

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Juli 2017 (27.07.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/125214 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
G01N 33/28 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2016/081150
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
15. Dezember 2016 (15.12.2016)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
A50022/2016 18. Januar 2016 (18.01.2016) AT
- (71) **Anmelder: OMICRON ELECTRONICS GMBH** (AT); Oberes Ried 1, 6833 Klaus (AT).
- (72) **Erfinder: SONNENBERG, David;** Amselstrasse 4, 22081 Hamburg (DE). **GISELBRECHT, Dietmar;** Rummergasse 17B W34, 6900 Bregenz (AT).
- (74) **Anwalt: BANZER, Hans-Jörg;** Kraus & Weisert, Thomas-Wimmer-Ring 15, 80539 München (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** DEVICE AND METHOD FOR PREPARING AN ANALYSIS OF GAS DISSOLVED IN A FLUID, AND ANALYSIS SYSTEM FOR THE ANALYSIS OF GAS DISSOLVED IN A FLUID

(54) **Bezeichnung :** VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUM VORBEREITEN EINER ANALYSE VON IN EINEM FLUID GELÖSTEM GAS UND ANALYSESYSTEM ZUR ANALYSE VON IN EINEM FLUID GELÖSTEM GAS

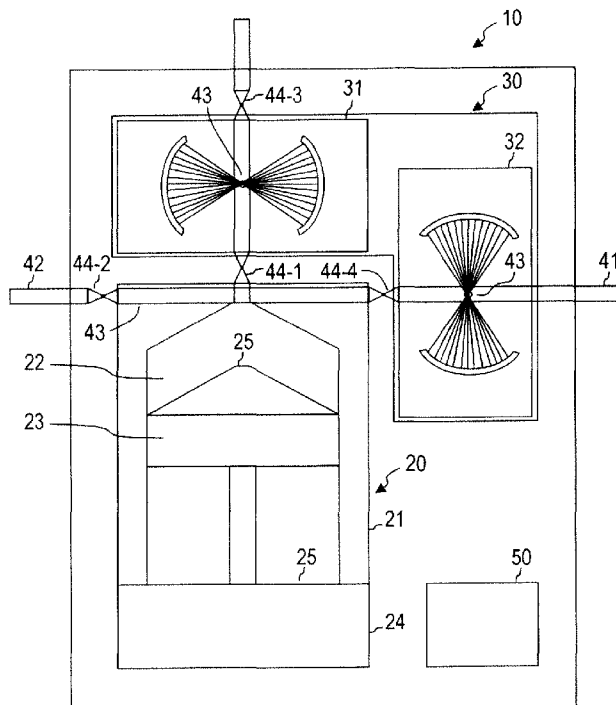


FIG. 1

(57) **Abstract:** The invention relates to a device (10) for preparing an analysis of gas dissolved in a fluid, comprising a pump (20) having a housing (21) for conveying the fluid, wherein a sample chamber (22) is formed inside the housing (21) for degassing the fluid, in order to extract gas dissolved in the fluid in the sample chamber (22), wherein the pump (20) is configured to carry out the degassing of the fluid in the sample chamber (22), and comprising a reactor (30) which is configured to bring about a physical interaction depending on the extracted gas.

(57) **Zusammenfassung:** Eine Vorrichtung (10) zum Vorbereiten einer Analyse von in einem Fluid gelöstem Gas umfasst eine Pumpe (20) mit einem Gehäuse (21) zum Fördern des Fluids, wobei im Inneren des Gehäuses (21) ein Probenraum (22) zum Entgasen des Fluids ausgebildet ist, um in dem Fluid gelöstes Gas in dem Probenraum (22) zu extrahieren, wobei die Pumpe (20) dazu eingerichtet ist, das Entgasen des Fluids in dem Probenraum (22) durchzuführen, und einen Reaktor (30), welcher dazu eingerichtet ist, eine physikalische Wechselwirkung in Abhängigkeit von dem extrahierten Gas herbeizuführen.

WO 2017/125214 A1

WO 2017/125214 A1 

RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, **Veröffentlicht:**
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, — *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz*
TG). *3)*

**Vorrichtung und Verfahren zum Vorbereiten einer Analyse von in einem Fluid
gelöstem Gas und Analysesystem zur Analyse von
in einem Fluid gelöstem Gas**

5

GEBIET DER ERFINDUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zum Vorbereiten
10 einer Analyse von in einem Fluid gelöstem Gas sowie ein entsprechend ausgestaltetes
Analysesystem zur Analyse von in einem Fluid gelöstem Gas.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

15 Analysen von Fluiden hinsichtlich ihrer flüssigen und/oder gasförmigen Bestandteile
besitzen bekanntermaßen ein breites Anwendungsspektrum, etwa in der Entsorgung
(Phenole in Klärschlamm), der Forensik (Screening von Lacksplittern, Alkohol in Blut),
der Umweltanalytik (Belastung von Blättern oder Nadeln, Benzol-Toluol-Ethylbenzol-
Xylol aus Boden), der Schadstoffanalytik (Restmonomer- und Lösungsmittelgehalte in
20 industriellen Polymeren, Farben, Kunststoffen, Baustoffen; Innenraumbelastung aus
Teppich- oder Polsterproben), dem Automobilbereich (Ausdünstung von Kunststoffen
in Autoinnenräumen), der Pharmaanalytik (Restlösemittel in pharmazeutischen Pro-
dukten) oder auch zur bloßen Bestimmung oder Kontrolle einer Fluidzusammenset-
zung (z.B. Aromakomponenten in Lebensmitteln, Duftkomponenten für Parfums und
25 Kosmetika).

Ein weiteres Anwendungsfeld besteht in der Wartung technischer Betriebsmittel, in
welchen spezielle Fluide zum Einsatz kommen. Beispielsweise können Betriebsmittel
in der Energieversorgung, wie etwa Leistungstransformatoren, Messwandler, Hoch-
30 spannungskabel, –durchführungen oder –schalter, mit Isolierölen befüllt sein, welche
insbesondere die Durchschlagsfestigkeit der Betriebsmittel sicherstellen. Derartige
Betriebsmittel sind in der Regel hochwertig und werden daher proaktiv gewartet, um
eine fortgesetzte Betriebsbereitschaft abzusichern.

Außergewöhnliche Beanspruchungen der Betriebsmittel durch Überbelastung, partielle Überhitzung oder chemische Zersetzung können das Isoliervermögen des Betriebsmittels und die Betriebssicherheit herabsetzen. Solche Beanspruchungen gehen jedoch auch mit einer Entwicklung diverser Spaltgase einher, welche sich in dem Isolieröl lösen und mittels Gas-in-Öl-Analysen ("Dissolved Gas Analysis", DGA) bestimmbar sind. Bestimmte Gasmuster erlauben dabei sogar den Rückschluss auf bestimmte Beanspruchungen. Prinzipiell erlaubt dies einen Rückschluss auf das Isoliervermögen des Betriebsmittels und den Zustand des Isolieröls, und eine auf dieser Basis erfolgende kontinuierliche Überwachung kann drohende Ausfälle der betreffenden Betriebsmittel rechtzeitig aufdecken.

