

在线模拟采样装置与微型气相色谱仪联用 测定变压器油样中 C2 烃类溶解气体

赵景红¹ 许峰² 徐媛² 观文娜² 关亚风^{2*}

(¹ 辽宁出入境检验检疫局技术中心 大连 116001)

(² 大连化学物理研究所仪器分析化学研究室 大连 116023)

摘要 本文采用自主研发的微型变压器油中溶解气体分析仪与模拟采样装置在线联用,测定了实际变压器油样中 C2 烃类溶解气体的含量。实验对采样探头、定量管体积、空白气体及富集管突破体积等重要因素进行了考察和研究。方法在测定的 2~16 $\mu\text{L/L}$ 浓度范围内呈良好的线性,相关系数大于 0.9997,最低检出限为 0.5 $\mu\text{L/L}$ 。对实际变压器油中 C2 烃类溶解气体测定结果与国标方法进行了比较,相对误差(RE%)小于 7.3%。

关键词 油中溶解气体分析(DGA);微型气相色谱;在线分析

中图分类号 O657

Determination of Hydrocarbon Dissolved Gases in Real Transformer Oil by Micro - GC Coupled with Simulated On - line Sampling Equipment

Zhao Jinghong¹, Xu Feng², Xu Yuan², Guan Wenna², Guan Yafeng^{2*}

(¹ Inspection and Quarantine Technical Center, Liaoning Entry - Exit Inspection & Quarantine Bureau, Dalian 116001, China)

(² Department of Instrumentation & Analytical Chemistry, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract A miniaturized gas analyzer coupled with simulated on - line sampling equipment was developed for determination of dissolved gases of C2 in real transformer oil. Sampling probe, loop volume, blank gas, and the break - through volume of an adsorption tube were studied systematically. The linearity of responses was between 2 - 16 $\mu\text{L/L}$, with correlation coefficient of more than 0.9997. The detection limit was 0.5 $\mu\text{L/L}$ for all C2. Compared with the national standard method, the relative error was less than 7.3%.

Key words Dissolved gas analysis (DGA), Micro - GC, on - line analysis

1 引言

油中溶解气体分析(Dissolved Gas Analysis, DGA)是充油变压器早期故障诊断的重要手段之一,采用气相色谱法和氢火焰离子化检测器分析油中溶解气体是各国普遍采用的标准方法^[1-5]。

微型气相色谱仪是采用固态热导检测器,适合于工业应用中的气体分析。与常规色谱仪相比,微型色谱仪的体积、重量和能耗减少一个数量级,而分析灵敏度不变,分析速度可以更快,同时降低生产成本。

由于热导检测器的灵敏度相对较低,对气体分析的极限检测浓度在 15~80 $\mu\text{L/L}$,不能满足变压器油中溶解气体分析的检测要求。因此我们在微型气相色谱仪的基础上,研究开发了小体积气体样品动态预浓缩方法^[6-9],并将其与微型气相色谱仪结合,设计

并研制了便携式变压器油溶解气体分析仪,可对 C2 烃类溶解气体进行浓缩富集分析,对乙炔的灵敏度可达 0.5 $\mu\text{L/L}$,符合国家标准 7252-2001 中对 C2 烃类气体的分析要求。该装置无需外加真空设备和其他控制手段,仅通过多通阀的气路切换,即可完成样品的制备采集和分析。

我们曾经建立了基于静态顶空原理的变压器油中溶解气体采样装置及方法^[10]及溶解气体平衡常数测定方法^[11-13],可以准确得到 C2 溶解气体在变压器油中的平衡常数与温度的关系表达式,为在线分析变压器油中溶解气体奠定了基础。

基于以上实验基础,本文实现了自制的模拟采样装置与便携式变压器油溶解气体分析仪联用,并用于实际变压器油中 C 烃类溶解气体分析。

收稿日期:2006-06-22

作者简介:赵景红(1970-),工程师。 * 通讯作者:关亚风,研究员。

现代科学仪器 2007 4

59

2 实验部分

2.1 装置和仪器

自制模拟采样装置,见图1,主要由以下五个部分组成:(1)广口瓶;(2)采样探头;(3)温度计;(4)八通阀;(5)截止阀和(6)空白气体稳压系统。

实验室自制的便携式变压器油溶解气体分析仪。仪器通过自动控制的十通阀切换实现在线富集,热解析及进样,见图1中虚线方框部分,仪器用微型固态热导检测器,色谱柱采用100~120目2m×1mm i.d.微填充柱,GDX-502固定相,浓缩富集柱为80~100目10cm×1mm i.d.微填充柱,TDX-01碳分子筛固定相。

