ruhigen Grundlinie.
- Bei den Vakuumextraktionsmethoden werden die Gasproben entweder mit einer Spritze oder mit der zuvor evakuierten Probenschleife injiziert.
- Bei der Stripping-Extraktionsmethode wird die Ölprobe mittels einer Präzisionspritze in den Stripper injiziert.
- Bei der Headspace-Methode werden die extrahierten Gase durch Verwendung der Zubehöre, beschrieben in 8.3.1, injiziert.

8.5 Analyse

Siehe Bild 13.

Ein mögliches Verfahren, bei dem ein mit zwei Trennsäulen, einem Gasdosierventil und einem Methanizer ausgerüsteter Gaschromatograph verwendet wird, wird unten beschrieben (Tabelle 3, Beispiel 1).

- Das Umschaltventil (4) wird auf die Porapak®- (5a) oder gleichwertige Trennsäule geschaltet (Stellung A).
- Das Gasdosierventil (2) wird gedreht um die Gasprobe einzuführen.
- Mit dem Schalter (10) wird der Flammenionisationsdetektor (6b) angewählt. Der erste angezeigte Peak ist der für CO , das durch den Methanizer zu CH_4 konvertiert wird. Der zweite Peak ist CH_4 . Der dritte Peak ist CO_2 , das durch den Methanizer zu CH_4 konvertiert wird, und darauf folgen C_2H_4 , C_2H_6 und C_2H_2 .

ANMERKUNG Das CO und das CO_2 , die zu CH_4 durch den Methanizer konvertiert wurden, werden durch den Flammenionisationsdetektor mit hoher Nachweisempfindlichkeit detektiert. Bei hohen Konzentrationen kann es den linearen Bereich dieses Detektors weit überschreiten. Unter diesen Umständen verwendet man zur CO_2 -Bestimmung vor der Methanisierung besser den Wärmeleitfähigkeitsdetektor.

- Umschaltventil (4) wird auf die Molekularsieb-Trennsäule geschaltet (Stellung B). Eine ruhige Grundlinie muss erhalten werden.
- Die Probenschleife wird erneut gemäß Schritt j) von 7.2.2 gefüllt.
- Das Gasdosierventil (2) wird gedreht um die Gasprobe einzuführen.
- Mit dem Schalter (10) wird der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (6a) angewählt. Die Peaks erscheinen in der Reihenfolge H_2 , O_2 und N_2 .
- Mit dem Schalter (10) wird der Flammenionisationsdetektor (6b) angewählt. Der nächste Peak ist CH_4 , der letzte ist CO , das durch den Methanizer zu CH_4 konvertiert wurde.
- Jegliche zurückgehaltenen Gase werden von beiden Trennsäulen gespült.
- Eine Bestimmung je Gasprobe ist normalerweise ausreichend.

8.6 Kalibrierung des Chromatographen

Die Retentionszeiten werden durch Injektion von Verdünnungen der einzelnen Gase im Trägergas auf die Trennsäulen bestimmt. Die Response-Faktoren der Detektoren jedoch werden vorzugsweise mit einem im Trägergas verdünnten Standardgasgemisch bestimmt, das bekannte Konzentrationen aller zu bestimmenden Gaskomponenten in Anteilen enthält, die man in den Transformatoren entnommenen Ölen vorfindet. Solch ein Standardgasgemisch sollte in regelmäßigen Abständen, abhängig von der Stabilität des Gerätes, verwendet werden. Zur Erreichung einer besseren Präzision sollte die Kalibrierung unmittelbar vor der Analyse der Probe ausgeführt werden.

Die Mindestanzahl von Standardgasmischungen, die für die Kalibrierung des Chromatographen benötigt wird, variiert von 1 bis 3. Nur eine wird benötigt, wenn die Auswertung des Analysegerätes im Bereich der Gase, wie sie gewöhnlich im Transformatorenöl gefunden werden, sich als linear herausstellt (über die Verifizierung des gesamten Systems).

Ein abweichender Standard zur Verifizierung der GC-Detektoren sollte mindestens einmal pro Tag laufen.

8.7 Berechnungen

- Das zu jedem Peak korrespondierende Gas wird durch Vergleich mit dem Chromatogramm identifiziert, das bei der Kalibrierung erhalten wurde.
- Die Fläche oder Höhe eines jeden Peaks wird gemessen, die Retentionszeit notiert und die Kalibrierdaten werden darauf angewandt, um die Gasvolumina zu erhalten.
- Wenn es sich um die Analyse von Gasen aus Gassammelrelais handelt, dann wird die Konzentration eines jeden Gases in Volumenprozent berechnet.