

Zeitschrift: Bulletin des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins

Herausgeber: Schweizerischer Elektrotechnischer Verein ; Verband Schweizerischer Elektrizitätswerke

Band: 62 (1971)

Heft: 23

Artikel: Eine chromatographische Methode zur Absolutbestimmung von CO2 in Transformatorenölen

Autor: Stoll, P. / Vuillemier, C.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-915873>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 21.02.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

BULLETIN

DES SCHWEIZERISCHEN ELEKTROTECHNISCHEN VEREINS

Gemeinsames Publikationsorgan des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins (SEV)
und des Verbandes Schweizerischer Elektrizitätswerke (VSE)

Eine chromatographische Methode zur Absolutbestimmung von CO₂ in Transformatorenölen

Von P. Stoll und C. Vuilleumier, Bern

621.315.615.2:543.544

Aus der Analyse der im Transformatorenöl gelösten Gase erhofft man sich mehr Information über den Zustand des Mischdielлектrikums Öl/Papier bzw. Zellulose. Wegen der grossen Löslichkeit des CO₂ im Öl und weil der Zusammenhang zwischen Zellulose-Abbau und Produktion von CO₂ als chemischer Prozess gut bekannt ist, beschränkte sich das Interesse vorerst auf dieses Gas. Eine chromatographische Methode hoher Empfindlichkeit, die auch Absolutbestimmungen gestattet, wurde entwickelt. Messungen an Transformatoren, deren Lebensgeschichte man genau kennt, sollen die Brauchbarkeit der Methode beweisen.

L'analyse des gaz dissous dans l'huile de transformateur doit nous fournir des informations sur l'état du diélectrique formé d'un mélange huile/papier, respectivement cellulose. A cause de la grande solubilité du CO₂ dans l'huile et du fait que la relation entre la diminution de cellulose et la production de CO₂ est bien connue en tant que processus chimique, l'intérêt s'est d'abord concentré sur ce gaz. On a développé une méthode chromatographique à haute sensibilité qui permet également d'effectuer des mesures absolues. Des mesures à des transformateurs, dont on connaît parfaitement le comportement au cours de leur existence, doivent prouver l'utilité de la méthode.

1. Einleitung

Der störunglose Betrieb von Transformatoren und eng damit zusammenhängend eine lange Lebensdauer dieser Apparate bedeuten für jedes Elektrizitätsunternehmen einen grossen wirtschaftlichen Faktor. Deshalb versuchte man schon frühzeitig, Untersuchungen einzuführen, die Auskunft über den dielektrischen Zustand des Transformators geben. Viele Methoden zur Überprüfung des Zustandes des Öles, wie z. B. tgδ, Säurezahl, Durchschlagsspannung, Inhibitorgehalt usw., sind ausgearbeitet worden. Über den Zustand der Zellulose bzw. des Papiers war man im ungewissen, gab es doch keine praktische Möglichkeit, diese in einem im Betrieb stehenden Transformator zu untersuchen. Beispielsweise wurde für die Bestimmung von DBPC (2,6-diter-butyl-para-Kresol) in Transformatorenölen ein neues Messverfahren entwickelt, das mit Hilfe von gaschromatographischen Methoden eine Empfindlichkeit von 25 ppm DBPC erreicht, in der Hoffnung, mit der Beobachtung der Abnahme des DBPC-Gehalts während der Alterung ein tragfähiges Kriterium für die Überwachung des Alterungsverhaltens in die Hand zu bekommen [1]¹). Eine direkte Beurteilung der festen Isolation (Papier bzw. Zellulose) ist aber auch hier sehr fragwürdig. Indirekte Schlüsse sind aus den gesammelten Ölkenndaten möglich; über deren Aussagekraft gehen aber die Meinungen auseinander. Erst in letzter Zeit wurden den im Öl gelösten Gasen grössere Aufmerksamkeit geschenkt, können doch wichtige Aufschlüsse über den Zustand des Dielektrikums Zellulose (bzw. Papier) Öle gewonnen werden [2].

