

电力变压器油中丙酮体积分数分析方法的研究

王宏¹, 刘孝为¹, 王振军², 薛科社², 陈国亮²

(1. 陕西电力科学研究院, 陕西 西安 710054; 2. 西北大学, 陕西 西安 710069)

摘要: 介绍了国内外变压器绝缘老化绝缘诊断的发展及现状,建立了用顶空气相色谱法测定变压器油中微量丙酮的新方法,并对顶空法的样品预处理、方法的灵敏度、精密度、准确度、测定范围以及色谱条件进行了系统的研究。实验室试验和现场采样分析的验证表明,该方法稳定,测定结果良好,可用于变压器油样中微量丙酮的测定。

关键词: 变压器油; 绝缘老化诊断; 丙酮含量分析

中图分类号: TM411

文献标志码: A

文章编号: 1001-1609(2008)05-0395-04

Analysis Method of Acetone Concentration in Power Transformer Oil

WANG Hong¹, LIU Xiao-wei¹, WANG Zhen-jun², XUE Ke-she², CHEN Guo-liang²

(1. Shaanxi Electric Power Research Institute, Xi'an 710054, China; 2. Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: The development and present status of transformer insulation ageing diagnosis are introduced. A new method to determine trace acetone in transformer oil by Head-space Gas Chromatography is presented, and the sample pre-treatment, sensitivity, accuracy, precision, linear range and chromatographic conditions of the method are studied. Laboratory experiment and field analysis verify that the method is stable with satisfactory results, and can be used in determination of trace acetone in transformer oil.

Key words: transformer oil; insulation ageing diagnosis; acetone concentration analysis

0 引言

变压器大多采用油纸复合绝缘,其寿命取决于油和纸绝缘系统的寿命。变压器在运行过程中的油纸绝缘存在老化现象,在其老化过程中,固体绝缘物纤维素纸具有不可逆的老化特征,而油的老化主要是氧化所致。油在氧、水分和温度的作用下老化,生成CO、CO₂、H₂、O₂、CH₄、C₂H₆、C₂H₄、C₂H₂等气体和醇、醛、酮等氧化物、酸性化合物等多种老化产物。通过测定油中相应老化产物的体积分数及其变化,可以对变压器进行实时运行状态评估和故障种类、程度、部位及发展趋势的诊断。

文[1-4]已经报道了判断变压器绝缘老化指标的特征气体CO、CO₂及糠醛等组分的测定方法。利用气相色谱法测定变压器油中CO、CO₂、H₂、O₂、CH₄、C₂H₆、C₂H₄、C₂H₂等气体,已在电力、冶金、石化、铁路、机械等行业得到广泛使用,且已建立了行业内部的测试标准。文[5]对变压器油中溶解气体的气相色谱分析方法和仪器发展现状进行了评述。但是,由于CO、CO₂等气体容易逸散以及糠醛容易被吸附等原

因,往往难以准确测得其真实体积分数^[6],使准确判断变压器的老化程度受到影响。根据丙酮所具有的不易被吸附、难以扩散、水分和氧气对其影响较小、在油中溶解稳定等特点,将丙酮作为变压器绝缘的老化指标,应用在变压器绝缘的老化与残余寿命诊断中有着重要的价值^[7]。对丙酮的测定而言,由于它沸点低、易汽化、易分离,所以气相色谱法是目前进行定量分析的最为简单、快速的方法^[8]。

关于变压器油中微量丙酮的测定方法目前国内尚无文献报道。笔者通过对直接进样、溶剂萃取等方法比较后提出了用顶空气相色谱法测定变压器油中微量丙酮的新方法,并对顶空法的样品预处理、方法的灵敏度、精密度、准确度、测定范围以及色谱条件进行了系统的研究。实验室试验和现场采样分析的验证表明,该方法稳定,测定结果良好,可用于变压器油样中微量丙酮的测定。

1 测定方法

1.1 仪器与试剂

所采用的仪器有:GC-2010型气相色谱仪;色谱工作站;25 mL具塞顶空瓶;恒温水浴;1 mL注射

收稿日期:2008-06-02; 修回日期:2008-08-25

作者简介:王宏(1966-),男,硕士,高级工程师,主要从事电力用油、气相关的研究开发工作。

器;丙酮,分析纯。

标准丙酮油贮备液的制取方法是:准确称取 0.100 0 g 丙酮于 100 mL 容量瓶中,加入不含丙酮的新变压器油至刻度,摇匀,此溶液含 1 000 mg/L 丙酮。标准丙酮油稀释液 I 的制取方法是:准确移取标准丙酮油贮备液 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加入不含丙酮的新变压器油至刻度,摇匀,此溶液含 100 mg/L 丙酮。标准丙酮油稀释液 II 的制取方法是:准确移取标准丙酮油稀释液 I 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加入不含丙酮的新变压器油至刻度,摇匀,此溶液含 10 mg/L 丙酮。

