

## Nexis GC-2030快速分析变压器油中的溶解性气体 (ASTM D3612C)

### ■ 背景

变压器在承受电负荷和热负荷时，绝缘油和各种成分会发生分解，其副产物会以气态化合物的形式溶解到变压器油中。对这些气体的分析称为溶解气体分析（DGA），是对变压器绝缘油取样进行的一种常见分析，可以显示变压器的健康状况、寿命和潜在错误状态。鉴于与现代电力基础设施相关的变压器数量庞大且不断增加，检测实验室面临的一个普遍问题是，接收大量样品进行分析的能力有限。ASTM D3612 方法 C 规定对变压器油进行自动顶空取样，与其他用于 DGA 分析的取样方法（如真空抽提或使用脱气柱）相比，分析效率更高（如分别采用 ASTM D3612 方法 A 和 B）。

与既往设计相比，本应用方法采用了先进的技术和工艺，提高了通用性和可靠性。

### ■ 仪器

GC-2030 Nexis 气相色谱仪配备一个 HS-20 定量环、两根毛细管柱、一个针型阀、一个六通柱切换阀、一个热导检测器（TCD）和一个带 Jetanizer™ 的氢火焰离子化检测器（FID）。流程图见下图 1。

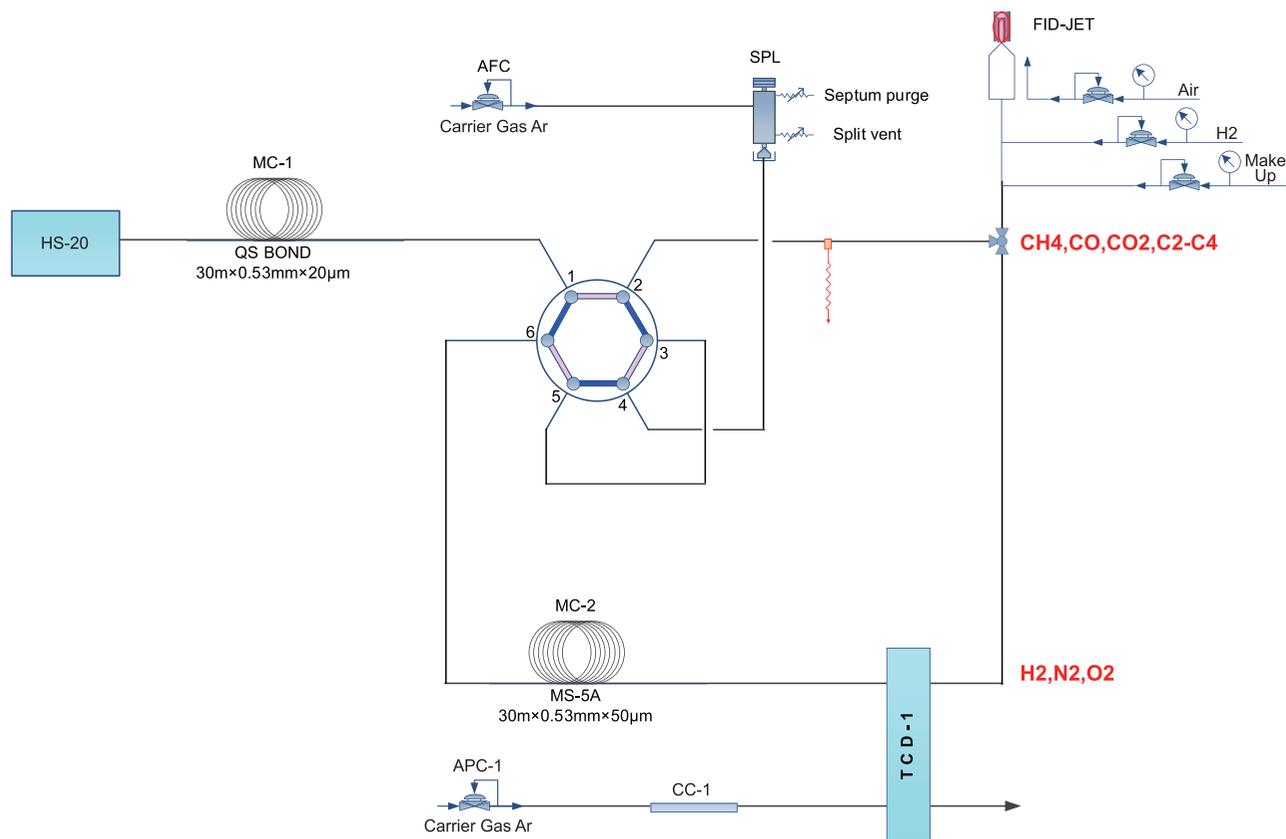


图 1: 流程图

与既往使用的等效色谱柱相比，使用毛细管柱分析速度更快，同时还降低了流路的复杂性。专有的 Jetanizer™ 已被证明对氧气和其他会损坏传统甲烷转化炉催化剂的分析物具有很强的阻抗性，并显示出从 ppm 到高 % 的宽线性范围，而且无需额外的硬件。通过采用分流 / 不分流进样口，恒线速度模式，不受阀位置的影响。这种设计只需设定阀切换时间，峰不会因为吸附，设备便于维修，使用效率更高。

HS-20 采用直接连接到色谱柱的短传输线，缩短了色谱柱与顶空自动进样器之间的传输时间，从而提高了灵敏度、可靠性和峰形。由于 HS-20 的容量可达 90 位，且采用时间节省模式，样品分析时可预热下一个待分析顶空瓶的叠加功能，因此可满足大容量分析需求，提高分析效率。

### ■ 实验和观察

通过 4 个交替循环的真空和氦气加压来吹扫环境气体，制备小瓶。为检测该装置的重复性，在每个 22 mL 顶空瓶中都制备了 1 mL 的高浓度变压器油标准气体。为测定方法重复性，批处理 8 个标样，相对标准偏差和所有其他分析指标均用平均值计算来生产报告。

表 1: 分析的气体标准品浓度

| 分析物                                   | 小瓶中的最终浓度  |
|---------------------------------------|-----------|
| 氢气 (H <sub>2</sub> )                  | 229 ppm   |
| 氧气 (O <sub>2</sub> )                  | 229 ppm   |
| 氮气 (N <sub>2</sub> )                  | 44037 ppm |
| 甲烷 (CH <sub>4</sub> )                 | 229 ppm   |
| 一氧化碳 (CO)                             | 229 ppm   |
| 二氧化碳 (CO <sub>2</sub> )               | 229 ppm   |
