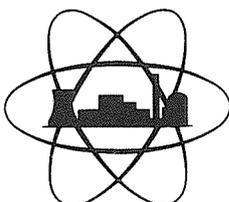


Die Anwendung der Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) zur Betriebsüberwachung von Transformatoren

Von H.-J. Knab



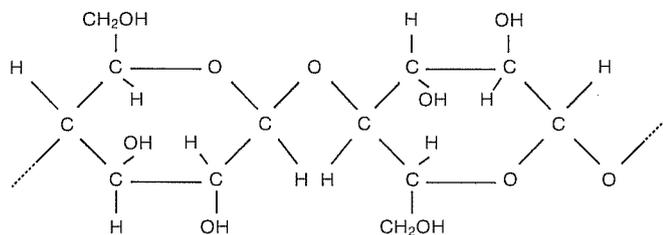
Sonderdruck aus

VGB Kraftwerkstechnik

Mitteilungen der VGB Technischen Vereinigung der Großkraftwerksbetreiber e.V.

71. Jahrgang ● Heft 6 ● Juni 1991 ● Seite 594 bis 597

Aufbau:



Zersetzungsprodukte:

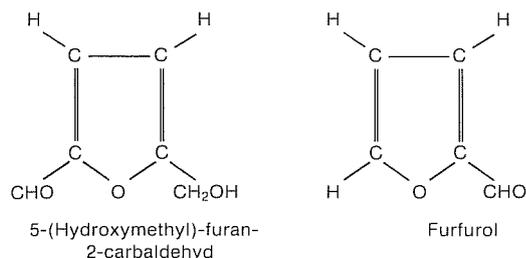


Bild 4. Aufbau und Zersetzungsprodukte von Cellulose.

duktion der Furane, wo sie aus landwirtschaftlichen Abfallprodukten, wie Stroh und Maiskolben, gewonnen werden, entsteht Furan beim Abbau von Cellulose (Bild 4). Cellulose besteht aus langen Ketten, die bis zu einige 10 000 Glucoseste als Kettenglieder haben. Die Länge der Celluloseketten bestimmt den Grad der Polymerisation und wird daher als D.P. angegeben (Degree of Polymerisation), gemeint sind die durchschnittlichen Glucoseeinheiten pro Cellulosemolekül. Neues, nicht gealtertes Papier hat einen D.P.-Wert von > 1000, während bei gealtertem Papier D.P.-Werte bis < 200 beobachtet werden können. In einem solchen Fall hat das Papier bereits seine ursprüngliche Festigkeit fast vollständig verloren; es ist spröde und brüchig geworden. Beim Abbau werden eine Reihe von Furanen gebildet, wobei hauptsächlich 5-(Hydroxymethyl)-furan-2-carbaldehyd oder in der englischen Nomenklatur: hydroxymethyl-2-furfuraldehyd auftritt. Diese Verbindung ist mehr oder weniger instabil und kann zu weiteren Derivaten zersetzt werden. Welche Produkte entstehen, hängt von vielen Parametern ab. Die Untersuchungen haben sich auf die 6 folgenden Furan-Verbindungen beschränkt, was nicht heißen soll, daß nicht auch noch weitere, hier nicht aufgeführte, Verbindungen vorkommen können:

Deutsch	Englisch
Furan-2-carbonsäure	2-furoic acid
5-(Hydroxymethyl)-furan-2-carbaldehyd	5-hydroxymethyl-2-furfuraldehyd
Furfurol	2-furfural
2-Furfurylmethylketon	2-acetylfuran
5-Methylfuran-2-carbaldehyd	methyl-5-furfural
Furfurylalkohol	2-hydroxymethylfuran

Alle diese Verbindungen ähneln in ihrem Grundaufbau 5-(Hydroxymethyl)-furan-2-carbaldehyd und haben alle die Eigenschaft, sich gut in Öl zu lösen, d.h., mit einem geeigneten Nachweisverfahren sollten sie ein brauchbarer Indikator für den Zustand der Feststoff- bzw. Papierisolation sein.

Als die Meßmethode der Wahl erweist sich dabei die HPLC — die High-Performance-Liquid-Chromatography oder auf Deutsch die Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie.

Bereits vor 10 Jahren berichtete *H.-J. Krabbe* [3] auf der VGB-Konferenz „Chemie im Kraftwerk 1980“ über den „Einsatz der Gaschromatographie im Kraftwerkslabor“. Schwerpunkt seiner Ausführungen war seinerzeit allerdings die bereits erwähnte gaschromatographische Überwachung der Transformatoren. Nachfolgend seien noch einmal kurz die Grundlagen der Chromatographie im allgemeinen sowie der HPLC im speziellen erläutert.

