

基于气相色谱法测油中乙炔含量的不确定度研究

钟 诚

(四川省电力工业调整试验所,四川 成都 610072)

摘要: 测量不确定度评定方法的统一与表示方法是实验室间技术交流的迫切要求,也是与国际接轨的需要。气相色谱仪是一种相对测量仪器,在实际运用中它的测量结果可以通过外标法获得。以气相色谱仪测量油中溶解气体组分含量中的乙炔为例,采用国家二级标准气体为标准物质,分析了气相色谱仪测量乙炔含量的不确定度。

关键词: 不确定度; 乙炔; 绝缘油

Abstract: The coordination and representation of the evaluation methods for the measurement of uncertainty is an urgent requirement by technical exchanges between the laboratories, and it is also the requirement to be in line with international practices. Gas chromatograph is a relative measurement instrument, its measurement results can be obtained by external standard method in practical application. Taking the measurement of acetylene in gases content dissolved in oil by gas chromatograph for example, the uncertainty of the content of acetylene measured by gas chromatograph is analyzed by using the national II - grade standard gas.

Key words: uncertainty; acetylene; insulating oil

中图分类号: TM855 文献标志码: A 文章编号: 1003 - 6954(2012)06 - 0062 - 03

0 概 述

对变压器油中溶解气体组分含量的检测,能及时发现大量充油变压器内部存在的潜伏性故障,及时发现、处理这些潜伏性故障,可避免事故发生和设备损坏,已成为提高变压器运行可靠性和杜绝运行中发生事故有效方法之一。为确保分析数据的可靠性和准确性,依据国家计量技术规范 JJF 1059 - 1999 和 GB/T 17623 - 1998《绝缘油中溶解气体组分含量的气相色谱测定法》的要求,对该方法的测量不确定度进行分析评定。

1 测量原理及数学模型

1.1 测量原理及方法

在试验中使用了以下几种需要计量的器具: 气相色谱仪、国家二级标准混合气体、检定合格的大气压力表(测量允许差为 ± 0.15 kPa) 以及合格的注射器(在 20 °C 时体积为 $100 \text{ mL} \pm 0.5 \text{ mL}$ 和体积 $5 \text{ mL} \pm 0.05 \text{ mL}$)。

测量过程为: 将 100 mL 注射器中的样品油推

出,并准确调节注射器芯到 40 mL,用橡胶帽将注射器出口封住。再注入 5 mL 高纯氮气,将混合后的样品放入 50 °C 恒温定时振荡仪中。用机械振荡法振荡 20 min,静置 10 min,脱出油中溶解气体,再将该混合气体注入气相色谱仪,并通过外标法检测出脱出气体中各组分浓度,求出油中溶解气体组分含量。

1.2 建立数学模型

(1) 油中溶解气体各组分浓度计算公式(以下都用峰高来定量)

$$X_i = 0.929 \times \frac{p}{101.3} \times C_{is} \times \frac{h_i}{h_{is}} \times \left(K_i + \frac{V'_g}{V'_L} \right) \quad (1)$$

式中 X_i 为油中溶解气体 i 组分浓度, $\mu\text{L/L}$; C_{is} 为标准气中 i 组分浓度, $\mu\text{L/L}$; h_i 为样品气中 i 组分的峰高, mV ; h_{is} 为标准气中 i 组分的峰高, mV ; K_i 为 50 °C 时国产矿物绝缘油分配系数; V'_g 为 50 °C 时试验压力下平衡气体体积, mL ; V'_L 为 50 °C 油样体积, mL ; p 为试验时大气压力, kPa ; 0.929 为油样中溶解气体浓度从 50 °C 校正到 20 °C 时的温度系数。

(2) 样品气和油样体积校正

$$V'_g = V_g \times \frac{323}{273 + t} \quad (2)$$

$$V'_L = V_L [1 + 0.0008 \times (50 - t)] \quad (3)$$

式中, V'_g 为 50 °C 时试验压力下平衡气体体积, mL; V_g 为室温 t °C 时试验压力下平衡气体体积, mL; V'_L 为 50 °C 时油样体积, mL; V_L 为室温 t °C 时所取油样体积, mL; t 为试验时的室温, °C。

50 °C 时国产矿物绝缘油中溶解气体各组分分配系数(K_i) 见表 1。

表 1 50 °C 时国产矿物绝缘油中溶解气体各组分分配系数(K_i)

