

绝缘油中溶解气体组分含量的 气相色谱测定(溶解平衡法)浅析

胡仕红¹, 鲁登峰², 王杰¹, 刘虹¹

(1. 国网四川省电力公司电力科学研究院, 四川 成都 610072;

2. 四川电力设计咨询有限责任公司, 四川 成都 610072)

摘要: 目前绝缘油中溶解气体组分含量的测试基本都采用了气相色谱测定(溶解平衡)法,即机械振荡法,但国家标准、目前的培训教材未对一些关键部分进行说明,导致一部分油务工作人员不能正确理解标准和处理所遇到的问题,降低了测试数据的准确性与可靠性。根据多年的工作经验并结合理论,对油中溶解气体的最小检测浓度、峰的识别与处理、平衡气的加入量、用注射器所取油样在运输过程中产生气泡后的处理等问题进行了阐述,并提出了处理措施,对进一步规范和提高测试水平,有效保证设备的安全运行有一定的意义。

关键词: 气相色谱; 溶解平衡法; 最小检测浓度; 峰的识别与处理; 平衡气的加入量; 气泡的处理

Abstract: At present, the determination of component contents of gases dissolved in insulating oil always uses gas chromatography method (dissolution equilibrium method), that is, mechanical vibration analysis. But there are some key parts are not described in the national standards and the current training materials, which leads to a part of the oil workers can not correctly understand and deal with the problems encountered, and reduce the accuracy and reliability of test data. Based on working experiences and combined with the theory of chromatographic method, the minimum detectable concentration, peak identification and treatment, balance gas volume, the treatment of bubbles caused by sampling with syringe during the transportation are described and the treatment measures are proposed, which is of a certain significance for the further standardization and improvement of the test level, and for ensuring the safe operation of equipment effectively.

Key words: gas chromatography; dissolution equilibrium method; minimum detectable concentration; peak identification and treatment; balance gas volume; processing of bubbles

中图分类号: TM855 文献标志码: B 文章编号: 1003-6954(2014)02-0086-05

利用气相色谱法分析绝缘油中溶解气体组分及含量在中国已有多年的使用经验,是充油电气设备出厂检验和运行过程中监督判断设备潜伏性故障的重要手段。目前依据的标准有 GB/T 17623-1998《绝缘油中溶解气体组分含量的气相色谱测定法》、GB/T 7252-2001《变压器油中溶解气体分析和判断导则》。GB/T 17623-1998 侧重于测试方法,GB/T 7252-2001 既有测试方法,又有对测试结果的分析与判断,且重点是对测试结果的分析与判断。

两种标准关于测试方法有统一的部分,也有不统一的部分,同时两种标准都未对一些关键部分进行说明(如油中溶解气体的最小检测浓度的计算、峰的识别与处理、采用溶解平衡法时平衡气的加入量、用注射器所取油样在运输过程中产生气泡后怎样处理等),导致一部分油务工作人员不能正确地

理解和处理,降低了数据的准确性与可靠性。再此,根据多年的工作经验并结合理论对以上等问题进行阐述,以进一步规范和提高油务人员的测试水平,更加有效地保证设备的安全运行。

1 油中溶解气体最小检测浓度的计算及应用

气体在绝缘油中的溶解能力与压力、温度、绝缘油的种类等都有关^[1],不同的油样在相同的压力与温度下对气体的溶解能力可能不相同,相同的油样在不同的压力与温度下对气体的溶解能力也可能不相同,同时由于不同的气体在绝缘油中其溶解系数(奥斯特瓦尔德系数)也不同,因此油中溶解气体的最小检测浓度并不是一个固定值,而是每一个油样