2.2 试剂

标准混合气,其中CH₄:5 μL/L,C₂H₄:5 μL/L,C₂H₂:5 μL/L,C₂H₆:5 μL/L,C₃H₈:5 μL/L,氮气(纯度为99.999%以上)为底气(大连大特气体有限公司);实际油样,大连电力试验所提供。

2.3 实验条件及方法

2.3.1 色谱条件

微型变压器油溶解气体分析仪:柱温为40℃恒温,载气为高纯氮气,流量为4.5 mL/min。

2.3.2 实验方法

将实际油样品装入预先标定体积的500mL广口瓶中,将玻璃采样探头和温度计插入油中,密封,关闭放空口截止阀,向采样探头中压入定体积的空白氮气,磁力搅拌至气液平衡后,打开放空口截止阀,平衡气体由于静压力的作用进入样品定量管(10 mL)定量采集平衡气体,然后切换八通阀至进样位置,辅助载气推动定量管中样品进入变压器油溶解气体分析仪中的富集柱中预富集待测C₂烃类组分,富集完成后,分析仪自动切换到进样位置,同时迅速加热富集管至250℃热解析,色谱载气将热解析下来的组分带入分析柱中,进行色谱定量分析。

2.4 定量方法

顶空平衡气体中C₂组分采用标准工作曲线定量,油样中原始浓度由实验温度下的分配系数K及相比β根据公式(1)计算得到。

$$X_i = C_g (K_i + \beta) \quad (1)$$

其中,X_i—油中原始浓度,μL/L;

C_g—平衡时组分*i*在气相中的浓度,μL/L;

K_i—测定温度下的分配系数,K_i = C_l/C_g;

β—气液相比,β = V_g/V_l

测定结果与国标GB/T17623-1998所提供的机械振荡法脱气-离线气相色谱法测定结果对照。

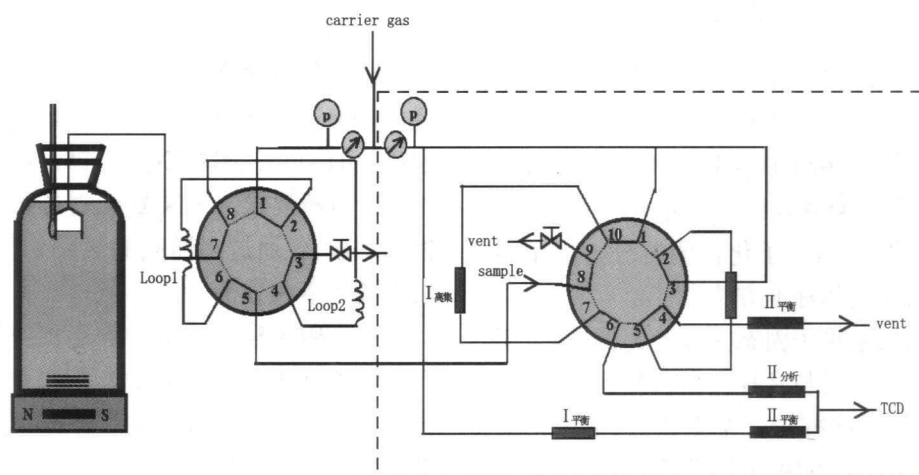


图1 在线模拟装置与微型气相色谱仪联用图

3 结果与讨论

3.1 采样探头的设计

在模拟装置中对采样探头的体积和形状进行了设计优化,为避免C₂组分的吸附,采样探头采用玻璃材料制成,根据微型色谱仪分析所需要的样品量,采样探头的有效内容积不小于20 mL,实验中选择的总

容积为40 mL。实验考察了探头形状为圆柱型、圆锥型和钟罩型,在相同体积的条件下,圆锥型有最大的气液接触面积,但在油样被搅拌的情况下,探头内的气体极容易逸出而导致平衡气体减少。因此选用了钟罩型采样探头,通过内径为0.25~0.8 mm的1/16"的不锈钢管与八通阀相连。

3.2 定量管体积的选择

采样装置的八通阀上连有样品定量管 loop1 和空白气体定量管 loop2, 样品定量管是定量采集平衡气体, 然后被空白气体推动引入微型色谱仪的富集柱中, 定量管体积增大可以增加进样量从而提高检测的灵敏度, 但进样体积受富集柱突破体积的限制不能无限增大, 实验选择的样品定量管体积为 10 mL, 配合动态预浓缩-热脱附技术, 富集倍数在 50~80 倍, 定量管用 3 mm i. d. × 141.5 cm 不锈钢管制成, 空白气体定量管体积为 20 mL, 用 3 mm i. d. × 283 cm 不锈钢管制成, 通过调节空白气体的压力来调节压入采样探头的空白气体体积。