| 乙烯 (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )   | 229 ppm   |
| 乙炔 (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )   | 229 ppm   |
| 乙烷 (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )   | 229 ppm   |
| 丙烯 (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )   | 229 ppm   |
| 丙烷 (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )   | 229 ppm   |
| 正丁烷 (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> ) | 229 ppm   |

### 方法条件

对方法条件进行了优化，以便分离永久性气体、二氧化碳和烃类。将永久性气体切割到分子筛色谱柱中进行分离。氢气和氮气由 TCD 检测，而甲烷和一氧化碳由 Jetanizer™ -FID 检测。

表 2: 分析所用的方法条件和仪器参数

| 顶空参数      |   |
|-----------|---|
| 参数        | 值   |
| 型号        | HS-20   |
| 进样模式      | 定量环   |
| 回路尺寸      | 1 mL  |
| 小瓶温度      | 70° C   |
| 阀门温度      | 150° C  |
| 传输线温度     | 150° C  |
| 小瓶加压      | 75 kPa  |
| 流速        | 7.5 mL/min (恒流模式), Ar   |
| 分流比       | 2:1   |
| GC 参数     |   |
| 参数        | 值   |
| 型号        | GC-2030   |
| 色谱柱       | SH-RT-Q-BOND 30 m x 0.53 mm x 20 µm<br>(P/N 221-75765-30)<br>SH-Msieve 5A PLOT 30 m x 0.53 mm x 50 µm<br>(P/N 221-75763-30) |
| 辅助 AFC 流速 | 7.5 mL/min (恒流模式), Ar   |
| 阀箱温度      | 75° C   |
| 升温        | 35°C 保持 7.0 min, 以 15°C /min 的速度升至 125°C, 保持 10 分钟  |
| FID 温度    | 400° C  |
| FID 流量    | 24 mL/min Ar 补充<br>32 mL/min H <sub>2</sub> 流<br>250 mL/min 空气  |
| FID 喷嘴    | Activated Research Company 的 Jetanizer™   |
| TCD 温度    | 100° C  |
| TCD 补充流   | 15 mL/min Ar  |
| TCD 参考流   | 20 mL/min Ar  |

