

呋喃甲醛检测条件及优化

张若飞, 杨彦肖, 张利燕, 杜黎明

(河北省电力研究院, 河北 石家庄 050021)

摘 要: 介绍了检测呋喃甲醛含量的高效液相色谱分析法, 利用其含量值来间接反映电力设备中绝缘纸的老化程度。为电力设备安全稳定运行提供了保障, 考察了优化条件下检测结果的精密度和多组分色谱峰的分离度。本方法相对标准偏差小, 可以应用于变压器油样品中呋喃甲醛含量的检测。结果表明, 液相色谱法灵敏、可靠、稳定、重现性好, 对全部种类的变压器油均适用。

关键词: 高效液相色谱 呋喃甲醛 变压器 甲醇 绝缘纸

中图分类号: O657.7

文献标识码: A

Furaldehyde detect conditions and optimization

ZHANG Ruo-fei, YANG Yan-xiao, ZHANG Li-yan, Du Li-ming

(Hebei Electrical Power Institute, Shijiazhuang 050021, China)

Abstract: We found the method of detecting furaldehyde content in power transformer oil, using content un-straight reflect insulate paper's aging in electric equipment. For the safe and stable operation of power equipment has provided a guarantee. Examined the test results under the optimum conditions of precision and multi-component peaks in separation. This method is small relative standard deviation, and can be used in transformer oil samples Furan Detection of formaldehyde content. The results showed that sensitive and reliable liquid chromatography stability, good reproducibility. For all types of transformer oil apply.

Key words: high performance liquid chromatography ; furaldehyde ; transformers ; methanol ; insulating paper

电力设备由于长期运行而存在潜伏性故障, 往往会对绝缘油产生影响, 使其中溶解气体组分发生改变, 其绝缘老化程度可以通过呋喃甲醛的含量来判断。呋喃甲醛, 又名糠醛, 分子式为 $C_5H_4O_2$, 是呋喃环系最重要的衍生物, 有杏仁样气味。电力变压器的绝缘纸属于纤维素绝缘材料, 它是由 90% 的 α -纤维素, 10% 的半纤维素及极少的木素等构成。纸绝缘在热作用下会发生裂解反应。温度升高时反应加速, 水解和氧化的作用还会使绝缘材料剧烈分解。合格的新变压器油、变压器内部非纤维素绝缘材料的老化都不会产生呋喃甲醛, 变压器油中的呋喃甲醛是唯有在纸绝缘老化才生成的产物, 故检测变压器油中呋喃甲醛的含量, 可以敏感反应变压器纸绝缘的老化情况。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

收稿日期 2009-10-21

作者简介 张若飞 (1982-), 男, 大学本科, 工程师, 2004 年毕业于沈阳化工学院, 主要从事绝缘油气、液相色谱分析及 SF₆ 检测、泄漏技术的研究。

5mL 色标糠醛 (天津市光复精细化工研究所); 经 0.2 μ m 滤膜过滤的高效液相色谱专用级甲醇试剂 (永大试剂开发中心); Milli-Q Gradient 型超纯水仪制出的超纯度水 (美国 Millipore 公司)。

LC-10ATVP 高效液相色谱仪 (配二极管阵列检测器 (PDA), CLASSVP 6.14 工作站 (日本岛津 (Shimadzu) 公司); Milli-Q Gradient 型超纯水仪 (美国 Millipore 公司); AS3120A 型超声波清洗器; LDZ4-0.8 型台式离心机 (奥特赛思特公司本实验小于 4000r·min⁻¹); 美国 M37610-26 型可变速振荡器; G4 微孔玻璃漏斗 0.45 μ m 微孔滤膜。

1.2 标样制备及色谱条件

利用天津市光复精细化工研究所生产的 5mL 色标糠醛, 将糠醛溶于甲苯中用新变压器油稀释获得所需浓度的标准溶液。进样定量环固定为 10 μ L, 通过比较样品峰的峰面积、峰高来定量检测。

色谱柱: VP-ODS 反相 C₁₈ 毛细管柱 (5 μ m, 150mm×4.6mm) 柱温为 40℃, 流动相: A 相为水, B 相为甲醇, 流速为 1mL·min⁻¹, 检测波长为 275nm, 进样定量环 10 μ L, 7725i 手动进样器 (岛津公司)。

2 结果与讨论

2.1 定量方法的选择

检测变压器油中呋喃甲醛的含量采用外标法进行检测,取 5mL 色标糠醛样进行蒸馏提纯,减压蒸馏时收集低温馏分,精确称取呋喃甲醛标样,定容后和不含糠醛的新变压器油混合配取呋喃甲醛标准的溶液,利用外标法进行测定,考察其重复性及灵敏度^[11]。

2.2 流动相配比的优化

考察了采用不同比例的水 - 甲醇作为流动相对呋喃甲醛峰形与分析时间、基线漂移等的影响,根据实验结果确定流动相为水 - 甲醇,体积比 4 : 6,流速为 $1\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,具体数据见表 1。

表 1 不同流动相配比的检测数据

Tab.1 Detector datas for different mobile phase proportion

甲醇含量 /%	保留时间 /min	峰高	峰面积
20	4.693	44544	491750
30	3.520	75368	657697
40	2.880	92239	703542
50	2.507	102082	670902