Im Rahmen von Gas-in-Öl-Analysen wird eine Ölprobe genommen, das darin gelöste Gas zumindest teilweise extrahiert und auf die Art und Konzentration von Gasbestandteilen hin analysiert. Diese Analyse ist auch vor Ort mit tragbaren Analysevorrichtungen zur mobilen Gas-in-Öl-Analyse oder als fest installierte Prozessüberwachungsvariante (Online-DGA/Offline-DGA) möglich.

Ein Beispiel für eine Vorrichtung zur Online-DGA ist in der WO 2007/115807 A8 offenbart und kombiniert eine Headspace-Methode zur Gasextraktion mit einer photoakustischen Infrarot-Spektroskopie zur Gasanalyse. Eine weitere beispielhafte Vorrichtung zur Offline- oder Online-DGA ist in der US 6,391,096 B1 beschrieben. Darin wird eine membranbasierte Gasextraktion und eine Gasdetektion mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor offenbart. Bei ansonsten gleichen Merkmalen verweist die US 8,075,675 B2 bei der Gasdetektion ganz allgemein auf Gaschromatographie. Die US 6,365,105 B1 offenbart eine Online-DGA basierend auf der Headspace-Methode und einer wärmeleitfähigkeitsbasierten Gasanalyse. Die US 2014/0053626 A1 offenbart eine Vorrichtung zur Online-DGA mit membranbasierter Gasextraktion und einer ganz allgemeinen Gasdetektion. In der WO 2013/076618 A1 wird vorgeschlagen, eine membranbasierte Gasextraktion mit einem allgemeinen Gaskonzentrationssensor zu kombinieren. Die DE 10 252 652 A1 offenbart eine Mehrperioden-Vakuumextraktion in Kombination mit einer ganz allgemeinen Gaschromatographie. Die CN 1645107 A und die CN 100351624 C offenbaren zusammengefasst eine Headspace-Methode in Verbindung mit einer ramanspektroskopischen Gasdetektion. In der CN 104165880 A ist eine

membranbasierte Gasextraktion mit einer ramanspektroskopischen Gasdetektion offenbart. Die US 8,383,855 B2 schlägt vor, eine Gas-in-Flüssigkeits-Analyse mittels ramanspektroskopischer Gasdetektion durchzuführen, welche sich wiederum auf eine optische Multi-Pass-Zelle stützt.

5

Ganz allgemein stellt der bekannte Stand der Technik Vorrichtungen zur mobilen Gas-in-Öl-Analyse bereit, in welchen eine jeweilige Größe der Vorrichtung durch deren Einzelteile bestimmt ist. Eine große Zahl von Einzelteilen führt demnach zu entsprechenden Abmessungen, was insbesondere für die beabsichtigte mobile Anwendung hinderlich ist. Ferner sind jeweils lediglich die Gasbestandteile des zu untersuchenden Fluids bestimmbar, nicht die Flüssigkeit in dem Fluid. Zudem wird jeweils eine bestimmte Methode zur Entgasung des Fluids unterstützt.

10

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

15

Es besteht daher ein Bedarf an Vorrichtungen und Verfahren zum Vorbereiten einer Analyse von in einem Fluid gelöstem Gas sowie an Analysesystemen zur Analyse von in einem Fluid gelöstem Gas, welche die genannten Nachteile des Stands der Technik beheben.

20

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine Vorrichtung mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1, durch ein Analysesystem mit den Merkmalen des Patentanspruchs 15 und durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Patentanspruchs 16 gelöst. Die abhängigen Ansprüche definieren bevorzugte und vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung.

25

Eine Vorrichtung zum Vorbereiten einer Analyse von in einem Fluid gelöstem Gas nach einem Ausführungsbeispiel umfasst eine Pumpe mit einem Gehäuse zum Fördern des Fluids. Im Inneren des Gehäuses ist ein Probenraum zum Entgasen des Fluids ausgebildet ist, um in dem Fluid gelöstes Gas in dem Probenraum zu extrahieren. Die Pumpe ist dazu eingerichtet, das Entgasen des Fluids in dem Probenraum durchzuführen, d.h. die Entgasung findet unmittelbar in dem Probenraum der Pumpe statt. Die Pumpe umfasst ferner einen Reaktor, welcher dazu eingerichtet ist, eine physikalische Wechselwirkung in Abhängigkeit von dem extrahierten Gas herbeizuführen.

30

Durch den im Inneren des Gehäuses ausgebildeten Probenraum entfällt der Raumbedarf einer extern ausgebildeten Pumpe. So ergibt sich eine kompaktere Bauweise der Vorrichtung. Zudem ist nur eine sehr geringe Probenmenge von Gas (beispielsweise < 10 ml) bzw. Flüssigkeit (beispielsweise < 30 ml) zum Analysieren erforderlich.

Der übergeordnete Begriff Fluid bezeichnet hier insbesondere Gase und Flüssigkeiten. Als Probenraum wird insbesondere ein druckfest eingegrenzter Raum zur Aufnahme einer Fluidprobe, welche einer Analyse zu unterziehen ist, verstanden. Eine Analyse ist dabei insbesondere eine Untersuchung zum Bestimmen von Einzelbestandteilen einer zusammengesetzten Substanz, etwa einer Zusammensetzung eines in der Fluidprobe gelösten Gases. Mit Entgasen wird hier ein gesteuertes Entfernen von flüchtigen Substanzen, insbesondere Gasen, aus der Fluidprobe verstanden.

Das Entgasen kann ein Verfahren umfassen, welches aus der Gruppe bestehend aus monoperiodischer Vakuumextraktion, mehrperiodischer Vakuumextraktion und Headspace-Verfahren ausgewählt ist.

Dadurch besteht eine Wahlmöglichkeit beim Entgasen des Fluids zwischen unterschiedlichen Verfahren, welche allesamt die Anforderung der Norm EN 60567 erfüllen bzw. diesen Anforderungen entsprechen.

Bei einer monoperiodischen Vakuumextraktion wird die Fluidprobe mehrmalig einem definierten Unterdruck ausgesetzt (im Minutenbereich), sodass eine Partialentgasung der Probe stattfindet.

Bei einer mehrperiodischen Vakuumextraktion wird angestrebt, so viel gelöstes Gas wie möglich aus mehreren Proben des Fluids herauszulösen. Hierzu werden die mehreren Proben nacheinander jeweils mehrmalig einem definierten Unterdruck ausgesetzt, was einer Reihe monoperiodischer Vakuumextraktionen mit einer jeweils neuen Probe entspricht.

Bei dem Headspace-Verfahren, auch Dampfraum-Verfahren genannt, steht die Fluidprobe in Kontakt mit einem Dampfraum über der Fluidprobe („Headspace“). Teile des

in der Fluidprobe gelösten Gases gehen unter Gleichgewichtsbedingungen von Temperatur, Druck und Erschütterung in den Dampfraum über.

5 Die Pumpe kann aus der Gruppe bestehend aus Kolbenpumpe und Membranpumpe ausgewählt sein.

Derartige Pumpen sind einfach aufgebaut und haben eine geringe Ausfallneigung.