1.2 色谱条件

色谱柱为 DB-WAX;柱温为 45~60 ℃;进样口温度为 180~200 ℃;载气为高纯氮气(99.999%),流量为 1.5~2.0 mL/min;检测器为氢焰离子化检测器(FID),200 ℃;氢气(99.999%)流量为 40 mL/min;空气为 400 mL/min,经净化、干燥处理;进样量为 0.50 mL。

1.3 标准曲线制作

在 6 个 25 mL 顶空瓶中分别加入标准丙酮油稀释液 II 0.75、1.50、3.00、6.00、9.00、12.00 mL,再依次分别加入不含丙酮的新变压器油 14.25、13.50、12.00、9.00、6.00、3.00 mL,拧紧带有聚四氟乙烯的瓶盖,充分摇匀。分别置于 60 ℃恒温水浴中,加热平衡 30 min,期间摇动顶空瓶 3 次。分别用 1 mL 注射器迅速抽取顶空气 0.50 mL 注入气相色谱仪,测量峰面积。以丙酮浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。

1.4 试样分析

于顶空瓶中加入 15.00 mL 待测变压器油,拧紧带有聚四氟乙烯的瓶盖,置于 60 ℃恒温水浴中,加热平衡 30 min,期间摇动顶空瓶 3 次。用 1 mL 注射器迅速抽取顶空气 0.50 mL 注入气相色谱仪,测量峰面积。通过外标法计算出待测变压器油中丙酮的质量分数(mg/L)。

2 分析方法研究

2.1 样品制备方法

丙酮的质量密度为 0.791(20 ℃),沸点为 56.6 ℃,蒸汽压为 24.638 kPa(20 ℃),能与水、乙醇及多种有机溶剂互溶。老化变压器油中丙酮体积分数为 $\mu\text{L/L}$ 级,如何将变压器油中的微量丙酮分离和富集是样品制备的关键所在。

该实验选用静态顶空法作为样品的制备方法,使溶解在变压器油中的微量丙酮定量地汽化在顶空气中,实现了丙酮与变压器油的分离、富集和定量测定。即在一定容积的顶空瓶中,加入一定体积的油样,在一定温度下加热平衡,使油样中的丙酮定量地汽化,通过测定平衡体系的顶空气体确定原油样中

丙酮的体积分数。

根据丙酮的沸点、试样的体积分数范围以及 FID 检测器的灵敏度,参考文[9]的分析方法中顶空法测定溶剂残留的条件,选择水浴平衡温度为 60 ℃,顶空瓶容积为 25 mL,试样加入总体积量为 15.00 mL。分别在岛津 GC-9A、GC-14C、GC-2010 型气相色谱仪上,对顶空气相色谱的操作条件进行了反复试验。结果表明:采用顶空气相色谱法测定变压器油中的微量丙酮,其定量关系、线性范围、色谱分离、测定灵敏度等都是良好的,而且操作简单、快速,适合于批量样品的分析。

2.2 平衡时间的选择

移取 15.00 mL 同一样品(龙阳 1 号)6 份于 25 mL 顶空瓶中,拧紧带有聚四氟乙烯的瓶盖,分别置于 60 ℃水浴中平衡 10、20、30、40、50、60 min,期间摇动顶空瓶 3 次,分别用 1 mL 注射器迅速抽取顶空气 0.50 mL 注入气相色谱仪,在选定条件下测量丙酮的峰面积。通过外标法计算出待测变压器油中丙酮的质量分数分别为:1.226、1.330、1.438、1.445、1.378、1.480 mg/L。结果表明:30 min 后汽-液

