

# 变压器油色谱检测数据误差来源浅析

田倩倩, 兰新生, 王 杰, 胡仕红, 董仲明, 王 燕  
(国网四川省电力公司电力科学研究院, 四川 成都 610041)

**摘要:** 变压器油色谱检测作为充油设备状态评价的重要技术之一, 其测量数据的微量偏差, 都将导致对设备状态的误判。文中基于2022年度35个实验室间色谱比对数据, 并结合试验谱图等, 从色谱检测过程中环境信息输入偏差、仪器零部件老化及试验细节把控不严3个因素着手, 对引起变压器油色谱数据偏差的可能原因进行简要分析; 最后, 对油色谱检测中仪器的维护、试验环节的把控提出了处理建议。

**关键词:** 变压器; 绝缘油; 色谱检测; 误差来源

**中图分类号:** TM 41 **文献标志码:** A **文章编号:** 1003-6954(2023)03-0071-03

**DOI:** 10.16527/j.issn.1003-6954.20230312

## Superficial Analysis on Error Source of Transformer Oil Chromatographic Detection Data

TIAN Qianqian, LAN Xinsheng, WANG Jie, HUSHihong, DONG Zhongming, WANG Yan  
(State Grid Sichuan Electric Power Research Institute, Chengdu 610041, Sichuan, China)

**Abstract:** Transformer oil chromatographic detection is one of the important techniques for state evaluation of oil-filled equipment. The trace deviation of the measured data will lead to the misjudgment of the state of equipment. Based on the chromatographic data in 2022 compared among 35 laboratories, and combined with the experimental spectra, the possible causes for the deviation of transformer oil chromatographic data are briefly analyzed from environment information input deviation, aging equipment parts and test details in the process of chromatographic detection. Finally, some suggestions are proposed for instrument maintenance and test control in chromatographic detection.

**Key words:** transformer; insulating oil; chromatographic detection; error sources

## 0 引言

绝缘油因具有良好的绝缘、冷却、灭弧等特点, 被广泛应用于电力变压器、套管、互感器、断路器等高压电器设备中。当设备内部出现放电、过热等缺陷时, 会引起绝缘油中溶解气体的量值产生变化。油色谱检测是对充油设备油中溶解气体跟踪的最直接的手段, 因其灵敏度高、试验操作便捷、适用范围广等优点, 目前在充油设备故障检测与诊断中受依赖度最高<sup>[1-4]</sup>。但在现场工作中, 因检测设备零部件老化、检测过程中细节把控不严等原因, 导致检测结果偏离真实值, 造成了对设备状态的误判。

为掌握各实验室的仪器状态、人员的检测能力, 高效支撑充油主设备的故障分析与诊断, 国网四川省电力公司电力科学研究院于2022年7月组织四川省电力公司域内所有实验室开展油色谱比对试验。比对样品为低、中两个不同浓度的油样, 要求每个检测人员均需完成这两个样品的检测, 且每个样品均提供连续两针的检测值。最终共收到35个实验室、64台色谱仪、105人的比对结果。通过对各实验室比对结果进行分析, 一一核对各检测人员比对全过程的数据、图谱等, 对数据进行深度挖掘, 并结合个人的工作经验, 下面对油色谱检测数据误差的来源进行简要分析。

## 1 环境信息输入偏差的影响

比对试验所提供的低浓度(样品一)、中浓度(样品二)两个油样的各组分检测结果中位值如表 1 所示。

表 1 各组分检测结果中位值 单位:  $\mu\text{L/L}$

样品名称	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
样品一	1.92	1.05	1.10	0.46	16.22	64.10	306.19
样品二	27.89	20.96	15.65	6.55	68.64	513.51	2 455.95