10 Beispielsweise ist bei einer als Kolbenpumpe ausgebildeten Pumpe ein Rauminhalt des Probenraums durch ein Anheben oder ein Absenken eines Kolbens der Pumpe veränderbar.

Die Pumpe kann einen Aktor umfassen, welcher aus der Gruppe bestehend aus Rührer und Sonotrode ausgewählt ist.

15

Rührer oder Sonotroden können die Entgasung der Fluidprobe optimieren.

20 Unter Sonotroden werden insbesondere Werkzeuge verstanden, welche durch eingeleitete hochfrequente mechanische Schwingungen (Ultraschall) in Resonanz versetzt werden und damit eine Bearbeitungsaufgabe erfüllen.

Der Reaktor kann dazu eingerichtet sein, eine spektrale Änderung einer Strahlung in Abhängigkeit von dem extrahierten Gas herbeizuführen.

25 Die Strahlung kann dabei beispielsweise einer Absorption oder einer Streuung durch eine Anzahl von Bestandteilen des extrahierten Gases unterliegen.

Der Reaktor kann dazu eingerichtet sein, eine Raman-Streuung einer einfallenden Laserstrahlung in Abhängigkeit von dem extrahierten Gas herbeizuführen.

30

Raman-Streuung bezeichnet insbesondere eine inelastische Streuung von Licht einer bestimmten Frequenz aufgrund inelastischer Stöße zwischen Photonen und Molekülen. Einerseits führt dies zu Veränderungen der Schwingungs- und Rotationsanre-

gungszustände der wechselwirkenden Moleküle, andererseits werden Teile des einfallenden Lichts gestreut. Das Streulicht weist insbesondere höhere und niedrigere Frequenzen als die eingestrahlte Frequenz auf. Diese sogenannte Raman-Emission erlaubt insbesondere einen Rückschluss auf Art und Konzentration der wechselwirkenden Moleküle. Bevorzugt wird die Raman-Streuung von einfarbigem Licht, etwa Laserlicht, herbeigeführt, da die höheren und niedrigeren Frequenzen der sich ergebenden Raman-Emission im Verhältnis zu der eingestrahlten Frequenz leicht ermittelbar sind.

5
10 Der Reaktor kann eine optische Multi-Pass-Messzelle umfassen, um die Raman-Streuung der einfallenden Laserstrahlung in Abhängigkeit von dem extrahierten Gas herbeizuführen.

Eine optische Multi-Pass-Messzelle stellt in einem geringen Volumen eine lokale Erhöhung der Laserleistungsdichte bereit. Hierzu umfasst die Zelle einander gegenüberstehende und aufeinander abgestimmte fokussierende Spiegel, welche einen einfallenden Lichtstrahl mehrfach hin- und herwerfen. Das in der Fokusebene der Spiegel gestreute Licht wird senkrecht zu den Fokussierspiegeln mittels Kollimationsoptiken gesammelt und zu einem Detektor geführt. Da durch die Fokussierung der Laserlichts der Streuprozess verstärkt wird, wird der Raman-Effekt bezüglich einer Konzentration von wechselwirkenden Molekülen empfindlicher.

15
20 Optische Multi-Pass-Messzellen sind zur Analyse von gasförmigen Bestandteilen des Fluids wie auch von flüssigen Bestandteilen des Fluids einsetzbar. Für die Analyse von Gasen eignen sich insbesondere solche optische Multi-Pass-Messzellen mit Zellenvolumen < 2 ml. Die Messung des Gases kann im Fluss oder mit erhöhtem Druck durchgeführt werden.

30 Bei Gasen sind etwa folgende Informationen bestimmbar: Gaszusammensetzung und -konzentration mit nur einer Messtechnik, homonukleare (z.B. N₂, O₂, H₂) und komplexe Moleküle (z.B. C_nH_n, C_nO_n) sowie Einzelgase und Gasgemische bei hoher Genauigkeit (< 50 ppm) und klarer Separierung.

Der Reaktor kann eine weitere optische Multi-Pass-Messzelle umfassen, um eine Raman-Streuung einer weiteren einfallenden Laserstrahlung in Abhängigkeit von einer Flüssigkeit in dem Fluid herbeizuführen.

5 Mit der weiteren optischen Multi-Pass-Messzelle kann auch eine Wechselwirkung von flüssigen Bestandteilen des Fluids mit eingestrahlem Licht herbeigeführt werden, wahlweise auch gleichzeitig mit jener der gasförmigen Bestandteile. Beispielsweise können dadurch die Hauptkomponenten der chemischen Struktur der Flüssigkeit bestimmt werden. Sofern es sich bei dem Fluid um ein Öl handelt, werden dabei Infor-
10 mationen wie etwa Ölqualität, Alterungszustand, Aufbrechen von CH-Ketten, Alterungsindikator 2-Fal (Furan), Oxidation, Säuren, korrosiver Schwefel, Benzene, Verunreinigungen wie polychlorierte Biphenyle (PCB), Papierpartikel im Öl (über Fluoreszenz) und Ölzusammensetzung, insbesondere hinsichtlich Inhibitorgehalt und Oxidationsstabilität, zugänglich.

15

Zur Analyse von Flüssigkeiten sind insbesondere solche optische Multi-Pass-Messzellen geeignet, welche ein Flüssigkeitsvolumen < 2 ml aufnehmen. Die Messung an einer Flüssigkeit kann auch im Fluss durchgeführt werden.

20 Die Pumpe kann dazu eingerichtet sein, zum Fördern des Fluids einen Rauminhalt des Probenraums zu verändern.

Die Pumpe kann dazu eingerichtet sein, zum Entgasen des Fluids den Rauminhalt des Probenraums so zu vergrößern, dass ein definierter Unterdruck entsteht. Die Pumpe
25 kann auch dazu eingerichtet sein, den Gasdruck in der Multipass-Zelle zu verändern. Die bereits vorhandene Pumpe kann demzufolge auch zum Entgasen eingesetzt werden, ohne den Raumbedarf der Vorrichtung zu vergrößern. Dies trägt zusätzlich zu einem kompakten, raumsparenden Aufbau der Vorrichtung bei.

30 Eine zum Entgasen geeignete Pumpe verfügt vorzugsweise über einen durch das Gehäuse und den Kolben mit Aktor ausgebildeten Probenraum, dessen Rauminhalt maximal das zehnfache bis zwanzigfache des Volumens des zu entgasenden Fluids umfasst. Bevorzugt ist die Pumpe derart ausgestaltet, dass in dem Probenraum ein Unterdruck $< 0,001$ mbar realisierbar ist.

Zudem weist der Probenraum vorzugsweise eine Leckrate $Q_L < 5 \cdot 10^{-6}$ mbar·l/s auf.

5 Mit dem definierten Unterdruck sind die bereits erwähnten Entgasungsverfahren der monoperiodischen Vakuumextraktion sowie der mehrperiodischen Vakuumextraktion realisierbar, und dabei je nach Anforderungen kurzfristig und frei wählbar.

10 Die Vorrichtung kann ferner eine Fluidverbindung zum Fördern des Fluids zwischen der Pumpe einerseits und einem Fluideinlass, einem Fluidauslass und/oder dem Reaktor der Vorrichtung andererseits umfassen, welche mittels steuerbarer Ventile durchschaltbar sind.