Die Chromatographie als solche ist ein Verfahren zur Trennung von Stoffgemischen. Allen Chromatographiearten liegt das gleiche Prinzip zugrunde und besteht aus den folgenden Komponenten (Bild 5):

- einer mobilen Phase; im Falle der Gaschromatographie ist das das sogenannte Trägergas, im Falle der HPLC eine Flüssigkeit,
- einer stationären Phase, in unserem Falle die Trennsäule,
- einem Detektor zum qualitativen und quantitativen Nachweis der aufgetrennten Stoffgemische.

Zunächst wird die mobile Phase mit einem konstanten Fluß durch die Trennsäule geleitet. Diesem sich bewegenden Medium, d.h. Gas oder Flüssigkeit, wird nun das zu untersuchende Stoffgemisch hinzugegeben mit dem Zweck, daß dieses ebenso durch die Trennsäule befördert wird. Hier erfol-

gen nun Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten mit der Säulenfüllung, und es stellt sich zwischen der mobilen und der stationären Phase ein dynamisches Gleichgewicht ein. Da in der Regel die einzelnen Substanzen unterschiedliche Verteilungskoeffizienten zwischen der bewegten und der stationären Phase haben, resultieren daraus verschiedene Wanderungsgeschwindigkeiten. Am Ausgang der Trennsäule ist es schließlich die Aufgabe eines Detektors, die unterschiedlichen Substanzen zu erkennen und zu quantifizieren. Bei dem aktuellen Problem erweist sich ein UV-Detektor als die geeignete Lösung. Die Wirkungsweise eines solchen UV-Detektors beruht auf der Eigenschaft der einzelnen Substanzen, UV-Licht verschiedener Wellenlänge zu absorbieren. Zu diesem Zweck wird ein UV-Lichtstrahl durch die zu untersuchende Substanz geleitet, und durch den Vergleich mit dem Ausgangssignal wird die absorbierte UV-Lichtmenge bestimmt. Je nach Konzentration ist die Menge des absorbierten UV-Lichtes unterschiedlich, und mit einer einfachen Eichung kann die absorbierte UV-Lichtmenge dann einer Stoffmenge zugeordnet werden.

Das Resultat einer solchen HPLC-Messung wird in Bild 6 verdeutlicht. Zur Zeit $t = 0$ wurden hier 20 μl einer 5komponentigen Standardlösung mittels einer Spritze über eine Probenschleife eingespritzt. Aufgrund der beschriebenen Wechselwirkungen erreichen diese Komponenten zu verschiedenen Zeiten das Ende der Trennsäule. Diese Zeiten, auch Retentionszeiten genannt, sind auf der Abszisse aufgetragen und sind unter gleichbleibenden Bedingungen immer dieselben. Sie ermöglichen somit das Erkennen einer Verbindung. Als Maß für die Menge eines Stoffes wird entweder die Höhe eines Peaks, die Ordinate also, oder — wenn das möglich ist — das Integral über die Peakfläche ermittelt. Ein für das anstehende Meßproblem noch besser geeigneter Detektor ist der sogenannte „Diode-Array-Detektor“. Das ist ein weiterentwickelter UV-Detektor mit einer auf zwei Merkmalen beruhenden Stofferkennung.

Während der zuvor beschriebene gewöhnliche UV-Detektor zur gleichen Zeit nur bei einer einzigen, frei wählbaren UV-Wellenlänge deren Absorption bestimmen kann, ist der Diode-Array-Detektor in der Lage, das gesamte UV-Spektrum gleichzeitig zu erfassen. Wie ein solches Chromatogramm aussieht, ist in Bild 7 zu sehen. Nicht mehr nur eine Kenngröße — die Retentionszeit, hier ebenfalls als Abszisse —, sondern zusätzlich das Maximum der absorbierten UV-Wellenlänge in der Ordinate charakterisiert jetzt eine Substanz. Da die einzelnen Furan-Verbindungen ihre maximale UV-Absorption bei verschiedenen Wellenlängen haben, ist somit eine eindeutige, auf zwei unterschiedlichen Eigenschaften beruhende Stofferkennung gege-