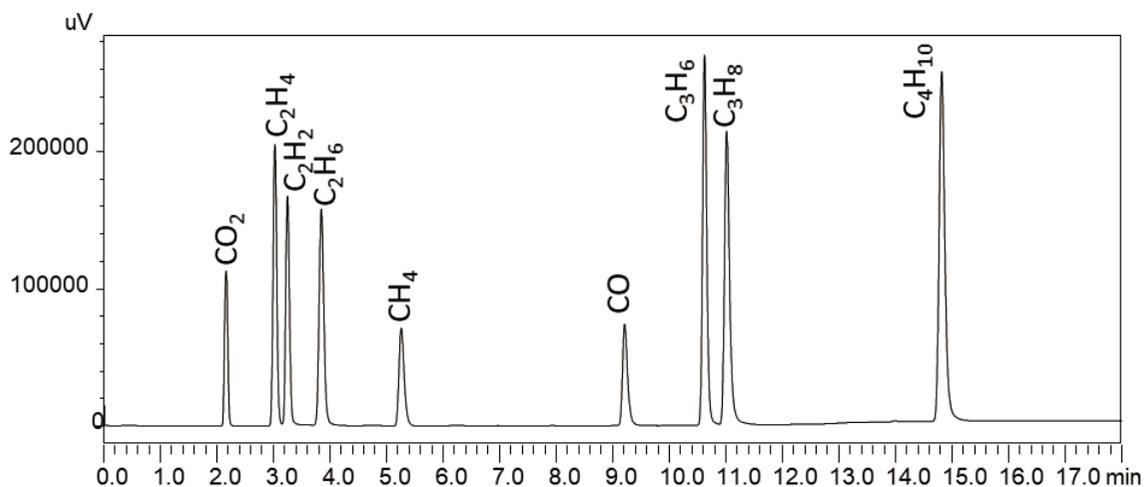


图 2: FID 上气体标准品典型色谱图

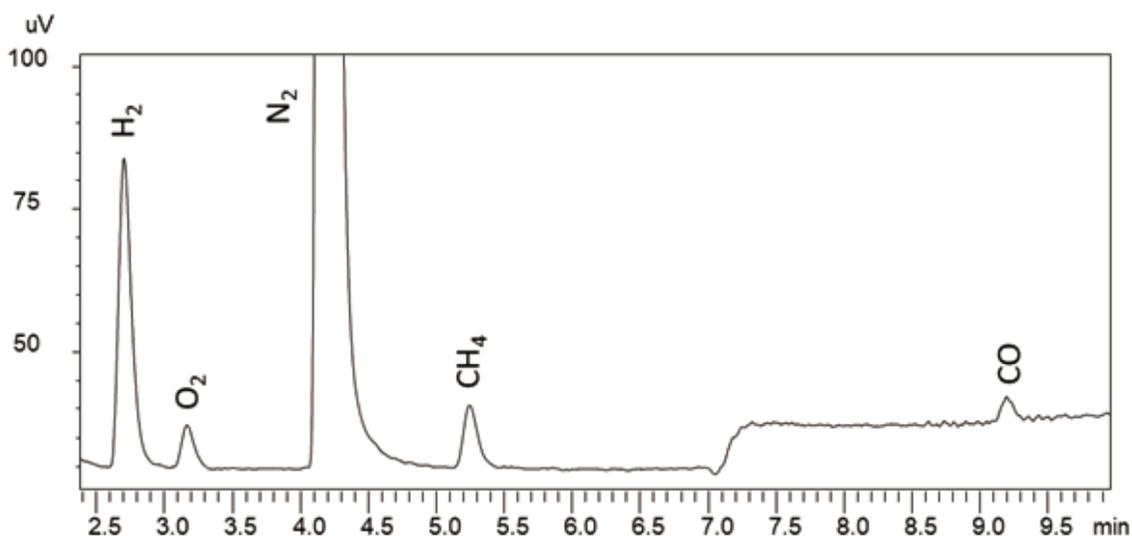


图 3: TCD 上气体标准品典型色谱图

表 3: 重复性、检出限和定量限

| FID                            |            |            |            |         |                |                |
|--------------------------------|------------|------------|------------|---------|----------------|----------------|
| 分析物                            | 保留时间 (min) | 峰面积        | RSD% (n=3) | S/N     | 计算出的 LOQ (ppm) | 计算出的 LOD (ppm) |
| CO <sub>2</sub>                | 2.16       | 465630.00  | 1.29       | 609.20  | 3.79           | 1.25           |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>  | 3.02       | 944584.67  | 0.97       | 1095.47 | 2.11           | 0.69           |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>  | 3.24       | 780167.33  | 0.54       | 888.18  | 2.60           | 0.85           |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>  | 3.84       | 917500.67  | 0.89       | 839.80  | 2.75           | 0.91           |
| CH <sub>4</sub>                | 5.26       | 462087.33  | 1.31       | 381.53  | 6.04           | 1.99           |
| CO                             | 9.21       | 455124.00  | 0.90       | 395.26  | 5.84           | 1.93           |
| C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>  | 10.62      | 1390158.33 | 0.87       | 1431.83 | 1.61           | 0.53           |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>  | 11.01      | 1344958.33 | 0.78       | 1136.28 | 2.03           | 0.67           |