Zur Analyse gelangen verschiedene Gase, wie z. B. H₂, O₂, CH₄, C₂H₂, CO, CO₂ usw. Besonders interessiert das CO₂, das eine grosse Löslichkeit im Öl besitzt (120 Vol. % bei Gleichgewichtszustand, 760 mm Hg und 25 °C). CO-Gase bei der Zellulose-Alterung beanspruchen auch ein gewisses Interesse. Da CO ungefähr 14mal geringer löslich ist als CO₂ diffundiert es schneller aus dem Öl; zudem ist bei der Zellulose-Alterung der CO-Anteil vergleichsweise kleiner als der CO₂-Anteil. Daneben wird CO₂ auch bei einer thermischen Zersetzung der Zellulose in der Ölisolierung [3] freigesetzt. Die Vorgänge in der Zellulose, welche global «Alterung» genannt werden, beruhen auf einem thermisch-oxydativen sowie hydrolytischen Abbau der Zellulose, was von einer Freigabe von CO₂ begleitet wird. Wir sind deshalb der Meinung, dass die Untersuchung von im Öl gelöstem CO₂ Aufschluss über den Alterungszustand der Zellulose gibt. Die CO₂-Messung im Transformatorenöl stösst auf eine prinzipielle Schwierigkeit, die allerdings durch sog. Nullmessungen eliminiert werden kann. In der Luft befinden sich 0,03 Vol. % CO₂. Bei einem Transformator mit offener Silicagel-Vorlage stellt sich mit der Zeit ein natürlicher Nullpegel ein, der sorgfältig vom Analysenresultat abzuziehen ist. Wesentlich günstiger gestaltet sich die Überwachung von Transformatoren und Wandlern mit Luftabschluss.

Als Methode versuchten wir zuerst die von Pothoff (3) beschriebene Analyse. Sie liefert jedoch nur die prozentuale Zusammensetzung der aus dem übersättigten Öl ausgetretenen Gase. Wir strebten jedoch eine absolute Methode an, welche uns gestattet, das gesamte im Öl gelöste CO₂ zu erfassen. Das führte zu einer Methode des Einsprühens von Öl in ein Vakuum von ca. 5·10⁻³ Torr, welche nachstehend beschrieben wird.

¹) Siehe Literatur am Schluss des Aufsatzes.

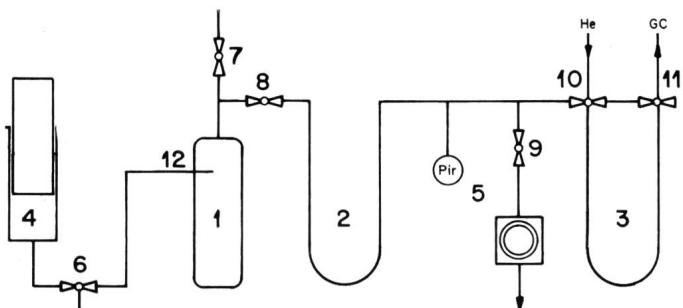


Fig. 1
Prinzipschema der Messapparatur
Bezeichnungen siehe im Text

2. Beschreibung der Messapparatur

Die Messapparatur (Fig. 1) besteht aus einem Entgasungsgefäß 1, einer Kühlzelle 2 und einer als Kühlzelle ausgebildeten Gaszelle 3, welche es gestattet, mittels des Trägergases das zu analysierende Gas in den Gaschromatographen einzuschleusen.