15 Der Fluideinlass und der Fluidauslass sind dabei externe Fluidschnittstellen der Vorrichtung zu einer Umgebung derselben.

Die Vorrichtung kann zum Vorbereiten einer Analyse von in einem Öl gelöstem Gas ausgestaltet sein.

20 Die Vorrichtung kann tragbar ausgestaltet sein, sodass sie sich neben einer Festinstallation bevorzugt für eine mobile Diagnostik eignet. Alternativ kann die Vorrichtung auch zur festen Installation an einem zu analysierenden Betriebsmittel, insbesondere einem energietechnischen Betriebsmittel bzw. einem Betriebsmittel der Energieversorgung, wie etwa einem Leistungstransformator, einem Messwandler, einem Hochspannungskabel, einer Hochspannungsdurchführung oder einem Hochspannungsschalter, 25 ausgestaltet sein, um somit vor Ort einen Test des jeweiligen Betriebsmittels zu ermöglichen.

30 Ein Analysesystem zur Analyse von in einem Fluid gelöstem Gas umfasst eine Vorrichtung zum Vorbereiten der Analyse des in dem Fluid gelösten Gases und eine Analyseeinrichtung zum Durchführen der Analyse des in dem Fluid gelösten Gases.

Das Analysesystem ermöglicht insbesondere eine Bestimmung der Zusammensetzung des Fluids sowohl hinsichtlich des gelösten Gases als auch hinsichtlich der Flüssigkeit in dem Fluid.

Das Analysesystem kann zum Analysieren von in einem Öl eines ölisolierten Hochspannungsbetriebsmittels, beispielsweise eines Transformators etc., gelöstem Gas ausgestaltet sein, um somit anhand der Zusammensetzung des Gases auf den Zustand des Betriebsmittels schließend zu können. Diese Anwendung wird auch als Gas-in-Öl-Analyse ("Gas-In-Oil Analysis") oder Analyse gelöster Gase ("Dissolved Gas Analysis", DGA) bezeichnet. Die vorliegende Erfindung ist jedoch nicht auf diesen bevorzugten Anwendungsfall beschränkt, sondern kann grundsätzlich auch für andere Analyseanwendungen verwendet werden, bei denen Gas aus einem Fluid zur Analyse zu extrahieren ist.

Ein Verfahren zum Vorbereiten einer Analyse von in einem Fluid gelöstem Gas nach einem Ausführungsbeispiel umfasst ein Fördern des Fluids mittels einer Pumpe, ein Entgasen des Fluids in einem Probenraum der Pumpe, wobei das in dem Fluid gelöste Gas extrahiert wird, und ein Herbeiführen einer physikalischen Wechselwirkung in Abhängigkeit von dem extrahierten Gas.

Das Verfahren ist vorteilhafterweise nicht invasiv, d.h. das Betriebsmittel kann während der Durchführens des Verfahrens im Wertschöpfungsprozess aktiv bleiben. Ansonsten entsprechen die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens den Vorteilen der erfindungsgemäßen Vorrichtung, welche vorab im Detail ausgeführt worden sind, sodass hier auf eine Wiederholung verzichtet wird.

Das Verfahren kann mit der Vorrichtung zum Vorbereiten einer Analyse von in einem Fluid gelöstem Gas gemäß den zuvor beschriebenen Ausführungsformen durchgeführt werden.

KURZE BESCHREIBUNG DER FIGUREN

Die Erfindung wird nachfolgend anhand bevorzugter Ausführungsformen und unter Bezugnahme auf die Zeichnungen näher erläutert, wobei gleiche Bezugszeichen gleiche oder ähnliche Elemente bezeichnen.

Fig. 1 zeigt ein schematisches Blockschaltbild einer Vorrichtung nach einem Ausführungsbeispiel der Erfindung.

5 Fig. 2 zeigt ein schematisches Blockschaltbild eines Analysesystems nach einem Ausführungsbeispiel.

Fig. 3 zeigt Verfahrensschritte eines Verfahrens nach einem Ausführungsbeispiel.

10 DETAILLIERTE BESCHREIBUNG VON AUSFÜHRUNGSBEISPIELEN

Die Figuren sind schematische Darstellungen verschiedener Ausführungsformen der Erfindung. In den Figuren dargestellte Elemente sind nicht notwendigerweise maßstabsgetreu dargestellt, sondern vielmehr derart wiedergegeben, dass ihre Funktion und ihr Zweck dem Fachmann verständlich werden.

Fig. 1 zeigt ein schematisches Blockschaltbild einer Vorrichtung 10 nach einem Ausführungsbeispiel der Erfindung.

20 Die Vorrichtung 10 umfasst demzufolge eine Pumpe 20 und einen Reaktor 30.

Die Pumpe 20 dient zum Fördern eines Fluids, insbesondere von Öl, und weist ein Gehäuse 21 auf. Im Inneren des Gehäuses 21 der Pumpe 20 ist ein Probenraum 22 zum Entgasen des Fluids ausgebildet. Mit anderen Worten ist die Pumpe derart ausgestaltet, dass sie ein in dem Fluid gelöstes Gas in dem Probenraum 22 extrahieren kann, d.h. die Pumpe 20 und der Probenraum 22 sind Bestandteile einer in die Pumpe integrierten Entgasungseinrichtung.

Die Pumpe 20 ist als Kolbenpumpe mit einem Kolben 23 ausgestaltet. Mittels eines mechanischen Antriebs 24 ist der Kolben 23 stufenlos zwischen einer ausgefahrenen Stellung, in welcher ein Rauminhalt des Probenraums 22 minimal ist, und einer zurückgezogenen Stellung, in welcher der Rauminhalt des Probenraums 22 maximal ist, verstellbar. Der veränderliche Rauminhalt des Probenraums 22 ermöglicht ein Fördern und Entgasen des Fluids sowie eine Druckänderung im Messraum 43.

Ein als Sonotrode ausgebildeter Aktor 25, welcher an dem Kolben 23 oder am Antriebsblock befestigt ist und in den Probenraum 22 ragt, optimiert das Entgasen und ist somit vorzugsweise ebenfalls Bestandteil der Entgasungseinrichtung. Der Kolben 23 und der Aktor 25 sind dabei so an die Form des Gehäuses 21 angepasst, dass der Rauminhalt des Probenraums 22 in der ausgefahrenen Stellung des Kolbens 23 verschwindet.

Die Pumpe 20 ist dazu ausgestaltet, das Entgasen des Fluids in dem Probenraum 22 durchzuführen. Das Entgasen kann auf eine von mehreren Arten erfolgen, nämlich durch monopersistische Vakuumextraktion, mehrpersistische Vakuumextraktion oder durch ein Headspace-Verfahren. Diese Varianten unterscheiden sich voneinander in der Art und Häufigkeit der Ansteuerung des Kolbens 23 durch den Antrieb 24.