其溶解气体具有不同的最小检测浓度。为此 GB/T 17623-1998 和 GB/T 7252-2001 对色谱仪的性能需达到的要求分别针对出厂设备、运行中设备油中溶解的最小检测浓度作了要求(见表 1)。这点也是很多工作人员容易混淆的地方,认为油中溶解气体的最小检测浓度是一个固定值。从表 1 可以看出,由于新设备油中的含气量比运行设备油中的含气量少,因此对出厂(交接)试验的要求比对运行试验的要求严格,同时对出厂(交接)试验的要求 GB/T 17623-1998 比 GB/T 7252-2001 严格(同时 GB/T 17623-1998 规定运行设备油中 C₂H₂ 的最小检测浓度为 1μL/L 也明显不合理,如 1 台 500 kV 变压器在投运前无 C₂H₂,而在投运后短时间内产生了 0.9 μL/L C₂H₂,说明设备异常,但 0.9 μL/L 小于 1μL/L 分析人员可以视为未检出)。很明显,色谱仪既然能满足出厂(交接)试验要求,也就肯定能满足运行试验要求,因此在实际工作中可按照 GB/T 17623-1998 出厂(交接)试验的要求执行即可。

表 1 最小检测浓度的规定

气体组分	最小检测浓度(20℃)/(μL·L ⁻¹)			
	GB/T 17623-1998 ^[2]		GB/T 7252-2001 ^[3]	
	出厂、 交接试验	运行 试验	出厂 试验	运行 试验
C ₂ H ₂	0.1	1	≤0.1	≤0.1
H ₂	2	5	≤2	≤5
CO	5.0	25	≤25	≤25
CO ₂	10	25	≤25	≤25

那么实验时,如果最小检测浓度满足 GB/T 17623-1998 出厂(交接)试验的要求,当检测结果小于该组分的最小检测浓度时,应舍去,即报告中该组分结果为 0 或未检出,反之,应为检测结果值。

关于油中溶解气体最小检测浓度的计算可采用以下两种方法。

方法 1: 根据定义最小检测量就是指使检测器恰好能产生 2 倍噪音峰高(2N, mV)的进样量。检测量等于样品的浓度(C_样, μL/L)与进样量(V_样, L)的乘积。设样品检测量为 C_样V_样,产生的峰高为 H_样,则最小检测浓度(C_{min}, μL/L)的计算公式为

$$C_{\min} = \frac{C_{\text{样}} V_{\text{样}}}{H_{\text{样}} V_{\min}} 2N$$

当进样体积相等时,即 V_样 = V_{min}, 则

$$C_{\min} = \frac{C_{\text{样}}}{H_{\text{样}}} 2N \quad (1)$$

例如:一变压器油中经检测分析 C₂H₂ 的浓度为 0.08 μL/L, C₂H₂ 的峰高为 0.032 mV, 氢焰检测器的 2 倍噪音为 0.028, 计算该氢焰检测器对 C₂H₂ 的最小检测浓度(μL/L) 并判断 C₂H₂ 检测结果的处理。

解:

$$\begin{aligned} C_{\min} &= \frac{C_{\text{样}}}{H_{\text{样}}} 2N \\ &= \frac{0.08}{0.032} \times 0.028 \\ &= 0.07(\mu\text{L/L}) \end{aligned}$$

0.08 μL/L > 0.07 μL/L, 因此 C₂H₂ 的检测结果应记为 0.08 μL/L。

方法 2: 根据油中溶解气体的计算公式进行计算。当样品的峰高为 2 倍噪音峰高(2N, mV)时的浓度即为最小检测浓度(C_{min}, μL/L)的计算公式为

$$C_{\min} = 0.929 \times \frac{P}{101.3} \times \left(k_i + \frac{V'_g}{V'_l} \right) \times \frac{C_{is}}{h_{is}} \times 2N \quad (2)$$