3.3 空白气体的选择及控制方式

微型气相色谱仪采用高纯氮气做载气, 因此空白气体也用高纯氮气。空白气体的作用有两个, 一是向采样探头提供空白气体和清洗样品管路中的残余气体; 另一个作用是把样品定量管中的样品气体送入富集柱中, 完成样品预浓缩。为保证压入采样探头中的体积恒定, 用恒压阀控制空白气体压强, 压力选择范围在 0.1~0.2 MPa 之间。在此范围内, 将空白气体定量管中的氮气压入采样探头时, 采样探头中的气体空间为 20~40 mL 左右, 为顶空气体的平衡和采集提供足够的气体量。在此压力范围内, 当空白气体处于进样位置时, 调节富集柱出口的针型阀, 使通过富集柱的气体流量为 4~6 mL/min。

3.4 在线测定突破体积

在线进样装置中是用空白气体将定量管中的平衡气体样品送入富集柱中, 所以需要考察输送全部样品所需要的最小载气流量和突破体积的限制。实验考察了富集柱对样品中 C2 组分的突破体积。采用样品定量管取浓度为 5 μL/L 的标准标准混合气体 10 mL, 切换阀至进样位置, 空白氮气以 4 mL/min 的流量将样品送入富集柱中, 通过控制阀切换时间考察样品在富集管中的富集量, 如图 2 所示, 由图中可以看出, 当气体流过富集管的体积大于 12 mL 时, 全部样品进入富集柱, 对于乙烯、乙烷和乙炔, 它们在富集柱中的突破体积分别为 54 mL 和 132 mL 和 18 mL^[6]。从图中可以看出, 当气体体积超过 20 mL 以后, 乙炔浓度迅速降低。因此, 采用在线进样方式时, 一定要严格控制进样速度和进样时间, 既保证样品完全引入, 又避免超过突破体积造成乙炔的流失, 实验选择的最佳进样体积为 12~18 mL。

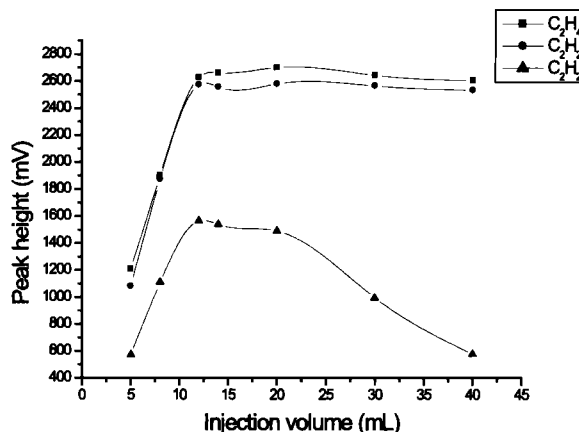


图2 进样体积与 C2 组分峰高的关系

3.5 线性及最小检出浓度

图 3 为操作条件下, 5 μL/L 标准样品在线阀进样得到的色谱图, 进样量为 10 mL, 进样体积为 15 mL。配制一系列标准气体样品, 做标准工作曲线, 如图 4 所示, 线性相关系数及最小检出浓度见表 3.12。对乙烯、乙烷和乙炔的检出限均为 0.5 μL/L, 满足国标的要求。