In dem Reaktor 30 der Vorrichtung 10 ist insbesondere eine Raman-Streuung einer einfallenden Laserstrahlung in Abhängigkeit von dem extrahierten Gas herbeiführbar. Hierzu umfasst der Reaktor 30 eine der Pumpe 20 nachgeschaltete optische Multi-Pass-Messzelle 31. Diese erhöht die zur Verfügung stehende Laserleistungsdichte in der Fokusebene der Sammeloptiken derart, dass die Raman-Streuung eine hohe Empfindlichkeit bezüglich einer Konzentration des extrahierten Gases aufweist.

Mit dem Reaktor 30 ist darüber hinaus eine Raman-Streuung einer weiteren einfallenden Laserstrahlung in Abhängigkeit von einer Flüssigkeit in dem Fluid herbeiführbar. Dies erfolgt mittels einer weiteren optischen Multi-Pass-Messzelle 32, welche der Pumpe 20 vorgeschaltet ist und durch welche die Pumpe 20 das Fluid von einem Fluideinlass 41 der Vorrichtung 10 in den Probenraum 22 der Pumpe 20 fördert.

Die Vorrichtung 10 umfasst ferner eine sich zwischen dem Fluideinlass 41 und einem Fluidauslass 42 erstreckende Fluidverbindung 43 zum Fördern des Fluids von und zu der Pumpe 20, welche Fluidleitungen 43 aufweist, die mittels steuerbarer Ventile 44-1 bis 44-4 in verschiedener Weise durchschaltbar sind. So kann etwa bei einem Vergrößern des Rauminhalts des Probenraums 22 eine an dem Fluideinlass 41 verfügbare Fluidprobe durch die weitere optische Multi-Pass-Messzelle 32 hindurch dem Proben-

raum 22 der Pumpe 20 zugeführt werden, oder ein in der optischen Multi-Pass-Messzelle 31 analysiertes Gas in den Probenraum 22 abgeführt werden. Gleichmaßen kann durch ein Verkleinern des Rauminhalts des Probenraums 22 das aus dem Fluid extrahierte Gas der optischen Multi-Pass-Messzelle 31 zugeführt oder allgemein der
5 Inhalt des Probenraums 22 zu dem Fluidauslass 42 hin abgeführt werden.

Des Weiteren umfasst die Vorrichtung 10 eine Steuereinrichtung 50, welche dazu eingerichtet ist, den Antrieb 24, den Aktor 25 und die Ventile 44 koordiniert anzusteuern. Dadurch kann bedarfsweise eine definierte Durchschaltung des Messraum 43 zwischen
10 - dem Fluideinlass 41 und dem Probenraum 22 der Pumpe 20,
- dem Probenraum 22 und der Multi-Pass-Zelle 31, oder
- dem Probenraum 22 und dem Fluidauslass 42
erfolgen. Zudem ist der Probenraum 22 druckfest verschließbar.

15 Ferner kann die Steuereinrichtung 50 den Antrieb 24 derart betätigen, dass der Kolben 23 eine definierte Position zwischen der ausgefahrenen Stellung und der zurückgezogenen Stellung einnimmt. So ist in Abhängigkeit von einer vorherigen Position des Kolbens 23 eine Änderung des Rauminhalts des Probenraums 22, und daran anknüpfend in Abhängigkeit von einer jeweiligen Durchschaltung der Fluidverbindung 43 eine
20 Druckänderung in dem Probenraum herbeiführbar. Ein Unterdruck kann zum Ansaugen einer Substanz, etwa einer Fluidprobe, in den Probenraum 22 oder zum Entgasen des Fluids in dem Probenraum 22 dienen. Ein Überdruck ist für ein Abführen von Substanzen aus dem Probenraum 22 einsetzbar. Zuzüglich ist eine Druckeinstellung in
25 der Messzelle 43 mit der Position des Kolbens 23 möglich.

Ein Betätigen des Aktors 25 durch die Steuereinrichtung 50 kann das Entgasen des Fluids optimieren.

30 Fig. 2 zeigt ein schematisches Blockschaltbild eines Analysesystems 60 nach einem Ausführungsbeispiel.

Es weist eine Vorrichtung 10 und eine Analyseeinrichtung 70 auf.

Die Vorrichtung 10 dient darin zum Vorbereiten der Analyse des in dem Fluid gelösten Gases. Dabei wird insbesondere das in dem Fluid gelöste Gas extrahiert und der optischen Multi-Pass-Zelle 31 zugeführt.

5 In der Analyseeinrichtung 70 wird daran anknüpfend die Analyse des in dem Fluid gelösten Gases durchgeführt. Dies umfasst zunächst, eine Laserstrahlung zu erzeugen und durch die optische Multi-Pass-Zelle 31 der Vorrichtung 10 zu leiten, um das darin befindliche, aus dem Fluid extrahierte Gas mit der Laserstrahlung wechselwirken zu lassen. Zudem ist die Analyseeinrichtung 70 dazu eingerichtet, ein aus der Wechselwirkung resultierendes Strahlungsspektrum zu erstellen und mit einer Anzahl von Referenzspektren bekannter Gase oder statistischen Verfahren automatisiert abzugleichen, um eine Zusammensetzung des extrahierten Gases zu bestimmen. Damit ist das Analysesystem 60 etwa zur Analyse von Fehlergasen, welche in einem Öl eines ölsolierten Hochspannungsbetriebsmittels gelöst sind, einsetzbar. Die Analyseeinrichtung 70 kann beispielsweise einer Laserlichtquelle und ein Spektrometer umfassen.

Fig. 3 zeigt Verfahrensschritte 81 – 83 eines Verfahrens 80 zum Analysieren von in einem Fluid gelöstem Gas nach einem Ausführungsbeispiel.

20 Im Schritt 81 erfolgt ein Fördern des Fluids durch die Pumpe 20. Dem geht zunächst ein Evakuieren des Reaktors 30 durch die Pumpe 20 voraus. Ausgehend von der ausgefahrenen Stellung des Kolbens 23, in welcher der Probenraum 22 keinen Rauminhalt aufweist, werden hierzu die beiden an der optischen Multi-Pass-Zelle 31 angebrachte Ventil 44-1 geöffnet, um eine Fluidverbindung zwischen der Umgebung der Vorrichtung 10 oder Messraum 43 und dem Probenraum 22 durchzuschalten, und die beiden anderen Ventile 44-2, 44-4 werden geschlossen. Anschließend wird der Kolben 23 mindestens so weit in Richtung seiner zurückgezogenen Stellung (d.h. in Fig. 3 nach unten) bewegt, dass der gesamte Rauminhalt der optischen Multi-Pass-Zelle 31 in den Probenraum 22 entleert wird. Dann wird das Ventil 44-1 wieder geschlossen und stattdessen das Ventil 44-2 geöffnet, um eine Fluidverbindung zwischen dem Probenraum 22 und dem Fluidauslass 42 herzustellen. Der Kolben 23 wird sodann in seine ausgefahrene Stellung gebracht, wodurch eine Abfuhr des gesamten Inhalts des Probenraums 22 über den Fluidauslass 42 erfolgt. Dieser Prozess kann mehrmals wiederholt werden, um den geforderten Vakuumdruck zu erreichen.