$$V'_g = V_g \times \frac{323}{273 + t} \quad (3)$$

$$V'_l = V_l [1 + 0.0008 \times (50 - t)] \quad (4)$$

式中, C_{min} 为油中溶解组分气体的最小检测浓度, μL/L; V'_g 为 50℃、试验压力下平衡气体体积, mL; V'_l 为 50℃时的油样体积, mL; P 为试验时的大气压力, kPa; K_i 为组分 i 的奥斯特瓦尔德系数, 50℃时国产矿物绝缘油的气体分配系数; C_{is} 为标气中 i 组分浓度, μL/L; h_{is} 为标气中 i 组分的平均峰高; 2N 为检测器的 2 倍噪音, mV; 0.929 为油样中溶解气体浓度从 50℃校正到 20℃时的温度校正系数; V_g 为室温 t、试验压力下平衡气体体积, mL; V_l 为室温 t 时所取油样体积, mL; t 为试验时的室温, °C; 0.0008 为油的热膨胀系数 1/°C。

以上公式(1)、(2)都与二倍噪音峰高 2N(mV) 有关。所谓噪音(N)指没有给定样品通过检测器而

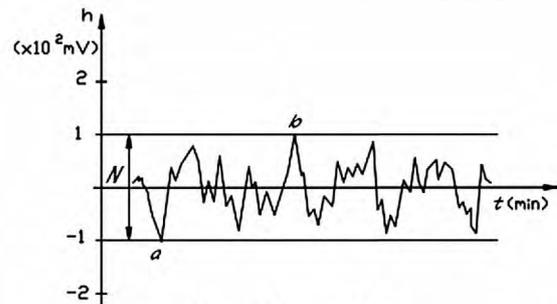


图 1 基线噪音

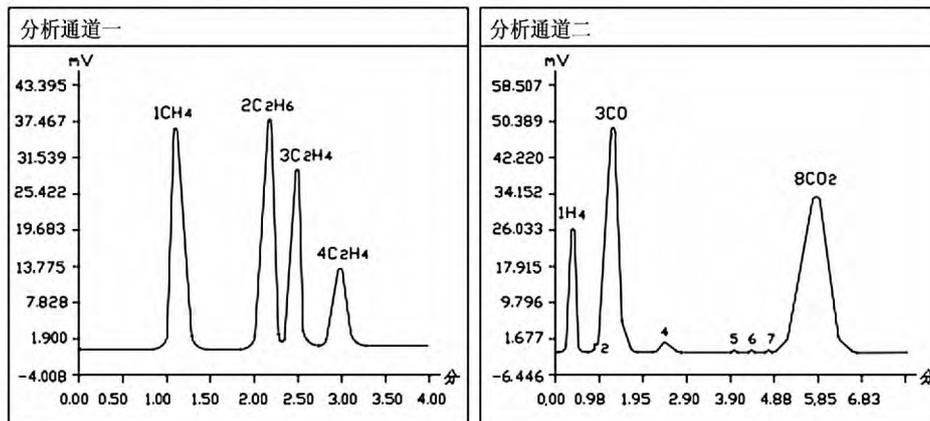


图 2 标气谱图

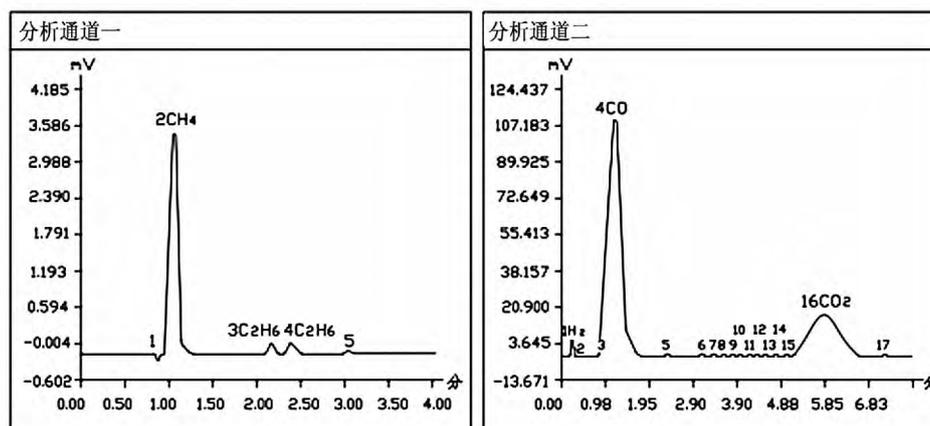


图 3 样品谱图

由仪器本身和工作条件所造成的基线起伏信号,常以 mV 值表示,稳定的基线是一条直线。其值为校正过漂移后,在测量时间内峰的最大值与峰的最小值的差值。

2 峰的识别与处理

对油中溶解气体的气相色谱分析法,GB/T 17623-1998 和 GB/T 7252-2001 都是采用的外标法,即用组成和浓度都已知的标准气体通过检测器后所产生的峰的个数、峰的保留时间、峰的形状、峰的高度等作为参照物,将样品气体通过检测器后所产生的峰的情况进行对比,对保留时间和峰形一致的认为是同一种物质。这就要求固定相与操作条件严格不变,然而在很多情况下操作条件难以绝对恒定,会导致绝对保留时间会有一些变化,同时样品的组分往往比标气的组分要复杂一些,在分析时往往会有重叠峰出现,系统自动识别时会将峰识别错误,因此需要人工进行识别。