根据 GB/T 17623—2017《绝缘油中溶解气体组分含量的气相色谱测定法》中绝缘油中溶解气体各组分浓度计算公式,如式(1)所示<sup>[5]</sup>,可知采用气相色谱法对油中溶解气体进行检测时,试验环境温度、环境压力都直接参与检测结果的计算。通过公式计算可知,当输入的环境压力高于真实值,将导致检测结果高于真实值;当输入环境温度高于真实值,将导致检测结果低于真实值。所以,准确输入试验环境信息是试验必要环节。

$$X_i = 0.929 \times \frac{P}{101.3} \times c_{si} \times \frac{\bar{h}_i}{h_{si}} \left( K_i + \frac{V'_g}{V_1} \right) \dots$$

$$\text{其中: } V'_g = V_g \times \frac{323}{273+t}$$

$$V_1 = V_1 [1 + 0.0008 \times (50 - t)] \quad (1)$$

式中:  $X_i$  为 101.3 kPa 和 20 °C 时油中溶解气体  $i$  组分浓度,  $\mu\text{L/L}$ ;  $P$  为试验时环境大气压, kPa;  $\bar{h}_i$  为样品气中  $i$  组分的平均峰高,  $\text{mV} \cdot \text{s}$ ;  $h_{si}$  为标准气中  $i$  组分的平均峰高,  $\text{mV} \cdot \text{s}$ ;  $V'_g$  为 50 °C 时试验压力下平衡气体体积, mL;  $V_1$  为 50 °C 时的油样体积, mL;  $t$  为试验时的室温, °C;  $V_g$  为室温  $t$  时试验压力下平衡气体体积, mL;  $V_1$  为室温  $t$  时所取油样体积, mL; 0.0008 为绝缘油的膨胀系数,  $^\circ\text{C}^{-1}$ ; 0.929 为油样中溶解气体浓度从 50 °C 校正到 20 °C 时的温度校正系数;  $K_i$  为 50 °C 时油中溶解气体  $i$  组分的奥斯特瓦尔德系数;  $c_{si}$  为标准气中  $i$  组分的浓度。

## 2 仪器零部件老化的影响

通过对各实验室进行比对试验,从仪器、人员、配件等多方面进行分析,发现大部分的检测结果中,仪器零部件老化主要会对单组分或几种组分引起较

大偏差,不会同时引起所有组分的偏差,其中引起误差最直接的因素就是色谱柱失效。

### 2.1 色谱柱失效

#### 2.1.1 引起 H<sub>2</sub> 结果偏高

H<sub>2</sub> 作为主要故障特征气体之一,在设备发生放电性、过热性故障时均会产生<sup>[6]</sup>,与其他故障特征气体联合分析,可有效评判设备的故障类型。但如果在检测量值上发生较大的偏差,则可能对设备状态进行误判。例如 1 号实验室,其比对结果如表 2 所示,可以看出低浓度(样品一)、中浓度(样品二)样品的检测结果显示 H<sub>2</sub> 量值都明显偏高,但其他组分未见明显差别。

表 2 1 号实验室的比对结果 单位:  $\mu\text{L/L}$

样品名称	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
样品一 测定值 1	2.12	1.12	1.16	0.47	27.14	59.47	343.19
样品一 测定值 2	2.17	1.13	1.20	0.46	27.83	62.63	334.45
样品二 测定值 1	30.74	23.55	17.03	6.96	84.66	567.69	2 604.56
样品二 测定值 2	29.56	22.38	16.03	6.65	84.34	568.23	2 834.04

调取谱图发现 H<sub>2</sub> 组分所在的数据展示通道,如图 1 所示,因检测时间设置较长,在保留时间 1.0 min 左右,有一个峰高较高的干扰峰。在干扰峰的影响下,H<sub>2</sub> 的峰形不能直观地完整显示。局部放大 H<sub>2</sub> 峰,如图 2 所示,可发现在 H<sub>2</sub> 峰后面(保留时间 0.62~0.72 min)有个干扰峰。因没有对检测峰进行人工确认及删除,导致两个峰均被识别成 H<sub>2</sub>,最终致使 H<sub>2</sub> 的检测结果明显偏高。