Zum Fördern des Fluids wird das Ventil 44-2 wieder geschlossen und das Ventil 44-4 geöffnet, um nun eine sich von dem Fluideinlass 41 bis zu dem Probenraum 22 erstreckende Fluidverbindung bereitzustellen. Der Kolben 23 wird anschließend, wiederum ausgehend von seiner ausgefahrenen Stellung, so weit in Richtung seiner zurückgezogenen Stellung bewegt, dass sich der Probenraum 22 mit einem definierten Probenvolumen des Fluids füllt. Der Kolben 23 nimmt dabei eine Befüllungsposition ein.

Im Schritt 83-1 kann eine physikalische Wechselwirkung in Abhängigkeit von dem Fluid mit der Multi-Pass-Zelle 32 herbeigeführt werden.

Im Schritt 82 erfolgt ein Entgasen des Fluids in der Pumpe 20, beispielsweise gemäß einem der folgenden Verfahren.

a) Monoperiodische Vakuumextraktion (Entgasung einer einzelnen Fluidprobe durch Vakuum)

Ein jedes der Ventile 44-1 – 44-4 wird geschlossen, sofern es geöffnet ist. Im Anschluss wird der Kolben 23 über die Befüllungsposition hinaus so weit in Richtung seiner zurückgezogenen Stellung bewegt, bis sich ein definierter vakuumähnlicher Unterdruck ($< 0,001$ mbar) in dem Probenraum 22 ergibt.

Für eine definierte Zeitspanne, typischerweise einige Minuten, können durch die Sonotrode 25 Ultraschallschwingungen in das Fluid eingespeist werden, um die währenddessen stattfindende Entgasung des Fluids zu verbessern.

Nach Ablauf der definierten Zeitspanne wird das Ventil 44-1 geöffnet und der Kolben 23 wieder in seine Befüllungsposition zurückgeführt, um eine Fluidverbindung 43 zwischen dem Probenraum 22 und der optischen Multi-Pass-Zelle 31 durchzuschalten, mit welcher das extrahierte Gas per Druckausgleich in die optische Multi-Pass-Zelle 31 gelangt. Der Druck des extrahierten Gases wird in dem Probenraum 22 gemessen und danach das Ventil 44-1 geschlossen.

Diese Entgasungsschritte sind so oft zu wiederholen, bis sich nach der jeweiligen Entgasung in dem Probenraum 22 ein konstanter Druck einstellt oder bis eine definierte Anzahl von Entgasungszyklen erreicht ist.

5 b) Mehrperiodische Vakuumextraktion (Entgasung mehrerer Fluidproben durch Vakuum)

10 Bei dieser Entgasungsvariante werden mehrere Fluidproben jeweils einer monoperiodischen Vakuumextraktion unterzogen. Dazu werden die Verfahrensschritte 81 (mit Ausnahme des Evakuierens des Reaktors 30) und 82a mehrfach - mit jeweils einer neuen Fluidprobe - durchlaufen. Abbruchkriterium der Wiederholung ist, dass sich in der optischen Multi-Pass-Zelle 31 ein definierter Druck einstellt.

15 Dabei ist vor jeder neuen Fluidprobe der Probenraum 22 zum Fluidauslass 42 hin zu evakuieren, um Platz für die neue Fluidprobe zu schaffen. Dazu ist zunächst das Ventil 44-1 wieder zu verschließen und der Kolben 23 nacheinander erst in seine zurückgezogene Stellung und dann in seine Befüllungsposition zu stellen. Im Anschluss ist das Ventil 44-2 zu öffnen, um eine Fluidverbindung 43
20 vom Probenraum 22 zum Fluidauslass 42 durchzuschalten. Der Probenraum 22 wird dann durch ein Heben des Kolbens 23 in seine ausgefahrene Stellung vollständig entleert.

25 c) Headspace-Verfahren (einmalige Entgasung einer Fluidprobe durch Dampfdruck)

30 Davon abweichend verdampft beim Headspace-Verfahren ein Teil des in dem Fluid gelösten Gases, ohne dass ein vakuumähnlicher Druck anzuwenden ist, weil sich ein Gleichgewicht der flüchtigen Bestandteile des Fluids zwischen dem Fluid und einem darüber liegenden Dampfraum einstellt.

Dementsprechend sind zwar auch zunächst alle Ventile 44-1 – 44-4 zu schließen, sofern sie geöffnet sind. Jedoch senkt sich der Kolben 23 nur etwas ab, und es wird bereits vor der Entgasung eine Fluidverbindung 43 zwischen der

Probenkammer 22 und der optischen Multi-Pass-Zelle 31 über das Ventil 44-1 hergestellt.

5

Für eine definierte Zeitspanne, typischerweise einige Minuten bis Stunden, findet dann die Entgasung des Fluids statt.

10

Nach Ablauf der definierten Zeitspanne wird der Kolben 23 wieder in seine Befüllungsposition zurückgeführt, der Druck des extrahierten Gases in dem Probenraum 22 gemessen und das Ventil 44-1 geschlossen.

Im Schritt 83-2 wird eine physikalische Wechselwirkung in Abhängigkeit von dem extrahierten Gas herbeigeführt.

15

Der optischen Multi-Pass-Zelle 31 kann in diesem Verfahrensstadium eine Laserstrahlung zugeführt werden, welche mit dem extrahierten Gas im Sinne einer Raman-Streuung interagiert.

20

Gleichermaßen ist der weiteren optischen Multi-Pass-Zelle 32, in welcher sich noch immer das Fluid befindet, eine Laserstrahlung zuführbar, welche einer Raman-Streuung durch die Flüssigkeit des Fluids unterliegt.

25

An diesem Punkt ist die resultierende Raman-Emission dahingehend analysierbar, aus welchen Einzelbestandteilen sich das aus dem Fluid extrahierte Gas zusammensetzt. Dies kann automatisiert durch Vergleich des Spektrums der gestreuten Laserstrahlung mit einer Anzahl von Referenzspektren bekannter Gase oder mit einem statistischen Verfahren erfolgen, wozu beispielsweise die Analyseeinrichtung 50 des Analysesystems 60 eingerichtet ist.

30

Zum Abschluss dieses Verfahrensschritts sind sowohl der Reaktor 30 als auch der Probenraum 22 zum Fluidauslass 42 hin zu evakuieren.

Hierzu werden zunächst die beiden Ventile 44-1, 44-3 geöffnet, um eine Fluidverbindung 43 zwischen der Umgebung der Vorrichtung 10 und dem Probenraum 22 durchzuschalten, während die beiden anderen Ventile 44-2, 44-4 geschlossen werden bzw.

bleiben. Anschließend wird der Kolben 23 mindestens so weit in Richtung seiner zurückgezogenen Stellung bewegt, bis der gesamte Rauminhalt der optischen Multi-Pass-Zelle 31 in den Probenraum 22 entleert ist.

- 5 Danach wird das Ventil 44-1 wieder geschlossen und das Ventil 44-2 geöffnet, um eine Fluidverbindung 43 von dem Probenraum 22 bis zum Fluidauslass 42 herzustellen. Der Kolben 23 wird sodann in seine ausgefahrene Stellung gebracht, sodass der gesamte Rauminhalt des Probenraums 22 über den Fluidauslass 42 abgeführt wird.