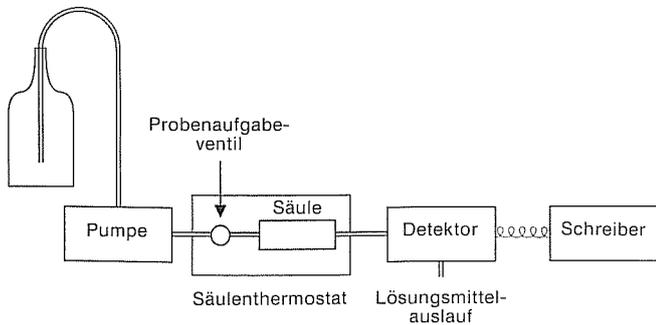


Bild 5. Aufbau einer HPLC-Apparatur.

ben. Dies kann besonders dann von Bedeutung sein, wenn noch andere Verbindungen mit ähnlichen Retentionszeiten in den Proben vorhanden sind. In der 3. Dimension schließlich erscheint die absorbierte UV-Strahlung, womit auch hier ein Maß für die Substanzmenge gegeben ist. Es liegt in der Natur der Sache, daß ein derartiges Nachweisverfahren eine enorme Datenfülle erzeugt, was jedoch mit einem herkömmlichen Datenverarbeitungssystem und einer geeigneten Software problemlos lösbar ist.

Analytik

Für die Durchführung einer Furanbestimmung ist eine kleine Menge Isolieröl ausreichend. Es ist jedoch keineswegs so, daß das Öl zur Analyse direkt in die Meßapparatur eingegeben werden kann. Vielmehr werden die genannten Verbindungen mittels einer sogenannten Festphasenextraktion vom Isolieröl abgetrennt. Zu diesem Zweck werden 20 ml der zu untersuchenden Ölprobe mit der gleichen Menge n-Pentan vermischt und sodann durch eine Silicagel-Patrone geleitet, in welcher die Furane zurückgehalten werden. Derartige Silicagel-Patronen sind als Standard-Analytikmaterial im Fachhandel erhältlich. Sie sind allerdings nur einmal verwendbar. Nach Auswaschen der Patrone mit dem Eluenten steht dann die für die HPLC-Analyse brauchbare Lösung zur Verfügung. 20 µl eben dieser Lösung werden dann zur Analyse mittels einer Probenschleife in das HPLC-Gerät eingegeben. Eine gute Trenneffizienz für die einzelnen Furan-Verbindungen wird unter isokratischen Flußbedingungen eines Methanol-Wasser-Gemisches erreicht, wobei sich ein Mischungsverhältnis von 1 : 1 als bestens geeignet erwiesen hat. Für Spezialfälle erwiesen sich jedoch auch andere Eluentzusammensetzungen ebenso als brauchbar.

Eine sehr gute Stofftrennung wird mit einer „C-8-Octyl“-Trennsäule von 25 cm Länge erreicht. Ebenfalls brauchbar für das anstehende Problem ist eine C-18-Trennsäule gleicher Abmessung.

Zum Nachweis der einzelnen Furane eignet sich am besten der bereits beschriebene „Diode-Array-Detektor“, wobei bei den

nachfolgenden UV-Wellenlängen die maximale Lichtabsorption erreicht wird:

5-(Hydroxymethyl)-furan-2-carbaldehyd	280 nm
Furfurol	274 nm
2-Furfurylmethyl-keton	272 nm
5-Methylfuran-2-carbaldehyd	288 nm
Furan-2-carbonsäure	242 nm
Furfurylalkohol	215 nm

Für Geräte, die nicht mit einem derartigen Detektor ausgerüstet sind, ist es möglich, die Bestimmung der vier ersten Komponenten bei einer fixen Wellenlänge von 276 nm vorzunehmen, während Furan-2-carbonsäure, da es die kleinste Retentionszeit hat und zugleich von den anderen Verbindungen gut abgetrennt wird, in demselben Meßvorgang bei 242 nm bestimmt werden kann (Bild 6). Der Nachweis von Furfurylalkohol hat dann allerdings in einem separaten Meßvorgang bei 215 nm zu erfolgen.

Resultate

Mit der beschriebenen Methode kann mit hoher Sicherheit 1 mg der entsprechenden Verbindung pro Liter Öl nachgewiesen werden. Ob und wie genau noch kleinere

Mengen bestimmt werden können, ist zur Zeit Gegenstand der Untersuchungen bei den CIGRE und IEC-Arbeitsgruppen, auf deren Aktivitäten in der Folge noch kurz eingegangen wird. Nach den bisherigen Erfahrungen zu urteilen, sind jedoch 0,1 mg der Furane pro Liter Öl noch mit ausreichender Sicherheit bestimmbar. Es ist dies im übrigen eine Menge, welche schon eine sehr kleine anomale Papierzersetzung erkennen läßt.