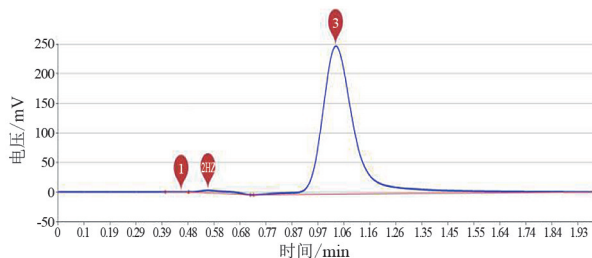


图 1 H<sub>2</sub> 检测图谱展示通道整体

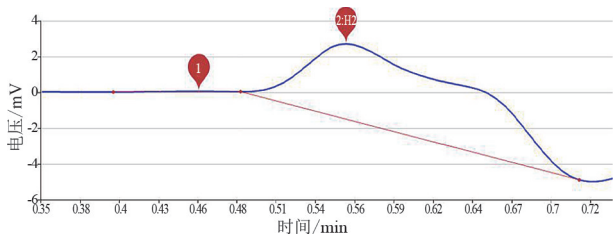


图 2 H<sub>2</sub> 检测图谱局部放大

#### 2.1.2 引起 CO 结果偏低

CO 和 CO<sub>2</sub> 作为充油设备内部故障是否涉及到

固体绝缘的评判性气体<sup>[7]</sup>,准确地捕捉到其量值的变化,对设备故障的原因分析与查找都有重要意义。气体样品中的CO和CO<sub>2</sub>是通过镍触媒转化炉转化为CH<sub>4</sub>,再通过氢火焰离子化检测器进行检测。如若两者中的任一个效率降低,都将导致检测结果偏低。例如2号实验室的检测结果,如表3所示,样品一中的CO测定值明显低于表1所示中位值,而其他组分的测定值与中位值较为一致。

表3 2号实验室的比对结果 单位:μL/L

样品名称	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
样品一 测定值1	1.95	1.09	1.11	0.47	17.44	45.98	292.631
测定值2	1.92	1.07	1.19	0.48	16.40	43.51	282.247

通过调取试验谱图,发现该样品测试所用的气相色谱仪的色谱柱对CO和干扰峰的分度不够,致使峰形显示不完全、峰高(峰面积)偏低,造成检测结果的偏低,如图3所示。

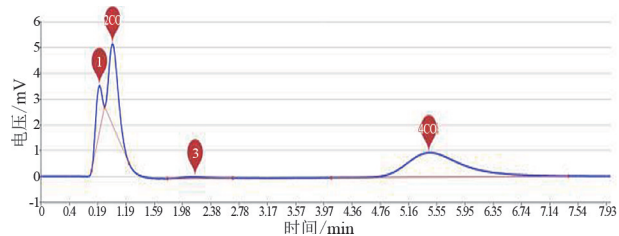


图3 色谱柱失效时CO的峰形

### 3 试验细节把控不严的影响

在油色谱检测试验中,有很多因素会引起多组分检测结果偏差很大,这部分因素大多以试验细节把控不严、人为因素为主。

#### 3.1 标气引入的误差

标气作为气相色谱检测的标准物质,是样品结果计算的基础,如若标气标定环节出现问题,将直接影响样品的测定结果。在本次比对中,例如3号实验室报送的结果(如表4所示),低、中浓度的样品检测结果都较表1的中位值偏高,但是每个浓度样品的两针测定值的重复性均很好,疑似为标气标定环节引起的误差。

表4 3号实验室的比对结果 单位:μL/L

样品名称	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
样品一 测定值1	2.16	1.12	1.15	0.51	17.96	60.13	353.69
测定值2	2.17	1.13	1.15	0.53	18.36	61.93	370.08
样品二 测定值1	30.89	22.18	16.45	7.29	76.96	604.26	2 626.25
测定值2	30.66	22.18	16.43	7.26	77.91	613.02	2 668.22