当人工进行识别时,首先查看各组分峰是否完全识别,其次根据保留时间和峰形核实各组分峰是否识别正确。核实时,应将样品各组分峰的保留时间与标气各组分峰的保留时间进行对比,如同时增大或同时减小即变化趋势一致,同时峰形一致可以认为是同一物质。当峰形不明显怀疑有重叠峰时,应将所怀疑的峰放大进行确认。

以河南中分的色谱仪(2000B)为例进行说明。

该系统以绝对保留时间对组分进行定性。从图 2、图 3 可以看出,图 3 中 5 号峰未标示,从图形上看,样品 5 号峰所对应的保留时间、峰形与标气 C_2H_2 所对应的保留时间、峰形基本一致,怀疑 5 号峰为 C_2H_2 。1 号峰与 2 号峰像重叠峰,到底哪一个是 H_2 峰无法确定。经查看和核实标气与样品的保留时间如表 1。

从表 1 可以看出通道 1 样品的保留时间与标气的保留时间相比,基本上都增大了 0.010 min,因此确定样品中的 5 号峰为 C_2H_2 。通道 2: 样品 1 号峰与样品 2 号峰的峰形不明显,放大后如图 4。

表 1 标气与样品的保留时间

峰号	通道 1				通道 2		
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	H ₂	CO	CO ₂
标气保留时间/min	1.038	2.127	2.444	2.937	0.226	0.981	5.654
样品保留时间/min	1.048	2.137	2.458	2.949 (5 号峰)	0.168(1 号峰) 0.224(2 号峰)	0.976	5.650
时间差/min	0.010	0.010	0.014	0.012	-0.058(1 号峰) -0.002(2 号峰)	-0.005	-0.004

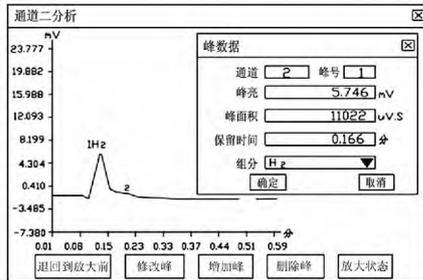


图 4 样品 1 号峰、2 号峰放大后

从图 4 可以看出样品 1 号峰的保留时间与标气 H₂ 的保留时间不一致,而样品 2 号峰的保留时间与标气 H₂ 的保留时间一致,且样品 2 号峰、CO、CO₂ 的保留时间与标气的保留时间相比变化趋势一致,因此确定样品中的 2 号峰为 H₂。则人工确认后各组分峰的情况应为图 5。