Welche Erfahrungen, eigene oder auch fremde, existieren bereits auf dem Gebiet der HPLC-Transformatorüberwachung? Seit etwa 4 Jahren bildet dieses Thema einen Schwerpunkt bei den Meetings der CIGRE Working Group 15-01. Zuerst erfolgte dies im Rahmen der sogenannten Task-Force 01, deren Themengebiet die Zersetzungsgasanalyse des Isolieröls ist. Seit diesem Jahr gibt es neu die Task-Force 03, welche sich ausschließlich mit der Problematik der HPLC-Isolierölanalyse beschäftigt. Aus der Arbeit in diesen Gremien ist zu berichten, daß bereits einige Elektrizitätsgesellschaften ihre ölsolierten Transformatoren mittels der HPLC-Meßtechnik untersuchen lassen. Die ENEL in Italien z.B. berichtete schon vor 4 Jahren über eine Serienuntersuchung von über 200 Transformatoren mit der neuen Meßtechnik.

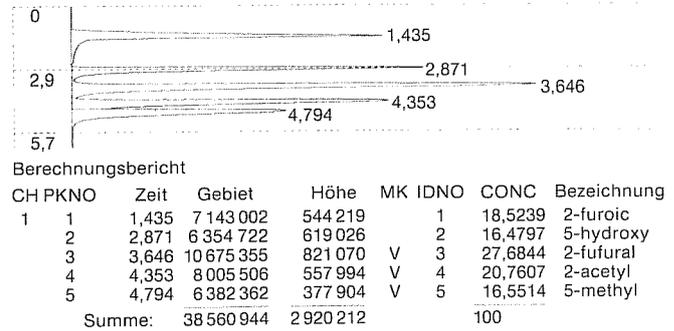


Bild 6. HPLC-Chromatogramm von Furanen.

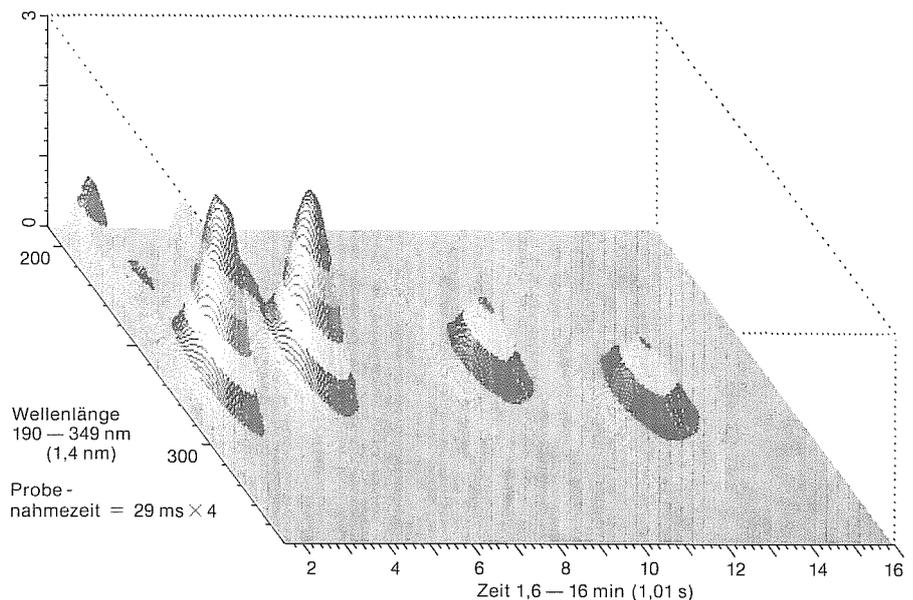


Bild 7. „DIODE-ARRAY“-Chromatogramm.

Auch in England werden die ölsolierten Transformatoren seit mehreren Jahren bereits mit HPLC bezüglich Papierabbauprodukten untersucht, und auch aus Australien liegen Berichte über derartige systematische Untersuchungen vor. Als hauptsächlich auftretende Verbindung wurde dabei Furfurol erkannt. Allerdings konnten in einzelnen Fällen 5-Methylfuran-2-carbaldehyd und 2-Furfurylmethylketon beobachtet werden. ENEL [4] berichtet in einem Fall von einem Windungsschluß der Unterspannungswicklung eines 19 Jahre alten 15/250-kV-190-MVA-Transformators. Kurz vor dem Ereignis ergab die HPLC-Analyse des Isolieröls 3,2 ppm Furfurol mit Spuren von anderen Furanen. Eine Untersuchung des Isolationspapiers nach dem Vorfall ergab D.P.-Werte von 130 bis 450. Wenn man diese Ergebnisse mit einem D.P.-Wert von etwa 1000 für neues Papier vergleicht, folgt daraus, daß das Isolierpapier bereits stark gealtert war.