经与实验室检测人员核实,并再次进行标气标定并将标气作为样气进行反标,经对比发现:在比对试验时,标气的峰高明显偏低一点,确认为标气测定峰高偏低导致测定结果的偏高。原因为比对时所使用的标气为新打开的一瓶标气,因对管路冲洗时间不够,管路中仍存有部分空气,致使标气的浓度低于标准值;但计算时,仍使用标准值,进而导致样品检测结果均偏高。

#### 3.2 注射器密封不严(样品油、样品气)

注射器(100 mL、5 mL、1 mL)是色谱检测中的关键配件,注射器密封不严,将直接对检测结果造成一定的偏差。如4号实验室的比对试验结果(如表5所示),两个样品的测定重复性都很好,说明其样品测定环节把控比较严格。样品一各组分的测定值与中位值较为一致,样品二各组分的测定值明显低于中位值,确认不是标气引入的误差,判断为装载绝缘油的100 mL注射器密封不严,在样品运输或者振荡脱气过程中,造成油中溶解气体逸散,使检测结果中各组分的测定值低于中位值。

表5 4号实验室的比对试验结果 单位:μL/L

样品名称	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
样品一 测定值1	1.87	1.03	1.07	0.43	15.99	66.45	316.89
测定值2	1.88	1.01	1.03	0.42	15.87	66.24	324.26
样品二 测定值1	25.35	18.93	14.07	5.77	64.86	480.06	2 316.15
测定值2	25.53	18.91	14.03	5.77	65.08	479.40	2 298.19

5号实验室的比对试验结果如表6所示,两个样品的测定结果均低于中位值。仔细对比每个样品的连续两个测定值,发现第二个测定值的各组分均低于第一个测定值,尤其是奥斯特瓦尔德系数较小的H<sub>2</sub>、CO,相对差值较其他组分大,判断为装载样气的5 mL注射器密封不严,在进行取样气时和连续两个测定间隙,致使样品气逸散,所以直观表现为第二个测定值各组分均低于第一个测定值。

表6 5号实验室的比对试验结果 单位:μL/L

样品名称	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
样品一 测定值1	1.94	1.09	1.16	0.46	15.07	65.5	370.28
测定值2	1.88	0.97	1.01	0.41	9.64	58.35	381.53
样品二 测定值1	27.1	20.66	15.39	6.56	60.93	473.49	2 435.69
测定值2	26.44	20.19	15.18	6.39	51.53	453.17	2 371.92

可见,装载绝缘油的注射器密封不严,将导致检测结果中各组分均偏低,但连续两个测定结果的重复性很好。装载样品气的注射器密封不严,不仅会

2)目前真空有载分接开关检修规程乙炔注意值偏高,需要进一步讨论和研究;

3)真空有载分接开关的乙炔增长可以反映油室内部的缺陷状态,加装油色谱在线监测装置是必要的。

#### 参考文献

- [1] 沈大中, KRAEMER A, DOHNAL D. 真空有载分接开关在高压直流换流变压器中的运用[J]. 变压器, 2007, 5(1): 58-59.
- [2] 刘雪丽, 李金忠, 高飞, 等.  $\pm 800$  kV 换流变压器用真空式有载分接开关关键技术研究[J]. 中国电机工程

(上接第73页)

造成检测结果中各组分偏低,而且会导致连续两个测定结果的重复性偏差较大,尤其是奥斯特瓦尔德系数较小的  $H_2$ 、 $CO$ ,造成的负偏差较其他组分气体更大。

#### 3.3 进样量把控不严

在色谱检测中,另外一个最常见的引起误差的原因,就是样品进样量把控不严,进样量少于 1 mL,则会引起检测结果各组分低于真实值;进样量多于 1 mL,则检测结果各组分高于真实值。从 6 号实验室的比对试验结果显示,样品一的连续两次测定值的重复性很好,但样品二的测定值 2 各组分明显高于测定值 1 中的量值,如表 7 所示。可排除注射器密封不严的原因,判断为检测人员进样量把控不严导致的。