3 平衡气的加入

GB/T 17623 - 1998 规定向 40 mL 油中加入 5.0 mL 氮气或氩气,对含气量低的试油,可适当增加注入平衡气的体积,但平衡后气相体积应不超过 5 mL。实际工作中很多分析人员针对不同的油样弄不明白到底该加多少体积的平衡气,对一些异常状况不处理。比如有时含气量低的油样(小于 1%)即使加了 10 mL 氩气,脱气量也会很小(小于 1 mL)甚至为 0,有时对含气量高的油样即使只加了 5 mL

氮气,脱出气体的体积也会大于 5 mL。实际上在压力一定时,根据物料平衡原理以及气体分配定律可以推出为

$$C_{il}^0 = C_{ig} \left(k_i + \frac{V_g}{V_l} \right)$$

式中 k_i 为 50 °C、试验压力下溶解气体组分 i 的分配系数; V_g 为 50 °C、试验压力下脱出气体体积, mL; V_l 为 50 °C、试验压力下的油样体积, mL; C_{il}^0 为 50 °C、试验压力下溶解气体组分 i 的浓度, $\mu\text{L/L}$; C_{ig}^0 为 50 °C、试验压力下气体组分 i 在气相中的浓度, $\mu\text{L/L}$ 。

当脱出气体的体积 V_g 增大时,气相中组分 i 的浓度会 C_{ig} 减小, k_i 、 V_l 是一恒定值, C_{il}^0 不变。因此当脱气体积很小(小于 1 mL)甚至为 0 时,可以继续加入一定体积的平衡气体再次进行脱气;当脱出气体的体积大于 5 mL 时准确读取体积,可按照正常程序进行试验。

表 2 为同一平行油样(40 mL)分别加入 5 mL、10 mL 平衡气体(氮气)进行脱气分析,计算油中溶解气体含量,两者的结果一致。说明试验时加入平衡气的体积可根据油中含气量的情况进行添加,在保证脱出气体量满足实验分析的情况下,可以多于 5 mL,可以少于 5 mL,只要准确读取气体的体积,不会影响测试的准确度。

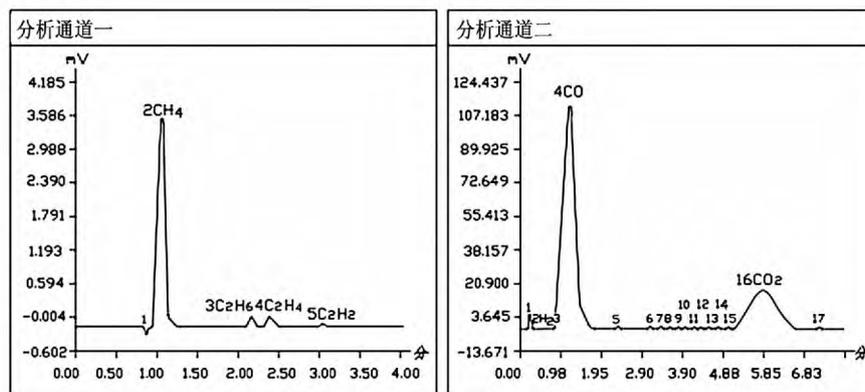


图 5 样品人工确认后各组分峰

表2 油中加入不同体积的平衡气的试验结果

	油样	脱出气体体积/mL	试验结果($\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$)						
			CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	H ₂	CO	CO ₂
1	4 mL 氮气 + 40 mL 油样	4.9	1.16	0.44	0.73	0.08	0.80	1.62	501.18
2	10 mL 氮气 + 40 mL 油样	9.5	1.19	0.42	0.70	0.08	0.67	1.52	492.85