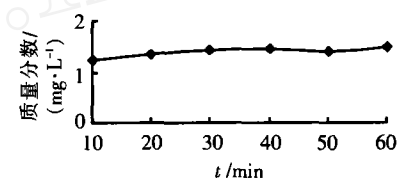


图 1 平衡时间对结果的影响

水浴中,加热 30 min 作为平衡时间。考虑到油样品的粘度较大,应在加热期间间歇摇动顶空瓶 3 次,以缩短达到汽-液平衡的时间。

2.3 色谱条件的选择

变压器油经过长期运行,发生了复杂的物理和化学变化,其组成比较复杂,能否将待测组分丙酮与其它共存物质有效地分离是选择色谱条件的重要指标。

首先对色谱柱进行了选择试验,先后试验了 PEG-400、PEG-20M、Chromsorb-102 填充柱和 DB-WAX 毛细管柱。结果表明:PEG-400、PEG-20M、Chromsorb-102 填充柱的分离效果均不太理想,而且灵敏度偏低,不宜使用。笔者选择 DB-WAX 石英毛细管柱作为分析柱。这种毛细管柱的分离效果好,灵敏度高。空白油、标准丙酮样品和具有代表性变压器油样品的顶空气相色谱图见图 2。

柱温是色谱分离条件中最重要的操作变量,它直接影响着分离效果的好坏和出峰时间的长短。选择柱温首先应低于固定液的最高使用温度,否则将会引起固定液流失而损坏柱子、污染检测器。使用不同类型的柱子分离同一组分时都有它不同的最佳柱温。

具体的柱温选择通过试验来确定。试验结果表明:对于 DB-WAX 柱,柱温在 35 ℃时,丙酮峰与其

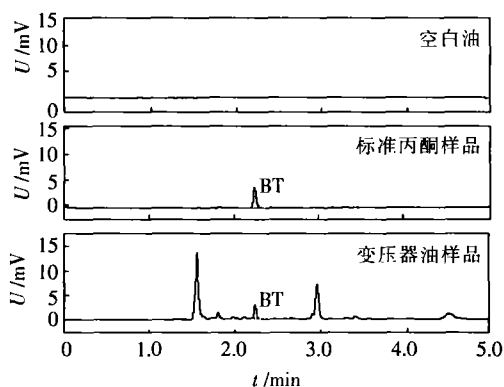


图2 顶空气色谱图

前后的其它组分达到预期的分离效果,但峰形不好;柱温在 55 ℃时,丙酮的峰形良好,但与其前后的其它组分分离不彻底;柱温在 45 ℃时,丙酮峰与其前后的其它组分分离彻底,峰形也好。所以笔者选择柱温为 45 ℃。

2.4 线性范围的测定

丙酮在 FID 检测器上线性范围较大,试验证实,质量分数在 0~200 mg/L 范围内线性良好。根据变压器油中丙酮的实际质量分数范围,实验中选取 0~10 mg/L 作为标准曲线质量分数范围。按 2.3 标准曲线

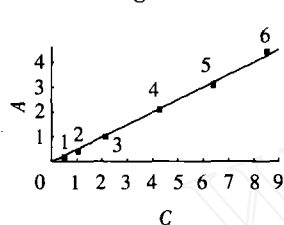


图3 标准曲线图

曲线的制作方法,测量不同质量分数标准丙酮的峰面积,以峰面积 A 对丙酮的质量分数 C 作图,得到其回归方程为 $A = 5224.848C - 1267.688$, $r = 0.9991$ 。标准曲线见图 3。

2.5 最低检出限的测定

以 3 倍基线噪声所对应待测样品中丙酮的质量分数(mg/L)作为方法的检出限。基线噪声以空气作为空白样品进行测定,测得噪声高度 n 为 18。待测样品以质量分数 C 为 0.532 mg/L 丙酮标准样品进行测定,测得峰高 h 为 795。其最低检出限按下式计算:最低检出限 $= C \cdot 3n/h = 0.532 \times 3 \times 18/795 = 0.036$ mg/L。结果表明,该方法测定丙酮的最低检出限为 0.036 mg/L。

2.6 精密度的测定

移取 15.00 mL 同一样品(龙阳 1 号)6 份于 25 mL 顶空瓶中,拧紧带有聚四氟乙烯的瓶盖,分别置于 60 ℃水浴中平衡 30 min,期间摇动顶空瓶 3 次,分别用 1 mL 注射器迅速抽取顶空气 0.50 mL 注入气相色谱仪进行精密度实验。在选定条件下测量丙酮的峰面积。通过外标法计算出待测变压器油中的丙酮质量分数分别为:1.445、1.480、1.330、1.355、1.438、1.378 mg/L,平均值为 1.404 mg/L,结果的标准偏差(SD)为 0.059,相对标准偏差(RSD%)为 4.2%。

