

顶空气相色谱法分析变压器油中溶解气体

GC-191

摘要：本文采用岛津 GC-2030 气相色谱仪建立了顶空进样分析变压器油中溶解气体的分析方法。该方法灵敏度高，TCD 检测器分析 H_2 ，方法检出限为 $30.28 \mu\text{L/L}$ ；FID 检测器分析 C_2H_2 ，方法检出限为 $0.63 \mu\text{L/L}$ ；重复性好，低烃 $RSD\% < 3\%$ ；使用顶空进样器，省去脱气步骤，简单快速。

关键词：气相色谱仪 变压器油 顶空进样器

变压器是电力系统中最关键的设备之一，承担着电压变换、电能分配和传输的任务。随着国民经济的快速增长，对供电的可靠性要求越来越高，作为供电核心设备的大型变压器的运行状况是直接关系到整个电网是否能够安全运行的关键所在。

变压器内部如果存在局部过热或者局部放电时，会造成变压器故障，影响正常供电，不同性质的故障，产生气体组分的特性不一样。例如局部放电产生氢，较高温度过热时产生甲烷和乙烯，当严重过热时也会产生少量的乙炔，电弧故障时产生乙炔和氢气。通过气相色谱分析变压器油中溶解的九种气体（包括甲烷、乙烯、乙烷、乙炔、氢气、氧气、氮气、一氧化碳、二氧化碳）的含量及通过分析这九种气体的变化趋势

和其相互间的比例关系，就能够判断变压器的运行状况，从而对整个电网的安全运行起到监督检验的作用，避免因变压器的带病运行造成巨大的经济损失。

目前国内检测变压器油中溶解气体的一般步骤是，先振荡脱气然后取气手动进样进行气相色谱分析。操作从取样到分析完成中间步骤较多，容易引起各类误差。

本文采用岛津 GC-2030 系统气相，建立了顶空进样变压器油溶解气体分析方法，将变压器油中溶解的甲烷、乙烯、乙烷、乙炔、氢气、氧气、氮气、一氧化碳、二氧化碳九种气体通过顶空进样，具有简单、迅速、准确和自动化等特点。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 GC-2030 气相色谱仪，HS-20 顶空进样器

1.2 标准品的制备

由大连大特气体有限公司提供的标气： H_2 $1033 \mu\text{L/L}$ ， O_2 $992 \mu\text{L/L}$ ， N_2 10%， CH_4 $50 \mu\text{L/L}$ ， CO $200 \mu\text{L/L}$ ， CO_2 $1019 \mu\text{L/L}$ ， C_2H_4 $50 \mu\text{L/L}$ ， C_2H_6 $50 \mu\text{L/L}$ ， C_2H_2 $50 \mu\text{L/L}$ ，Ar 平衡气。制作标准曲线。

1.3 顶空瓶预处理

取 20 ml 顶空进样瓶，将铝帽与顶空瓶密封好，将两个 18G1 针插入瓶隔膜边缘不同位置，一个进气一个出气，进气针头靠近瓶底。用 20 mL/min 的 Ar 吹扫顶空瓶至少 2 min，先去掉气体出口的针再去掉气体进口的针。

1.4 仪器标定

将两个针插入顶空瓶隔膜不同位置，一个进气一个出气，进气针头靠近瓶底。分别用以进标气和出标气，用 20 mL/min 的标气吹扫每一个顶空瓶至少 2 min，将顶空瓶放置在顶空进样器中，按照 1.3 的仪器条件进行分析，绘制标准曲线。

1.5 样品分析

用注射器将油样注入顶空瓶中，同时在顶空瓶的隔膜边缘插入针用以释放过高的 Ar 压力，向瓶中注入 15mL 油样，拔出针筒，将顶空瓶放入顶空进样器，按照 1.6 设置的分析条件进样分析。



变压器油分析系统



HS-20 顶空进样器



SYSTEM GC-2030

1.5 分析条件

柱温程序：40°C (13 min)
MTN 温度：350°C
SPL 温度：150°C
FID 温度：200°C
TCD 温度：100°C 80 mA
载气控制方式：恒压模式

分流比：3
进样方式：顶空进样
进样量：1 mL
阀箱温度：60°C
色谱柱：Rt-Q-BOND 0.53 mm x 30 m x 20 μm
Rt-Msieve 5A 0.53 mm x 30 m x 20 μm

■ 结果与讨论

2.1 标气的色谱图

按照 1.5 分析标准气体，一次进样，同时使用两个检测器 TCD(热导检测器)，FID(氢火焰离子化检测器) 分析样品。H₂、O₂、N₂ 由 TCD 进行检测；微量的 CO、CO₂ 通过 MTN(甲烷转化炉)，转化为 CH₄ 后，由 FID 检测；C₂ 由 FID 进行检测分析。如下所示。