表3 对气泡不同方式的处理油的试验结果

	油品	脱出气体体积/mL	试验结果/($\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$)						
			CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	H ₂	CO	CO ₂
1	气泡	3.8	1.46	0.69	0.93	0.12	0.85	3.29	535.60
1'	气泡 + 油样	6.0	1.55	0.70	1.07	0.14	1.64	3.77	561.89
2	油样(排出气泡)	5.2	1.45	0.68	1.06	0.13	1.21	2.55	550.94
3	油样(不含气泡)	4.4	1.42	0.71	1.10	0.14	1.95	4.55	533.44

4 用注射器所取油样在运输过程中产生气泡后的处理

GB/T 17623 - 1998、GB/T 7252 - 2001 要求注射器所取油样不能进入空气,但由于注射器质量等原因,即使在取样时油中无气泡,但在运输过程中由于油温下降体积收缩、震动等原因油样会进入气泡,那么对这种油样怎么处理才能减少试验误差呢?为此特定作了试验进行了探索。

(1) 同一油样用 100 mL 注射器取 80 mL 的油样 3 个。

(2) 取其中 1 个 80 mL 油样,加入 5 mL 空气,室温下用振荡仪振荡 3.5 min,转移出振荡的气体 3.8 mL,将试油的体积调节至 40 mL,接着将一半的气体 1.9 mL 注入该试油中(样品 1),加入 4 mL 氮气并进行脱气分析,同时对剩余的 1.9 mL 气体(样品 1)进行分析,其分析结果见表 3。

(3) 取 1 个 80 mL 油样,加入 5 mL 空气,室温下用振荡仪振荡 3.5 min,转移出振荡的气体,将试油的体积调节至 40 mL,加入 5 mL 氮气(样品 2),50 °C 下用振荡仪振荡 20 min,静置 10 min,转移出振荡的气体并对气体进行分析,其分析结果见表 3。

(4) 取 1 个 80 mL 油样,将试油的体积调节至 40 mL(样品 3),加入 5 mL 氮气,50 °C 下用振荡仪振荡 20 min,静置 10 min,转移出振荡的气体并对气体进行分析,其分析结果见表 3。

从表 3 可以看出以下 3 点。

1) 气泡中含有油中溶解的故障气体,气泡中故障气体的组分与油样中故障气体的组分相同,将转移出的气泡按油与气体的比值加入油中的试验结果与不含气泡的油样的试验结果基本一致。

2) 油样中进入气泡,在样品处理时将气泡排除

对分析结果的准确度有影响,溶解系数较小的 H₂、CH₄ 其测试值会明显减小,溶解系数较大的 C₂H₄、C₂H₆、C₂H₂ 其测试值无明显变化,且溶解系数越大受到的影响就越小。

3) 当油样中进入气泡时,在样品处理时可先将气泡转移至密封良好的注射器,准确读取气体和试油的体积,将试油体积调节至 40 mL,根据试油的体积、气体的体积按比例将转移出的气体加入试油中,并加入适量的氮气或氩气进行振荡脱气分析,这样可以减小分析误差。

5 结 论

对绝缘油中溶解气体组分含量的气相色谱测定(溶解平衡)法测试过程中遇到的一些问题(而国家标准、已有的培训教材又没有进行阐述)进行了描述和分析,并提出了相应的处理措施,对进一步规范和提高广大油务人员的测试水平,提高测试数据的准确度,保证设备的安全运行具有一定的意义。

参考文献

- [1] 孟玉婵,李荫才,贾瑞君,等.油中溶解气体分析及变压器故障诊断[M].北京:中国电力出版社,2012.
- [2] 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].北京:中国标准出版社,1999.
- [3] GB/T 7252 - 2001 变压器油中溶解气体分析和判断导则[S].北京:中国标准出版社,2002.

作者简介:

胡仕红(1975),高级工程师,从事电力用油(气)试验及研究工作;

鲁登峰(1973),高级工程师,从事电力系统热工自动化设计、调试工作;

王 杰(1979),工程师,从事电力用油(气)试验及研究工作;

刘 虹(1964),助理工程师,从事电力用油(气)试验及研究工作。
(收稿日期:2013-11-07)