Zu Beginn der Messung wird die Apparatur über 9 zwischen Hahn 6 und 11 auf ca. $5 \cdot 10^{-3}$ Torr evakuiert. Kühlzelle 2 und Gaszelle 3 werden auf die Temperatur der flüssigen Luft gebracht. Das zu messende Öl befindet sich im geschlossenen Vorratsgefäß 4. Über Hahn 6 werden bei laufender Pumpe nun langsam 50 ml Öl mittels der Kapillaren 12 in das Gefäß 1 eingespritzt. Zur schnelleren Entgasung kann im Gefäß 1 gerührt werden. Sauerstoff und Stickstoff gehen durch die Kühlzelle 2 durch und werden von der Pumpe abgesogen. CO_2 , Wasser und andere leichtflüchtige Bestandteile des Öls werden quantitativ in der Kühlzelle 2 zurückgehalten. Der Entgasungsvorgang kann mittels des Pirani-Manometers 5 verfolgt werden. Nachdem die ursprünglichen $5 \cdot 10^{-3}$ Torr in der Apparatur wieder erreicht werden, wird der Entgasungsvorgang als beendet betrachtet. Kühlzelle 2 und Gaszelle 3 werden durch Schließen der Hähne 8 und 9 isoliert. Durch Entfernen der flüssigen Luft lässt man die kondensierten Gase und Dämpfe in Kühlzelle 2 auftauen, welche in der kalten Gaszelle 3 kondensieren. Bei diesem Vorgang konnte anhand des Druckverlaufes beobachtet werden, dass eine Fraktionierung der in 2 kondensierten Gase und Dämpfe eintritt. Zuerst destilliert CO_2 in die Zelle 3; der Druck steigt zunächst in der Apparatur, um beim vollständigen Ausfrieren des CO_2 in Zelle 3 wieder den Wert von ca. $5 \cdot 10^{-3}$ Torr zu erreichen. Anschließend beginnen erst die leichtflüchtigen Dämpfe und das Wasser in 2 zu destillieren, was sich durch einen neuen Druckanstieg bemerkbar macht. Somit wird beim ersten Erreichen des Anfangsvakuums der Dreieghahn 10 geschlossen; in 3 befindet sich fast ausschließlich CO_2 . Anschließend wird 3 aufgetaut, durch Öffnen der Hähne 10 und 11 das Trägergas durch 3 geleitet und das CO_2 in den Gaschromatographen geleitet. Tabelle I gibt Auskunft über die gaschromatographischen Daten.

Die Chromatogramme zeigen einen kleinen Störpeak beim Einschleusen und nach einer Retentionszeit von 1,0 min einen scharfen Peak des CO_2 .

3. Messergebnisse

Die Eichung der Apparatur geschieht durch Einspritzen bekannter Volumina an CO_2 über Hahn 8 (siehe Fig. 1). Beim Auftragen von Peakhöhe gegen ml CO_2 erhält man eine Ge-

Gaschromatographische Daten

Tabelle I

Gaschromatograph:	Perkin Elmer 880
Säule:	Poropak P 2 m
Detektor:	Hitzdrahtdetektor (HD)
Trägergas:	He, 50 ml/min bei 2,5 kg/cm ² Vordruck
Temperaturen:	
Säule	90 °C
Manifold	200 °C
HD	200 °C bei 225 mA

rade. Die Empfindlichkeit der Methode liegt bei $6 \cdot 10^{-4}$ ml CO_2 . Die Reproduzierbarkeit beträgt bei 0,025 ml $\text{CO}_2 \pm 4,43\%$, bei 0,05 ml $\text{CO}_2 \pm 3,53\%$.

Mittels oben beschriebener Methode wurden die Löslichkeit von CO_2 in Ölen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Dabei wurden zwei Öle untersucht, ein Öl mit niedrigem, ein Öl mit hohem Aromatengehalt. Beide Öle wurden nicht inhibiert und mit 0,3 % DBPC gemessen. Fig. 2 zeigt die Ergebnisse.

Die Figur veranschaulicht, dass der $1/T$ -Verlauf der CO_2 -Löslichkeit in Ölen erfüllt ist. Ferner ist ersichtlich, dass zwischen hoch- und niedriger aromatischen (Aromatengehalt: 4 % bzw. 8 %), inhibierten und nicht inhibierten Ölen² kein grosser Unterschied in bezug auf die Löslichkeit besteht. In der Darstellung von Absorptionsisobaren wird der Ostwaldsche Löslichkeitskoeffizient Γ benutzt ($\Gamma = \text{Verhältnis der Volumenkonzentration des gelösten Gases in der Gasphase}$). Es gilt:

$$\frac{d(\ln \Gamma)}{dT} = -\frac{E_A(T)}{RT^2}$$

$E_A(T)$ = Absorptionswärme

Aus der Literatur [4] sind folgende Γ -Werte bei erfülltem Henryschem Gesetz bekannt:

In Transformatorenölen:

N_2	O_2	CO_2
0,092 — 0,119	0,171 — 0,193	1,083

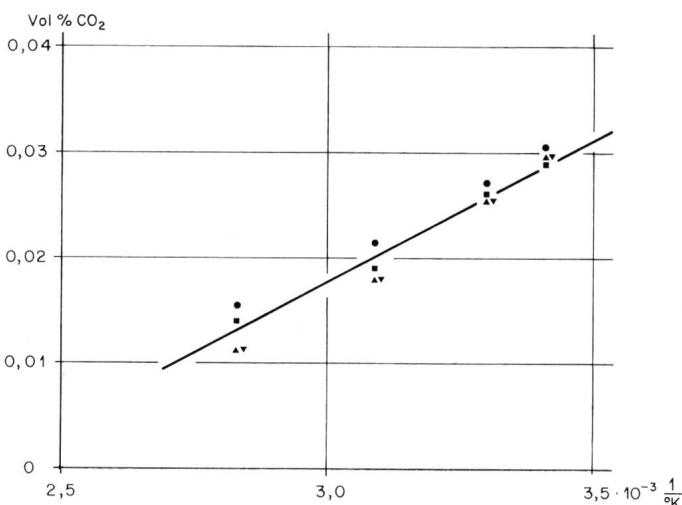


Fig. 2
1/T-Verlauf der CO_2 - Löslichkeit in verschiedenen ölen
Aromatengehalt 4 bzw. 8 %, mit und ohne DBPC-Inhibitor
Markenbezeichnung der Öle: Esso Univolt 64, Shell Diala D
▲ ESSO 0 %; ▽ ESSO 0,3 %; ● Shell 0 %; ■ Shell 0,3 %

²) Inhibitor: 0,3 % DBPC

Lösungswärmen in kcal/mol in Transformatorenöl:

N ²	O ₂	CO ₂
— 1,07	— 0,57	+ 1,17

Aus der Formelauswertung folgt bei $E_A > 0$

$$\ln \Gamma \approx \frac{1}{T}$$

ein Verlauf, der auch aus Fig. 2 entnommen werden kann.

Mit Hilfe der Methode wurde die Löslichkeit der CO₂ in Abhängigkeit des Alterungszustandes eines hocharomatischen Öles (inhibiert und nicht inhibiert) untersucht. Das Öl wurde nach CEI-Norm während 384 h gealtert, wobei alle 48 h eine Probe entnommen wurde. Diese wurde 72 h an der Luft stehen gelassen und anschliessend der CO₂-Gehalt gemessen.

Die Resultate zeigen, dass sich die Löslichkeit von CO₂ mit dem Alterungszustand des Öles nicht ändert, sowohl beim inhibierten als auch beim nichtinhibierten Öl.

Zur Untersuchung der Tauglichkeit der Methode wurde aus im Betrieb stehenden Transformatoren, deren Lebensgeschichte bekannt war, Öl entnommen und dessen CO₂-Gehalt analysiert. Die Entnahme erfolgte mittels Spezialgerät³⁾ aus dem Buchholzschutz. Tabelle II gibt Auskunft über die praktischen Resultate an Transformatoren der Bernischen Kraftwerke AG. Die Transformatoren Nr. 1 und 2 sind mit Gummimembranen ausgerüstet; stammen aber aus verschiedenen Transformatoren-Fabriken. Nr. 1 besitzt einen CO₂-Gehalt im Öl, dessen Pegel sich auf dem natürlichen Nulleffekt (CO₂-Gehalt in der Luft) bewegt. Nr. 2 weist für die kurze Lebensdauer entschieden zu viel CO₂-Gehalt auf. Nr. 3 ist 1966 mit der fahrbaren Öl-Aufbereitungs- und Regenerations-Anlage behandelt worden. Der Erfolg ist erstaunlich gut. Bei Nr. 4 handelt es sich um einen Transformator, der ohne jeglichen «dielektrischen» Unterhalt seit 1959 in Betrieb ist.