气体	K_i	气体	K_i
氢气	0.06	甲烷	0.39
一氧化碳	0.12	乙炔	1.02
二氧化碳	0.92	乙烯	1.46
氧气	0.17	乙烷	2.30
氮气	0.09		

根据式(1)和表 1, 绝缘油中乙炔气体含量的数学模型为

$$C = 0.929 \times \frac{P}{101.3} \times C_{is} \times \frac{h_i}{h_{is}} \times \left(1.02 + \frac{V'_g}{V'_L} \right) \quad (4)$$

为了便于不确定度的评定, 将式(4) 简化为式(5) 即

$$X_i = 0.929 \times \frac{P}{101.3} \times C_{is} \times \frac{h_i}{h_{is}} \times R \quad (5)$$

$$\text{其中 } R = 1.02 + \frac{V'_g}{V'_L} \quad (6)$$

2 测量不确定度来源及其评定

由上面的计算公式可以看出, 乙炔气体的不确定度主要与大气压力、标气浓度、标气峰高、样品气峰高(气相色谱仪本身)、脱出气体体积、脱气用油体积、测量重复性误差等几个要素有关, 归纳如下。

2.1 测量不确定度来源

油中溶解气体组分含量测量不确定度的来源主要包括如下: 大气压力引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(P)$; 标准气体浓度引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(C_{is})$; 标样峰高测量与样气峰高测量引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(h_{is})$ 和 $u_{rel}(h_i)$; 脱出气体体积引起的不确定度 $u_{rel}(V_g)$; 脱气用油样体积引起的不确定度 $u_{rel}(V_L)$; 测量重复性引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(f_{rep})$ 。

2.2 测量不确定度各分量的评定

2.2.1 大气压力引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(P)$

大气压力引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(P)$ 用 B 类评定方法评定。实验用大气压力表测量实验室压力, 检定证书中扩展不确定度为 0.83 kPa, $k=3$, 则标准不确定度为 $U=0.83/3=0.2767$ kPa, 满量程为 106.64 kPa, 因此由大气压力引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(P)$ 为

$$U_{rel}(P) = \frac{0.2767 \times 100}{106.64} = 0.259\%$$

2.2.2 标准气体浓度引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(C_{is})$

$u_{rel}(C_{is})$ 用 B 类评定方法评定。混合标准气为二级标准物质, 证书中标明, 在 95% 置信度水平下, 取包含因子 $k=2$, 获得相对扩展不确定度为 3%, 所以, 标准气体浓度引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(C_{is})$ 为

$$u_{rel}(C_{is}) = \frac{U_r}{k} = \frac{0.03}{2} = 1.5\%$$

2.2.3 标样峰高测量与样气峰高测量引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(h_{is})$ 和 $u_{rel}(h_i)$

标样峰高测量与样气峰高测量引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(h_{is})$ 与 $u_{rel}(h_i)$ 由于是被除数与除数的关系, 相互抵消。所以这里只考虑气相色谱仪仪器本身的不确定度 $u_{rel}(R_i)$ 。

气相色谱仪仪器本身的不确定度与柱箱温度稳定性有关。柱箱温度稳定性的不确定度: 该气相色谱仪校准证书上 $RSD=0.1\%$, 服从均匀分布, 包含因子 $k=\sqrt{3}$, 其相对标准不确定度为

$$U_{\text{柱箱温度}} = \frac{0.1\%}{\sqrt{3}} = 0.058\%$$

2.2.4 脱出气体体积引起的不确定度 $u_{rel}(V_g)$

体积重复性已归入到输出量 C 的重复性中, 温度影响可忽略不计。只需要评定体积校准引入的标准不确定度分量。脱出气体的取样采用 5 mL 注射器, 证书上标明, 包含因子 $k=2$, 扩展不确定度为 3%。即脱出气体体积引起的不确定度为

$$u_{rel}(V_g) = \frac{3\%}{2} = 1.5\%$$

2.2.5 脱气用油样体积引起的不确定度 $u_{rel}(V_L)$

和脱出气体体积引起的不确定度 $u_{rel}(V_g)$ 一样, 只需要评定体积校准引入的标准不确定度分量。用 B 类评定方法评定, 油样体积使用 100 mL 注射器, 用油体积为 40 mL, 证书上标明, 包含因子 $k=2$,