表 7 6 号实验室的比对试验结果 单位:  $\mu L/L$

样品名称	$CH_4$	$C_2H_4$	$C_2H_6$	$C_2H_2$	$H_2$	$CO$	$CO_2$
样品一	测定值 1	2.06	1.15	1.21	0.49	15.53	67.74 360.33
	测定值 2	2.01	1.16	1.21	0.50	15.22	67.30 335.04
样品二	测定值 1	28.27	21.54	15.75	6.90	64.76	503.60 2 529.44
	测定值 2	29.89	22.35	16.34	7.18	67.25	521.53 2 596.05

## 4 结 论

由上面的分析可知,影响变压器油色谱检测结果的因素有多种,包括未准确输入试验环境信息、测量仪器零部件老化、检测过程中细节把控不严等,对检测结果的影响也不尽相同,可能导致油中溶解气体的单组分或多组分的产生较大偏差。为了提高油色谱数据质量,更准确地掌握充油设备的状态,对油色谱检测中仪器的维护、试验环节的把控提以下建议:

1)每次试验时,准确输入当前试验环境温度、

学报, 2016, 36(19): 5350-5356.

- [3] 张德明. 变压器真空有载分接开关[M]. 北京: 中国电力出版社, 2015.
- [4] 郭贤珊, 李凤祁, 阮思焯, 等. 高压直流换流变压器有载分接开关控制优化[J]. 电力建设, 2021, 42(2): 9-19.
- [5] 电力行业电力变压器标准化技术委员会. 电力变压器分接开关运行维修导则: DL/T 574—2021[S]. 北京: 中国电力出版社, 2021.

#### 作者简介:

骆欣瑜(1991),男,博士,工程师,从事变压器故障诊断和隐患机理研究。

(收稿日期: 2022-07-27)

大气压等环境信息;

2)气相色谱仪应定期维护,更换老化的零部件,确认仪器的准确性和稳定性;

3)每次标定气体前,对标气瓶管路进行充分清洗,并核对标气谱图的峰高、峰位置;

4)使用的注射器无卡涩、密封良好,试验时可用空白油对注射器进行浸润,杜绝使用含故障特征气体浓度较高的绝缘油进行浸润;

5)试验时,准确读取 1 mL 样气,若气样量不足 1 mL,需准确填写实际进样量;

6)在进行样品检测时,尤其是低浓度样品,注意对谱图进行人工确认,及时去除干扰峰。

#### 参考文献

- [1] 林永平. 色谱分析在变压器故障诊断中的应用和探讨[J]. 变压器, 2008, 45(8): 58-63.
- [2] 谢荣斌, 薛静, 张霖, 等. 基于油色谱分析的变压器故障诊断与应用[J]. 广电电力, 2017, 30(8): 117-121.
- [3] 吴立增. 变压器状态评估方法的研究[D]. 保定: 华北电力大学, 2005.
- [4] 电力行业电力变压器标准化技术委员会. 变压器油中溶解气体分析和判断导则: DL/T 722—2014[S]. 北京: 中国电力出版社, 2015.
- [5] 全国电气化学标准技术委员会. 绝缘油中溶解气体组分含量的气相色谱测定法: GB/T 17623—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [6] 操敦奎. 变压器油色谱分析与故障诊断[M]. 北京: 中国电力出版社, 2015.
- [7] 牟雪云, 李东东. 利用油中特征气体诊断变压器绝缘寿命[J]. 上海电力学院学报, 2014, 30(5): 433-442.

#### 作者简介:

田倩倩(1989),女,硕士,研究方向为电气设备绝缘介质检测及分析。(收稿日期: 2022-10-25)