Die nähere Untersuchung des Papiers zeigte, daß auf diesem außerdem große Mengen an weiteren Furanen absorbiert waren, und zwar genau jene, welche auch als Papierabbauprodukte vermutet wurden. Interessanterweise wurden vom Isolieröl dieses Transformators seit 15 Jahren regelmäßig Zersetzungsgasanalysen durchgeführt, welche durchweg niedrige und vor allem stabile Gehalte an gesättigten Kohlenwasserstoffen ergaben, was im Regelfall als natürliche Alterung zu deuten ist. Die normalerweise auf eine Papierzersetzung hindeutenden Kohlenoxide CO und CO₂ hingegen wurden bei diesen Untersuchungen nur in solchen Mengen vorgefunden, die keine anomale Papierzersetzung erkennen ließen.

Gerade dieser Fall verdeutlicht somit die Vorteile der HPLC-Untersuchungen: Sie sind eine wertvolle Ergänzung zu den Zersetzungsgasanalysen des Isolieröls als Mittel der Betriebsüberwachung von ölsolierten Transformatoren, Durchführungen und Meßwandlern. Die Gasanalyse wird zweifellos nach wie vor das wichtigste Instrument zur Fehlerfrüherkennung bleiben, doch sollte die Zusatzinformation, welche uns eine HPLC-Analyse gibt, nicht außer acht gelassen werden. Gerade bei den eben erwähnten Meßwandlern gibt es noch eine Reihe ungelöster Probleme. Es ist — leider — bekannt, daß hier und da Wandler spontan und ohne Vorwarnung aus oftmals unerklärlichen Gründen einen elektrischen Durchschlag erleiden und sogar explodieren. Solche Explosionen beschädigen nicht nur die benachbarten elektrischen Anlagen, sie bilden auch eine Gefahr für das Anlagenpersonal. Es ist z.B. bekannt, daß hochfrequente transiente Störungen in Wandlern, wie sie im Zusammenhang mit Trenneroperationen entstehen, zu Funkenentladungen führen können. Solche Funkenentladungen sind zwar intensitätsschwach, aber dennoch in der Lage, die Papierisolation allmählich zu perforieren. Zu irgendeinem Zeitpunkt ist die Feststoffisolation derart geschwächt, daß ein stromstarker elektrischer Durchschlag — mit all seinen Auswirkungen — zu befürchten ist. Liegt ein solcher Fall vor, so besteht die berechnete Hoffnung, mit einer HPLC-Analyse rechtzeitig einen entsprechenden Hinweis zu bekommen — zumal dann, wenn die Zersetzungsgasanalyse elektrische Entladungen, etwa durch das Vorhandensein von Acetylen, erkennen läßt.

Das Verfolgen derartiger Hinweise und Vorfälle ist das erklärte Ziel der genannten CIGRE Working Group. Daher richtet sich der Appell an die Betreiber von Transformatoren und Wandlern, diese Arbeit zu unterstützen. Letztendlich sind es die Betreiber dieser Geräte, die am meisten davon profitieren, nämlich deren Ausfall in einem ungeeigneten Moment zu verhindern. Seit 1989 gibt es ebenso bei der IEC im Technical Committee Nr. 10 „Fluids for electro-technical applications“ eine diesbezügliche Arbeitsgruppe. Diese Arbeitsgruppe hat das Ziel, eine Standardmethode für die Analyse der Furane in Isolieröl zu entwickeln in Analogie zu dem bewährten Standard 567, welcher die Zersetzungsgasanalytik regelt.

Zusammenfassung

Mit der HPLC-Analytik steht jetzt eine Meßmethode zur Verfügung, die es ermöglicht, rechtzeitig den anomalen Abbau der Feststoffisolation in ölsolierten, elektrischen Geräten zu erkennen und mögliche Schritte einzuleiten, bevor ein größeres Schadensereignis eintritt.

Literatur

- [1] Müller, R., Schliesing, H., und Soldner, K.: *Elektrizitätswirtschaft* 73 (1974), S. 683 bis 687.
- [2] Dörnenburg, E., und Hutzel, O.: *etz-a* 98 (1977), S. 211—215.
- [3] Krabbe, H.-J.: *Sammelband VGB-Konferenz „Chemie im Kraftwerk 1980“*, S. 5—9.
- [4] Serena, E.: *CIGRE Meeting in Paris — August 29th, 1986, WG 15-01, Document 15-86* (1986).