表2 乙炔含量10次测量结果

C_i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C_2H_2	53.2	49.2	47.4	49.8	50.4	49.7	52.6	47.1	47.8	49.5
$(C_i - \bar{C})^2$	12.460	0.221	5.153	0.017	0.533	0.009	8.585	6.605	3.497	0.029

扩展不确定度为3.0%。即脱出气体体积引起的不稳定度 $u_{rel}(V_g)$ 为

$$u_{rel}(V_L) = \frac{3\%}{2} = 1.5\%$$

2.2.6 测量重复性引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(f_{rep})$

对绝缘油中乙炔含量 C 进行了10次重复测量,测量结果如表2。

$$\text{其中 } \bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^{10} C_i}{10} = 49.67 \mu\text{L/L}$$

计算测量的实验标准差为

$$s(C) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} C_i (C_i - \bar{C})^2}{n-1}} = 2.03 \mu\text{L/L}$$

故其重复性引入的标准不确定度为

$$u(f_{rep}) = \frac{s(C)}{\sqrt{10}} = \frac{2.03}{\sqrt{10}} = 0.642 \mu\text{L/L}$$

绝缘油中乙炔含量测量重复性相对标准不确定度为

$$u_{rel}(f_{rep}) = \frac{u(f_{rep})}{\bar{C}} = \frac{0.642}{49.67} = 1.29\%$$

3 合成标准不确定度及扩展不确定度评定

表3给出了用气相色谱法测量乙炔含量的不确定度分量。

计算绝缘油中溶解乙炔气体含量测量的相对合成标准不确定度,由于上述评定的各相对标准不确定度分量不相关,则测量结果的合成不确定度为

$$\begin{aligned} u_{rel}(X) &= \sqrt{u_{rel}^2(P) + u_{rel}^2(X_{is}) + u_{rel}^2(R_i) + u_{rel}^2(V_g) + u_{rel}^2(V_L) + u_{rel}^2(f_{rep})} \\ &= \sqrt{0.259^2 + 1.5^2 + 0.058^2 + 1.5^2 + 1.5^2 + 1.29^2} \\ &= 2.91\% \end{aligned}$$

本次试验 $\bar{C} = 49.67 \mu\text{L/L}$,气相色谱测定绝缘油中乙炔含量的合成标准不确定度为

$$u_c(C) = 2.91\% \times 49.67 = 1.445 \mu\text{L/L}$$

依惯例取包含因子 $k=2$,则扩展不确定度为

$$U = k u_c(C) = 2 \times 1.445 = 2.89 \mu\text{L/L}$$

表3 气相色谱法测量乙炔含量的不确定度分量

	不确定度分量	数值	符合表示
1	大气压力引入的相对标准不确定度	0.259%	$u_{rel}(P)$
2	标准气体浓度引入的相对标准不确定度	1.5%	$u_{rel}(C_{is})$
3	标气和样气峰高引入的不确定度	0.058%	$u_{rel}(R_i)$
4	脱出气体体积引起的不确定度	1.5%	$u_{rel}(V_g)$
5	脱气用油样体积引起的不确定度	1.5%	$u_{rel}(V_L)$
6	测量重复性引入的相对标准不确定度	1.29%	$u_{rel}(f_{rep})$

4 结 果

用气相色谱测定绝缘油中乙炔气体含量,本次测定结果为 $\bar{C} = 49.67 \mu\text{L/L}$,它的扩展不确定度为 $U = 2.89 \mu\text{L/L}$; $k=2$ 。

5 结 语

由以上的分析和计算可见,用气相色谱法测定绝缘油中乙炔气体含量的不确定度主要是由标准气体、脱出气体体积、脱气用油量体积和进样的重复性不确定度分量引入的。在实际工作中,必须保证注射器的密封性、脱气用油体积和脱出气体测量的准确性、进样口硅橡胶垫的密封性以及进行熟练地操作,同时选择一瓶品质优良的标准气体也是至关重要的。通过对本次试验的不确定度分析,可以更加清楚地了解被测值所处的范围和检测结果的质量水平。

参考文献

- [1] GB/T 17623-1998 绝缘油中溶解气体组分含量的气相色谱测定法[S].
- [2] JJF 1059-1999 测量不确定度评定与表示[S].
- [3] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-GL06 化学分析中不确定度的评估指南[R].

(收稿日期:2012-05-30)