Der Transformator Nr. 5 ist ein Testfall. Dieser Transformator hat eine thermische Überlastung schwersten Grades (Kühlerdefekt) hinter sich. Er musste 1969 generalrevidiert werden. Wenige Monate später hat der Gasalarm und später der Buchholzschutz angesprochen. Der Transformator wurde in der Hersteller-Fabrik beobachtet und verschiedenen Testmessungen unterworfen. Es konnte kein eigentlicher Fehler diagnostiziert werden. Eine Öl-Füllung mit einem aromatenhaltigen Öl (Gasfestigkeit) sollte Transformator Nr. 5 über weitere Jahre betriebstüchtig halten. Die bisherige Betriebsdauer nach der Ölneinfüllung beträgt ungefähr 1 Jahr ohne

³⁾ Das einfache Glas-Entnahmegerät ist derart konstruiert, dass das Öl mit der Umgebungsluft nicht in Berührung kommt.

Messresultate an Transformatoren

Tabelle II

Nr.	Leistung MVA	Übersetzungsverhältnis kV	Inbetriebnahmejahr	CO ₂ Vol. %
1	250	220/150	1970	0,024
2	250	220/150	1967	0,055
3	62,5	150/ 50	1952	0,12
4	50	150/ 50	1959	0,17
5	50	150/ 50	1948	0,26

Störung. Aber der CO₂-Gehalt liegt für diese Betriebsdauer wieder viel zu hoch. Es ist anzunehmen, dass bald wieder Störungen auftreten. Die Zellulose dieses Transformators ist effektiv nach unseren Messungen sehr gealtert. Dieser Transformator ist praktisch am Ende seiner Lebensdauer angelangt. Mit CO₂-Gehalten von 0,3 Vol. % als Indexzahl sind offenbar Transformatoren — das muss man auch aus anderen Messungen schliessen — noch einigermassen betriebstüchtig. Eine obere Grenze lässt sich offenbar nicht exakt angeben, bei der Störungen zu erwarten sind. Sie dürfte aber zwischen 0,3 bis 0,6 Vol. % liegen. Bei zu hohen Gasgehalten bleibt das Mittel der Wahl: klassische Ölaufbereitung mit Entgasung.

Ein Rückschluss von gelöstem CO₂ in Öl auf den Alterungszustand des festen Dielektrikums ist möglich. Messungen des Molekulargewichtes der Zellulose, die diesen Zusammenhang erhärten, sind im Gange. Bei verschiedenen Neufabrikaten liefert die CO₂-Messung ein Qualitätskriterium für die richtige Trocknung (schonende Behandlung) des aktiven Teiles. Als Beispiel möchten wir 2 Messungen von neuen Transformatoren (75 MVA, 150 kV/50 kV) von verschiedenen Herstellern anführen:

Transformator 1	0,02 Vol. %	CO ₂
Transformator 2	0,03 Vol. %	CO ₂

Inbetriebsetzung: 1969/70. Normale Ölvorlage.

Literatur

- [1] P. R. Stoll und C. Vuilleumier: Eine chromatische Methode zur Bestimmung von Inhibitoren in Transformatorenölen. ETZ-A 90(1969)8, S. 176...179.
- [2] K. Potthoff und H. Uhrig: Betriebsverhalten von Grosstransformatoren; Fehlerdiagnose durch Gasanalyse. AEG-Mitt. 57(1967)6, S. 320...322.
- [3] R. Müller; K. Potthoff et K. Soldner: Analyse des gaz dissous dans l'huile en tant que moyen de surveillance des transformateurs et de détection des défauts naissants. Rapport CIGRE No. 12-02, 1970.
- [4] K. Diels und R. Jaekel: Leybold Vakuum-Taschenbuch. Berlin/Göttingen/Heidelberg, Springer-Verlag, 1958.

Adresse der Autoren:

P. R. Stoll, Dr. sc. nat. und C. Vuilleumier, Dr. phil. nat., Bernische Kraftwerke AG, Viktoriaplatz 2, 3000 Bern.