2.7 回收率的测定

为了考察该方法的可靠性,通过向已测得丙酮质量分数的同一变压器油中加入不同已知量的丙酮标准溶液,进行了回收率实验($n=6$)。样品配制方法为:准确移取龙阳 1 号变压器油(丙酮平均质量分数为 1.404 mg/L)7.5 mL 6 份于顶空瓶中,分别加入 5.32 mg/L 丙酮标准溶液 1.00、2.00、3.00 mL,用空白变压器油稀释至总体积为 15 mL(该溶液中丙酮基础量为 $1.404/2=0.702$ mg/L,丙酮加入量分别为 0.355、0.710、1.065 mg/L)。按确定的实验条件和方法分别测定溶液中的丙酮总量。通过下式计算回收率

$$\text{回收率}\% = (\text{测得总量} - \text{基础量}) / \text{加入量} \times 100\%$$

测定结果见表 1。测得回收率范围为 97.0~105.1%,平均回收率为 101.5%。

表1 龙阳1号变压器油丙酮加标回收率测定结果

基础量/ (mg·L ⁻¹)	加入量/ (mg·L ⁻¹)	测得总量/ (mg·L ⁻¹)	回收率/%	平均 回收率/%
0.702	0.355	1.061	101.1	
0.702	0.355	1.072	104.2	
0.702	0.710	1.448	105.1	101.5
0.702	0.710	1.412	100.0	
0.702	1.065	1.786	101.8	
0.702	1.065	1.735	97.0	

3 测定中注意的问题

静态顶空气相色谱法测定变压器油中微量丙酮是一种间接的分析方法,在分析过程中,从取样、样品存储、样品制备、色谱操作以及结果的数据处理等环节中可能引入误差的机会较多。为了获得准确可靠的测定结果,在实际分析中必须特别注意以下几个问题:

(1)油样在采集和运送过程中要密封、低温、避光、防振,以保证样品组成的真实和稳定。

(2)所用定量仪器如移液管、容量瓶、注射器、顶空瓶等,应尽量选用同一厂家、同一规格的产品,以减少取样、配样、进样过程中的误差。

(3)顶空分析中对顶空瓶有严格的要求,其容积要准确一致,耐压、密封性好,吸附性小。密封垫常常会吸附待测组分,应用聚四氟乙烯或铝垫,并且要求材质和规格一致,以提高测定结果的可靠性。静态顶空分析,对一个样品瓶中的顶空气一般只取一次进行色谱分析,因重新平衡后的顶空气压力、组成体积分数都会发生变化,再者因密封垫被抽样穿刺后气体泄漏等原因也会造成测试误差。所以,重复进样测定是指同一个样品若干个样品瓶的从头重复,而不是从一个样品瓶中多次取样分析。

(4)抽取顶空气所用的注射器的气密性要好,注射器使用前要放在同一水浴的空试管中加热,其目

的一是挥发掉上次进样后注射器内的残留,二是防止抽样后气体组分在注射器内凝结。另外,在用注射器从顶空瓶中抽取气体到向色谱仪注这一过程中,动作要迅速,以避免气体组成发生变化。

(5)由于静态顶空色谱法是一种间接分析法,所以,实验条件应采用平衡的原则,即在标准和样品测定时要保持实验条件的一致性(包括方法、仪器、操作条件等)配制和稀释标准溶液所用的新变压器油应与试样有相同或相似的基质,而且在使用前一定要检查有无丙酮空白值,必要时给予扣除。另外还要检查实验室空气中是否有丙酮空白值,以保证样品中微量丙酮测定的准确性。

4 结语

(1)笔者建立了顶空气相色谱法测定变压器油中微量丙酮的方法。该方法简单、快速、灵敏、测定结果可靠。方法的检出限为 0.036 mg/L,相对标准偏差为 4.2%,平均回收率为 101.5%。完全满足对变压器油样中微量丙酮的测定要求。

(2)经过一年多时间对方法的考察和对陕西省不同地区、不同运行状态、不同批次的 75 个变压器油样中微量丙酮的验证测定,其体积分数范围

为 0~1.44 mg/L,证实方法稳定,测定结果良好,可用于变压器油样中微量丙酮的测定。建议将其测定结果通过与电气试验等其它项目指标值有机结合,进行综合分析判断,以建立油中丙酮体积分数与变压器绝缘老化之间的关系。从而对变压器进行实时运行状态评估和绝缘老化程度、故障种类、程度、部位及发展趋势作出有效的诊断。

参考文献:

- [1] DL/T 984-2005. 油浸式变压器绝缘老化判断导则[S].
- [2] 曾庆辉. 浅谈变压器油的气相色谱分析 [J]. 地方电力管理, 2002(10): 48-49.
- [3] 陈玉峰. 高效液相色谱法分析变压器油中 $C_6H_6O_2$ [J]. 高压技术, 2001, 27(2): 69-70.
- [4] 赵景红. 改变相比/顶空气相色谱法测定变压器油中溶解气体的分配常数[J]. 色谱, 2004, 22(3): 193-196.
- [5] 李宁先. 变压器油中气体色谱分析方法和仪器发展现状[J]. 变压器, 2003, 40(8): 21-23
- [6] 川上惠美(日). 用油中丙酮含量来诊断开放式变压器的残余寿命[J]. 电气现场技术, 1998(3): 15-18.
- [7] 月岗淑郎(日). 变压器的老化诊断[J]. 电气现场技术, 1997(5): 23-27.
- [8] 张立君. 应用固相萃取技术测定磷脂中丙酮的残留量 [J]. 化学工程师, 2004, (5): 45-46.
- [9] GB 5009.37. 食用植物油卫生标准的分析方法[S].

(上接第 394 页)

统中的功率平衡理论,推导出了 DSTATCOM 直接电压控制的电流-电压转换关系,实现了 DSTATCOM 的无电流传感器控制,且 DSTATCOM 的响应速度也得以提高。针对在电网电压不平衡情况下 DSTATCOM 的过流问题,笔者提出了基于瞬时功率平衡的直接电压控制和负序前馈控制的电压控制策略。仿真结果表明,提出的控制策略达到了预期效果,在实现电压调节和抵制不平衡方面具有优越性。

参考文献:

- [1] WANG P, JENKINW N, BOLLEN M H J. Experimental Investigation of Voltage Sag Mitigation by an Advanced Static Var Compensator [J]. IEEE Trans. on Power Delivery, 1998, 13(4): 1461-1467
- [2] SENSARMA P S, PADIYAR K R, RAMANARAYANAN V. Analysis and Performance Evaluation of a Distribution STATCOM for Compensating Voltage Fluctuations [J]. IEEE Trans. on Power Delivery, 2001, 16(2): 259-264.
- [3] 袁佳歆, 陈柏超, 万黎, 等. 利用配电网静止无功补偿器改善电网电能质量的方法[J]. 电网技术, 2004, 28(19): 81-84.
- [4] 李旷, 刘进军, 魏标, 等. 静止无功发生器补偿电网电压不平衡的控制及其优化方法 [J]. 中国电机工程学报, 2006, 26(3): 58-63.
- [5] LEE W C, LEE T K, HYUN D S. A Three-phase Parallel Active Power Filter Operating with PCC Voltage Compensation with Consideration for an Unbalanced Load[J]. IEEE Tran. on Power Electronics, 2002, 17(5): 807-814.
- [6] FREITAS W, MORELATO A, XU W, et al. Impacts of AC Generators and DSTATCOM Devices on the Dynamic Performance of Distribution System [J]. IEEE Tran. On Power Delivery, 2005, 20(2): 1493-1501.
- [7] SUN J, CZARKOWSKI D, ZABAR Z. Voltage Flicker Mitigation Using PWM Based Distribution STATCOM [C]// Power Engineering Society Summer Meeting, 2002: 616-621.
- [8] PETER W L. A Benchmark System for Simulation of the D-STATCOM [C]// Power Engineering Society Winter Meeting, 2002: 496-498.
- [9] LEHN P W, IRAVANI M R. Experimental Evaluation of STATCOM Closed Loop Dynamics [J]. IEEE Tran. on Power Delivery, 1998, 13(4): 1378-1384.
- [10] PRANESH R, CROW M L, YANG Zhi-ping. STATCOM Control for Power System Voltage Control Applications [J]. IEEE Trans. on Power Delivery, 2000, 15(4): 1311-1317.
- [11] CHEN W L, HSU Y Y. Direct Output Voltage Control of a Static Synchronous Compensator Using Current Sensorless $d-q$ Vector-based Power Balancing Scheme [C]// Transmission and Distribution Conference and Exposition, 2003: 545-549.
- [12] 马晓军, 姜齐荣, 王仲鸿, 等. 静止同步补偿器的分相不对称控制[J]. 中国电机工程学报, 2001, 21(2): 52-56.
- [13] 魏文辉, 宋强, 腾乐天, 等. 基于反故障控制的链式 STATCOM 动态控制策略的研究 [J]. 中国电机工程学报, 2005, 25(4): 19-24.