| C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 14.81      | 1801425.00 | 0.67       | 1345.67 | 1.72           | 0.57           |

| TCD             |            |         |            |         |                |                |
|-----------------|------------|---------|------------|---------|----------------|----------------|
| 分析物             | 保留时间 (min) | 峰面积     | RSD% (n=8) | S/N     | 计算出的 LOQ (ppm) | 计算出的 LOD (ppm) |
| H <sub>2</sub>  | 2.70       | 363.00  | 1.38       | 114.47  | 20.19          | 6.66           |
| O <sub>2</sub>  | 3.17       | 54.67   | 32.84      | 17.96   | 127.71         | 42.14          |
| N <sub>2</sub>  | 4.18       | 6067.33 | 0.92       | 1736.00 | 255.61         | 84.35          |
| CH <sub>4</sub> | 5.25       | 77.67   | 2.68       | 23.03   | 100.30         | 33.10          |

本系统灵敏度高，完全满足分析 ASTM D3612 要求的所有目标物。丙烷可在 12 min 内完成，丁烷可在 15 min 内完成。Q-BOND 色谱柱能够快速，完全分离乙烯、乙炔和乙烷以及丙烯和丙烷这些变压器油中的典型烃类气体。

在三次进样中，FID 上所有分析物的重复性均低于 2%。对于二氧化碳和一氧化碳这两种需要 Jetanizer™ -FID 检测的分析物，计算出的定量限低于 6 ppm，检出限低于 2 ppm。甲烷由分子筛色谱柱分离，计算得出的定量限略高于 6 ppm，检出限低于 2 ppm，通常被认为是由 TCD-FID 串联的轻度扩散所致。通过 Q-BOND 直接分析至 FID 的所有其他分析物的计算定量限均低于 3 ppm，检出限低至 0.6 ppm。

在 TCD 上，氢气和氮气三次分析的重复性低于 2%。

氧气和甲烷的重复性很高是因为其含量接近或低于计算检出限。甲烷在 FID 上定量是因为甲烷的灵敏度比在 TCD 上高。HS-20 可以选择较大定量环和其他各种参数，这些参数可以进一步优化和修改，以进一步提高对样品中永久性气体部分的灵敏度。