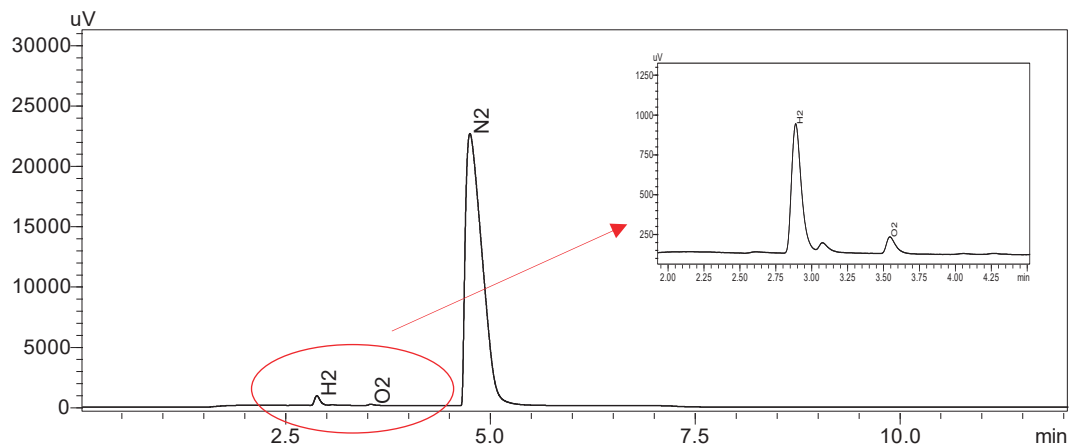


图2 TCD 通道色谱图—标气

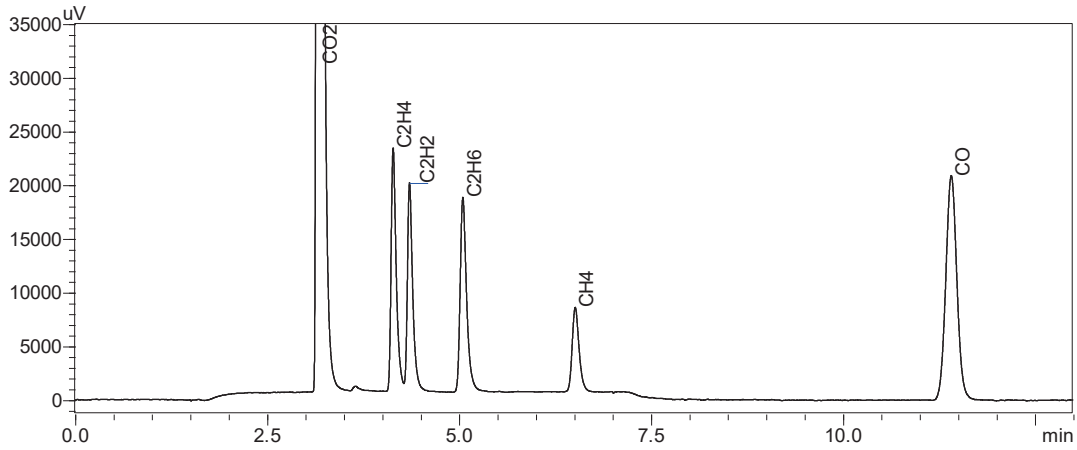


图3 FID 通道色谱图—标气

表1 组分名称、CAS 号以及保留时间

No.	中文名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)
1	氢气	Hydrogen	1333 - 74 - 0	2.89
2	氧气	Oxygen	7782 - 44 - 7	3.55
3	氮气	Nitrogen	7727 - 37 - 9	4.76
4	二氧化碳	Carbon Dioxide	124-38-9	3.17
5	乙烯	Ethane	74 - 84 - 0	4.14
6	乙炔	Acetylene	74 - 86 - 2	4.36
7	乙烷	Ethylene	74 - 85 - 1	5.05
8	甲烷	Methane	74 - 82 - 8	6.51
9	一氧化碳	Carbon Monoxide	630 - 08 - 0	11.41

2.2 油样顶空进样的色谱图

按照 1.5 的操作方法,对变压器油样品通过顶空进样器进样,按照 1.6 的分析条件, H₂、O₂、N₂ 由 TCD 进行检测;微量的 CO、CO₂ 通过 MTN(甲烷转化炉), 转化为 CH₄ 后, 由 FID 检测; C₂ 由 FID 进行检测分析。如下所示。