10 BEZUGSZEICHENLISTE

	10	Vorrichtung
	20	Pumpe
	30	Reaktor
15	31, 32	Multi-Pass-Zellen
	21	Gehäuse
	22	Probenraum
	23	Kolben
	24	Antrieb
20	25	Aktor
	41	Fluideinlass
	42	Fluidauslass
	43	Fluidverbindung Messraum
	44-1, 44-2,	Ventile
25	44-3, 44-4	
	50	Steuereinrichtung
	60	Analysesystem
	70	Analyseeinrichtung
	80	Verfahren
30	81-84	Verfahrensschritte

PATENTANSPRÜCHE

1. Vorrichtung (10) zum Vorbereiten einer Analyse von in einem Fluid gelöstem Gas, umfassend
5 eine Pumpe (20) zum Fördern des Fluids,
wobei im Inneren eines Gehäuses (21) der Pumpe (20) ein Probenraum (22) zum Entgasen des Fluids ausgebildet ist, um in dem Fluid gelöstes Gas in dem Probenraum (22) zu extrahieren,
wobei die Pumpe (20) dazu eingerichtet ist, das Entgasen des Fluids in
10 dem Probenraum (22) durchzuführen, und
einen Reaktor (30), welcher dazu eingerichtet ist, eine physikalische Wechselwirkung in Abhängigkeit von dem extrahierten Gas herbeizuführen.
2. Vorrichtung (10) gemäß Anspruch 1,
15 wobei das Entgasen ein Verfahren umfasst, welches ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus monoperiodischer Vakuumextraktion, mehrperiodischer Vakuumextraktion und Headspace-Verfahren.
3. Vorrichtung (10) gemäß Anspruch 1 oder 2,
20 wobei die Pumpe (20) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Kolbenpumpe und Membranpumpe.
4. Vorrichtung (10) gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die Pumpe (20) einen Aktor (24) zum Unterstützen des Entgasens des
25 Fluids in dem Probenraum (21) durch die Pumpe (20) umfasst, welcher ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Rührer und Sonotrode.
5. Vorrichtung (10) gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei der Reaktor (30) dazu eingerichtet ist, eine spektrale Änderung einer
30 Strahlung in Abhängigkeit von dem extrahierten Gas oder dem Fluid herbeizuführen.
6. Vorrichtung (10) gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,

wobei der Reaktor (30) dazu eingerichtet ist, eine Raman-Streuung einer einfallenden Laserstrahlung in Abhängigkeit von dem extrahierten Gas oder dem Fluid herbeizuführen.

- 5 7. Vorrichtung (10) gemäß Anspruch 6,
wobei der Reaktor (30) eine optische Multi-Pass-Messzelle (31) umfasst, um die Raman-Streuung der einfallenden Laserstrahlung in Abhängigkeit von dem extrahierten Gas oder dem Fluid herbeizuführen.
- 10 8. Vorrichtung (10) gemäß Anspruch 6 oder 7,
wobei der Reaktor (30) eine weitere optische Multi-Pass-Messzelle (32) umfasst, um eine Raman-Streuung einer weiteren einfallenden Laserstrahlung in Abhängigkeit von dem der Pumpe (20) zugeführten Fluid herbeizuführen.
- 15 9. Vorrichtung (10) gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die Pumpe (20) dazu eingerichtet ist, zum Fördern des Fluids einen Rauminhalt des Probenraums (22) zu verändern.
- 10 10. Vorrichtung (10) gemäß Anspruch 9,
wobei die Pumpe (20) dazu eingerichtet ist, zum Entgasen des Fluids den Rauminhalt des Probenraums (22) so zu vergrößern, dass ein definierter Unterdruck entsteht.
- 25 11. Vorrichtung (10) gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
umfassend eine Fluidverbindung (43) zum Fördern des Fluids zwischen der Pumpe (20) einerseits und einem Fluideinlass (41), einem Fluidauslass (42) und/oder dem Reaktor (30) der Vorrichtung (10) andererseits, welche mittels steuerbarer Ventile (44) durchschaltbar ist.
- 30 12. Vorrichtung (10) nach Anspruch 11,
umfassend eine Steuereinrichtung (50) zum koordinierten Steuern der steuerbaren Ventile (44) und einer Betätigung der Pumpe (20), um somit das Fördern des Fluids und das Entgasen des Fluids durch die Pumpe (20) zu steuern.
13. Vorrichtung (10) gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,

wobei die Vorrichtung (10) zum Vorbereiten einer Analyse von in einem Öl gelöstem Gas ausgestaltet ist.

14. Vorrichtung (10) gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
5 wobei die Vorrichtung (10) tragbar ausgestaltet ist.

15. Vorrichtung (10) nach einem der Ansprüche 1-13,
wobei die Vorrichtung (10) zur festen Installation an einem zu analysierenden Betriebs-
mittel ausgestaltet ist.

10

16. Analysesystem (50) zur Analyse von in einem Fluid gelöstem Gas, umfassend
eine Vorrichtung (10) zum Vorbereiten der Analyse des in dem Fluid gelösten
Gases gemäß einem der Ansprüche 1-15, und
eine Analyseeinrichtung (60) zum Durchführen der Analyse des in dem Fluid
15 gelösten Gases und/oder des Fluides.

20

17. Analysesystem (50) gemäß Anspruch 16,
wobei das Analysesystem (50) zum Analysieren von in einem Öl eines ölsolier-
ten Hochspannungsbetriebsmittels gelöstem Gas ausgestaltet ist.

25

18. Verfahren zum Vorbereiten einer Analyse von in einem Fluid gelöstem Gas,
umfassend
Fördern des Fluids mittels einer Pumpe (20),
Entgasen des Fluids in einem Probenraum (21) der Pumpe (20), wobei mittels
der Pumpe (20) das in dem Fluid gelöste Gas in dem Probenraum (21) extrahiert wird,
und
Herbeiführen einer physikalischen Wechselwirkung in Abhängigkeit von dem
extrahierten Gas.

30

19. Verfahren gemäß Anspruch 18, wobei das Verfahren mit einer Vorrichtung ge-
mäß einem der Ansprüche 1-15 durchgeführt wird.