#### 甲醇分析

随着变压器中越来越多地使用更加环保的 FAME 基油，甲醇可能会成为一种潜在的降解产物。为了证明这种配置与甲醇分析兼容，在顶空小瓶中制备了 1 mL 气体标准品和 0.5 mL 甲醇。

如结果所示，甲醇与丙烷和正丁烷完全分离，保留时间约为 12.66 min。如果使用 Q-BOND 色谱柱，这种分析还可以扩展到其他感兴趣的低碳醇。

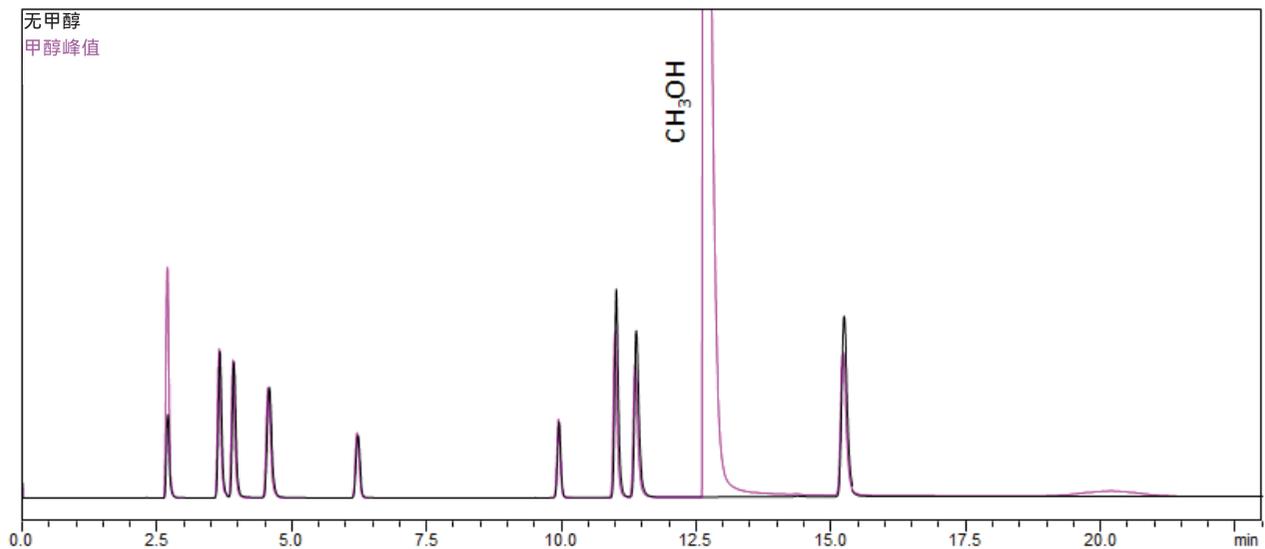


图 4: FID TOGAS 标准品数据与加标甲醇的叠加图

## ■ 结论

GC-2030 Nexis 气相色谱仪的配置可满足 ASTM D3612 方法 C。与既往设计相比,简化的系统设计使维护和维修变得更加容易。使用 Q-BOND 和分子筛 PLOT 毛细管柱大大缩短了运行时间,只需 15 分钟即可完成正丁烷的分析,并可完全分离永久性气体、二氧化碳和烃类气体。在 FID 上计算出的所有分析物(包括一氧化碳和二氧化碳)的检测限均低于 2 ppm。TCD 上计算出的氢气的检测限约为 6.7 ppm,氧气和氮气的浓度更高。

HS-20 运用灵活,可根据需要进行改进,以进一步提高对永久性气体的灵敏度。HS-20 的大容量分析和重叠加热功能结合快速分析,可以提高分析效率。该系统设计还可扩展到低碳醇,使之成为一款面向未来的溶解气体分析装置。

岛津应用云



岛津企业管理(中国)有限公司  
岛津(香港)有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439  
400-650-0439

免责声明:

\* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;  
\* 本资料中的所有信息仅供参考,不予任何保证。  
如有变动,恕不另行通知。

第一版发行日: 2021 年 11 月