随着流动相中有机相比比例的增加,流动相的洗脱能力增强,从而缩短了梯度洗脱时间,使呋喃甲醛保留时间提前。使用甲醇萃取样品中的呋喃甲醛,样品的溶剂效应影响可忽略。从表 1 可知,流动相甲醇与水的比值选取为 4 : 6 是正确且可信的。

2.3 梯度洗脱方法的优化

在流速为 $1\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 流动相为甲醇 - 水体积比 4 : 6 时,改变梯度洗脱方法,当强洗脱溶剂组分增加时,使用 3 个梯度梯度 T 分别是 120、100 和 $75\% \cdot \text{min}^{-1}$ 的方法来优化。梯度陡度的增加缩短梯度洗脱时间,同时也降低各组分的分离度,呋喃甲醛之后的杂峰为变压器油中的残留物,将这些残留物尽快清理出柱,以免影响下次样品的分析。进行 3 种梯度洗脱试验,结果显示:在梯度陡度为 $100\% \cdot \text{min}^{-1}$ 时呋喃甲醛峰形舒展、重现性好、残留物洗脱完全、迅速,故可采取梯度陡度为 $100\% \cdot \text{min}^{-1}$ 时的梯度条件进行残留物的尽快、完全洗脱工作 $40\%B \xrightarrow{4-4.6\text{min}} 100\%B \xrightarrow{18-19\text{min}} 40\%B$ 之后数据处理及采集样品的时间可充分平衡系统。

2.4 萃取时间的优化

在流动相为甲醇 - 水体积比 4 : 6、流速为 $1\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、梯度陡度为 $100\% \cdot \text{min}^{-1}$ 下的梯度洗脱

时,选择不同的萃取时间,由试验结果可知:当萃取时间达到 1min 后峰参数略有变化,达到 1.5min 以后,峰面积和峰高几乎无变化,因此萃取时间选取为 1~1.5min 即可。

2.5 方法的回收率

以不含呋喃甲醛的新变压器油和呋喃甲醛标准溶液为实验材料进行加标回收率和相对标准偏差测定。在新变压器油中添加 4 个浓度水平 (0.5、1.0、5、 $10\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的呋喃甲醛标准溶液。每个浓度水平的标准溶液平行测定 5 次,实验结果表明,方法的回收率为 81.9%~101.3%,相对标准偏差为 3.2%~9.6%

2.6 实际样品的测定

按上述方法及色谱条件对样品进行检测,样品取自河北南网某供电公司 110kV 变电站 1# 变压器,运行时间 30 年,平行测定 5 次,结果表明样品中呋喃甲醛的含量为 $0.213\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。色谱见图 1。

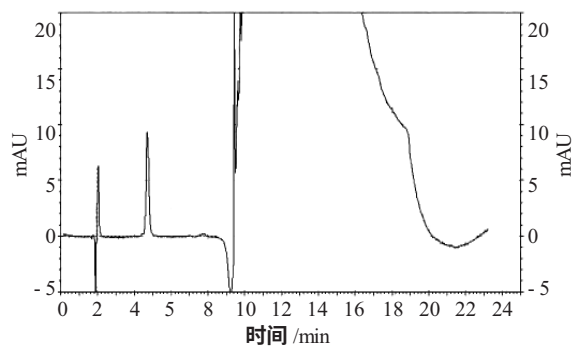


图 1 样品的色谱图

Fig.1 Chromatogram figure of the sample

可以看出在此色谱条件下,波长选择 275nm 是最合适的。即使在含量较小时,也可检测出油中的糠醛含量,样品的三维图见图 2。

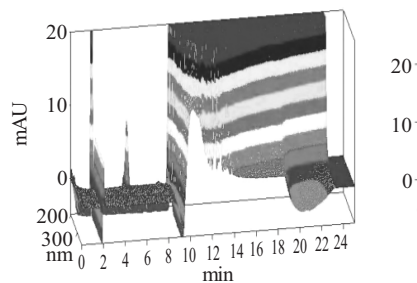


图 2 样品吸光度对时间、波长的三维图

Fig.2 Sample absorbance of the time, and wavelength of the three-dimensional map

3 结论

利用高效液相色谱法检测变压器油中呋喃甲

醛含量,萃取法处理变压器油样品,方法简便准确,可满足国家规程的要求,为电力变压器原始档案的完备提供了保障,对设备资产寿命的评估有重要的指导意义^[12]。流动相配比的优化及强梯度陡度洗脱法能使呋喃甲醛保留时间提前、提高了工作效率,也可使油中残留物更快的离开系统,提高了分析的准确性。

参 考 文 献

- [1] 达世禄. 色谱学导论 [M]. 武汉 : 武汉大学出版社, 1999 : 489- 491.
- [2] 江裕熬, 陈志勇, 高乃奎, 等. 高压充油电缆绝缘热老化的红外光谱分析研究 [J]. 高压电器, 2006, 42 (2) : 102- 104.
- [3] 陈志勇. 关于变压器油中糠醛测量的探讨 [J]. 变压器, 2007, 44 (9) : 42- 44.
- [4] 杨晓瑛, 赵松江, 等. 高效液相色谱法测定变压器油中的微量糠醛 [J]. 吉林电力技术, 1998, (3) : 47- 50.
- [5] 郑东升, 张仲旗. 用液相色谱法检测变压器油中的糠醛含量 [J]. 福建电力与电工, 1995, 15 (1) : 33- 35.