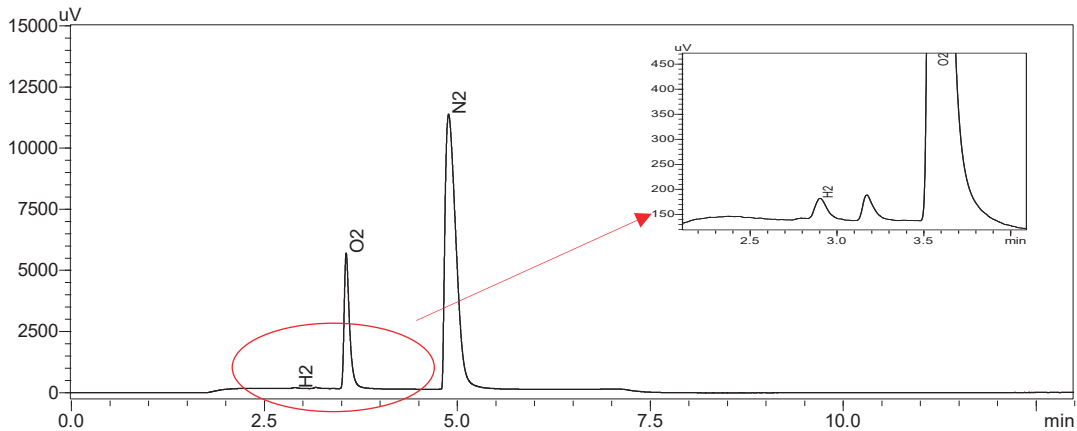


图4 TCD 通道色谱图—变压器油样品

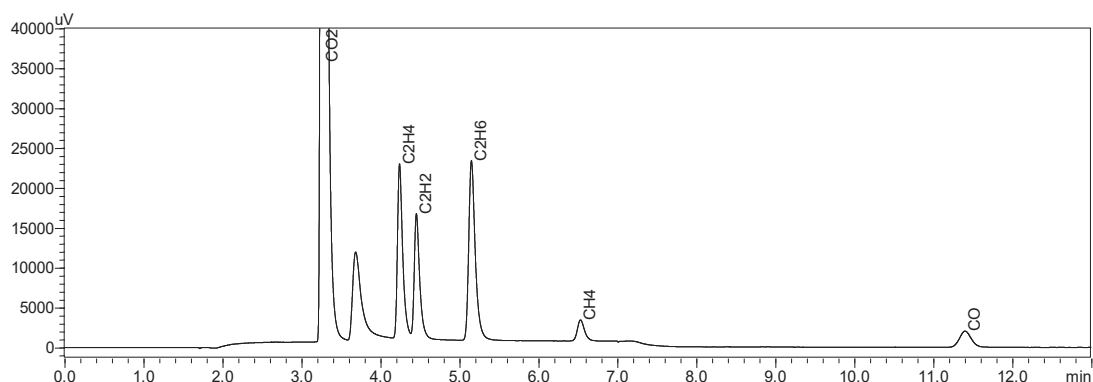


图 5 FID 通道色谱图—变压器油样品

表 2 组分名称、CAS 号以及保留时间

No.	中文名称	英文名称	CAS
1	氢气	Hydrogen	1333 - 74 - 0
2	氧气	Oxygen	7782 - 44 - 7
3	氮气	Nitrogen	7727-37-9
4	二氧化碳	Carbon Dioxide	124-38-9
5	乙烯	Ethylene	74 - 85 - 1
6	乙炔	Acetylene	74 - 86 - 2
7	乙烷	Ethanes	74 - 84 - 0
8	甲烷	Methane	74-82-8
9	一氧化碳	Carbon Monoxide	630 - 08 - 0

利用顶空进样器进样分析气相部分气体的浓度，此时油中溶解气体在气、液两相中达到平衡，根据各组分气体分配系数，结合温度和压力等参数的校正后可以得出油中溶解气体的组分浓度。

2.2 实验重复性和检出限

标样连续进样 3 次，考察仪器的重复性，实验测定结果见表 2。根据标准品数据，计算气体组分的检出限 ($S/N=3$)，如表 3 所示。

表 3 气体组分的峰面积重复性 RSD% (n=3) 及检出限

No.	中文名称	面积 RSD%	检出限 ($\mu\text{L/L}$)
1	氢气	3.81	30.28
2	氧气	3.43	227.33
3	氮气	2.46	107.0
4	二氧化碳	2.39	0.71
5	乙烯	2.76	0.53
6	乙炔	2.07	0.63
7	乙烷	2.32	0.67
8	甲烷	2.00	1.53
9	一氧化碳	2.92	2.28

■ 结论

本文利用岛津 GC-2030 系统气相建立分析变压器油中溶解气体分析方法。该方法采用自动顶空进样，单阀多柱、多检测器毛细管柱系统，一次进样可以同时完成变压器油中溶解气体组分（包括氢气、氧气、氮气、甲烷、一氧化碳、二氧化碳、乙烷、乙炔、乙烯）含量的全分析。同时还能兼顾手动进样分析，油样通过机械振荡法脱气后手动进样。本方法满足国家标准 GB/T 17623-2017 《绝缘油中溶解气体组分含量的气相色谱测定法》。

岛津应用云