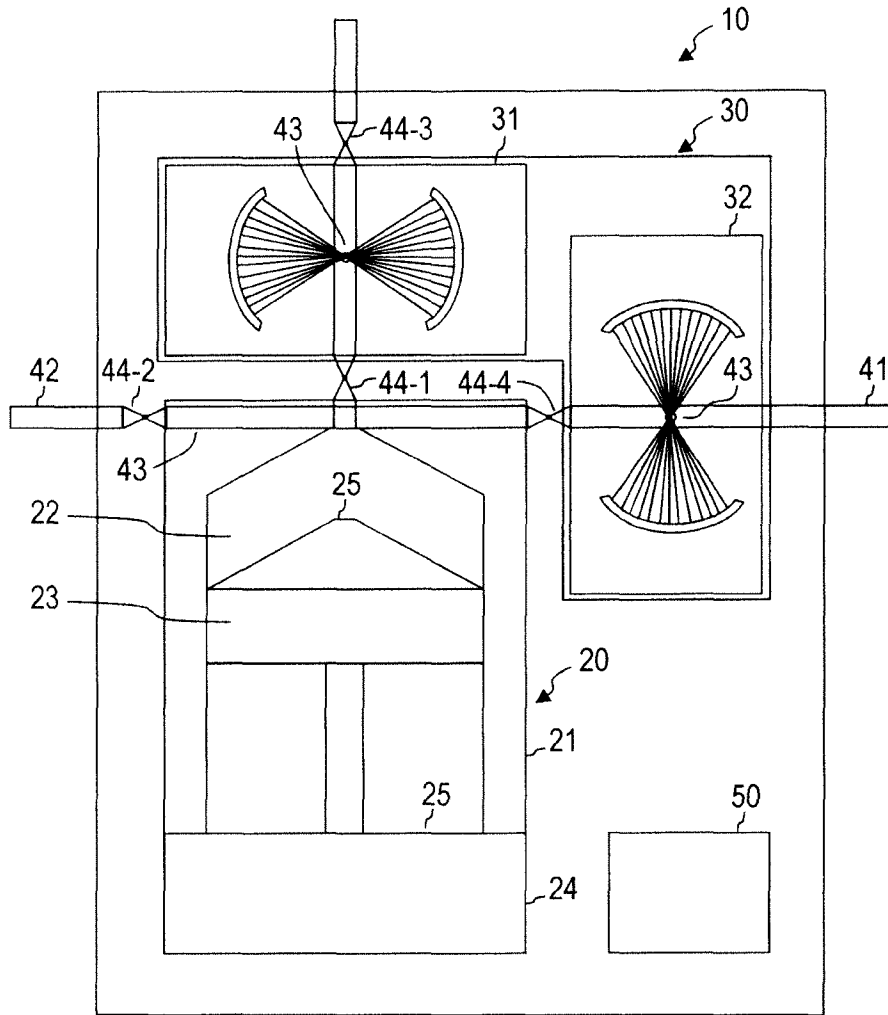


FIG. 1

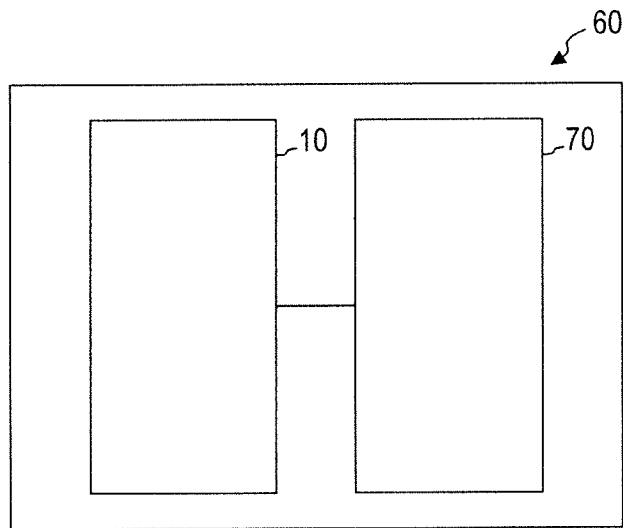


FIG. 2

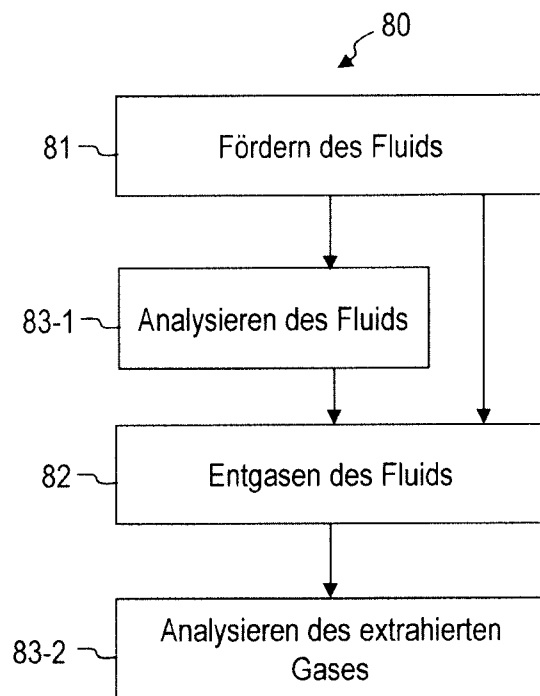


FIG. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/081150

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G01N33/28
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G01N
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 21 43 045 A1 (FUJI ELECTRIC CO LTD) 9 March 1972 (1972-03-09)	1-3,9-19
Y	figure 1 page 5, line 3 - page 9, line 22 -----	4-8
Y	JP S51 151596 A (TANAKA KIYOSHI) 27 December 1976 (1976-12-27) abstract figure 1 ----- -/--	4

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 28 March 2017	Date of mailing of the international search report 04/04/2017
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Rasmusson, Marcus

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/081150

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>ZHAO LIZHI ET AL: "Laser Raman spectroscopy applied in detecting dissolved gas in transformer oil", 2013 ANNUAL REPORT CONFERENCE ON ELECTRICAL INSULATION AND DIELECTRIC PHENOMENA, IEEE, 20 October 2013 (2013-10-20), pages 1145-1148, XP032571205, DOI: 10.1109/CEIDP.2013.6748107 [retrieved on 2014-02-25] abstract paragraph [01III] - paragraph [00IV]</p> <p>-----</p>	5-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/081150

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2143045	A1 09-03-1972	DE 2143045 A1	09-03-1972
		GB 1315606 A	02-05-1973

JP S51151596	A 27-12-1976	NONE	

<p>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. G01N33/28 ADD.</p>		
<p>Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC</p>		
<p>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</p>		
<p>Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) G01N</p>		
<p>Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen</p>		
<p>Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data</p>		
<p>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</p>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 21 43 045 A1 (FUJI ELECTRIC CO LTD) 9. März 1972 (1972-03-09)	1-3,9-19
Y	Abbildung 1 Seite 5, Zeile 3 - Seite 9, Zeile 22 -----	4-8
Y	JP S51 151596 A (TANAKA KIYOSHI) 27. Dezember 1976 (1976-12-27) Zusammenfassung Abbildung 1 ----- -/--	4
<p><input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie</p>		
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
28. März 2017		04/04/2017
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Rasmusson, Marcus

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>ZHAO LIZHI ET AL: "Laser Raman spectroscopy applied in detecting dissolved gas in transformer oil", 2013 ANNUAL REPORT CONFERENCE ON ELECTRICAL INSULATION AND DIELECTRIC PHENOMENA, IEEE, 20. Oktober 2013 (2013-10-20), Seiten 1145-1148, XP032571205, DOI: 10.1109/CEIDP.2013.6748107 [gefunden am 2014-02-25] Zusammenfassung Absatz [01III] - Absatz [00IV] -----</p>	5-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/081150

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
DE 2143045	A1	09-03-1972	DE 2143045 A1	09-03-1972
			GB 1315606 A	02-05-1973

JP S51151596	A	27-12-1976	KEINE	