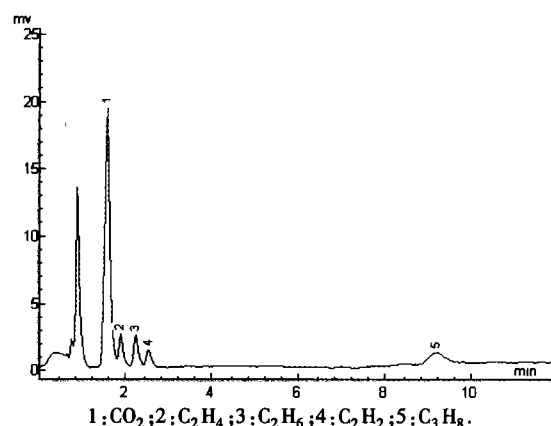


图3 模拟在线采样装置与微型 DGA 分析仪联用得到的色谱图

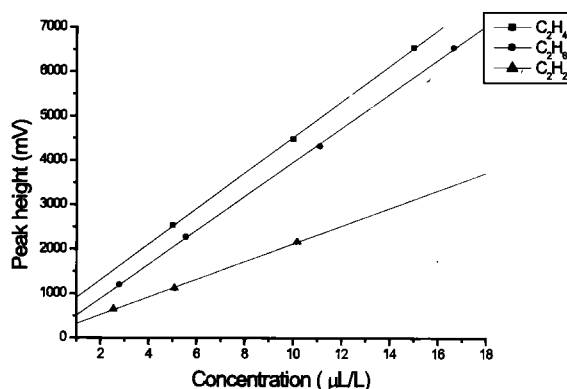


图4 C₂H₄、C₂H₆ 和 C₂H₂ 工作曲线

表1 线性相关系数

Item	Ethylene	Ethane	Acetylene
A	508	120.65	126.50
B	400.20	382.83	199.24
R	0.9998	0.9999	0.9997
SD	48.99	49.11	26.99
N	3	4	3

3.6 实际油样中 C2 烃类溶解气体在线测定

在优化的采样、富集、热解析及色谱操作条件下,对实际变压器油样品进行了模拟在线分析,色谱图见图5。并与国标 GB/T17623 - 1998 方法测定结果进行了比较,结果见表2。

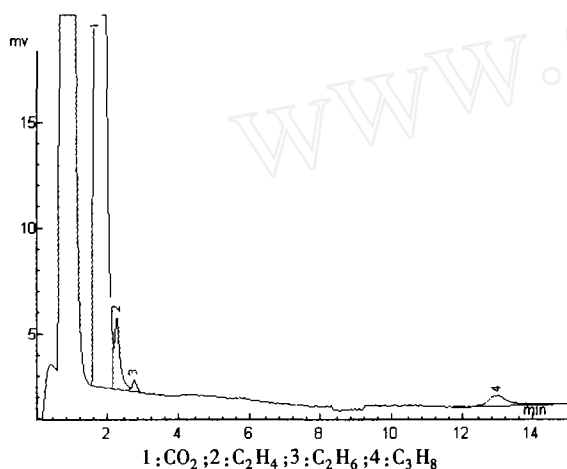


图5 模拟在线采样-微型气相色谱仪测定实际油样中溶解气体色谱图

表2 实际油样中烃类溶解气体含量(μL/L)

Method	Item	Methane	Ethylene	Ethane	Acetylene
GB/T17623 - 1998 ^[14]	Standard value	4.38	4.38	1.15	-
	Experimental value	-	4.70	1.14	-
Coupled with micro-GC	RE%		7.30	0.87	

4 结论

本文将自主研制的微型变压器油中溶解气体分析仪与模拟采样装置在线联用,测定了实际变压器油样

中 C2 烃类溶解气体的含量。在优化的实验条件下,方法在测定的 2 ~ 16 μL/L 浓度范围内呈良好的线性,相关系数大于 0.9997,最低检出限为 0.5 μL/L。对实际变压器油中 C2 烃类溶解气体测定结果与国标方法进行了比较,相对误差(RE)小于 7.3%,验证了本方法的实用性和可靠性。

参考文献

- [1] ASTM D 2780: Standard Test Method for Solubility of Fixed Gases in Liquids, Annual Book of ASTM Standards; American Society for Testing and Materials; Philadelphia, PA, 1983
- [2] 中华人民共和国国家标准,GB/T16927 - 89
- [3] 中华人民共和国国家标准,变压器油中溶解气体分析和判断导则,GB 7252 - 2001
- [4] 中华人民共和国国家标准,变压器油中溶解气体分析和判断导则,GB 7252 - 87
- [5] IEC Standard Publication 567; Guide for the Sampling of Gases and of Oil from Oil - Filled Electrical Equipment and for the Analysis of Free- and Dissolved Gases; International Electrotechnical Commission; Geneva, Switzerland, 1992
- [6] 苗虹,小体积气体样品的动态预浓缩方法,硕士论文,中国科学院大连化学物理研究所,2000
- [7] 苗虹,关亚风,王涵文,朱道乾. 动态预浓缩法富集变压器油中溶解的 C2 烃. 分析试验室,2000,19(6):17 - 20
- [8] 苗虹,关亚风,王涵文,朱道乾. 低碳烃的常温动态预浓缩方法. 分析化学,2000,28(12):1558 - 1562
- [9] 苗虹,关亚风,王涵文,朱道乾. 气体样品的动态预浓缩方法. 色谱,2001,19(1):71 - 73
- [10] 关亚风,赵景红,刘文民. 气相色谱在线分析变压器油中溶解气体的采样装置及方法. 中国专利,专利申请号 200410069203.2,申请日 20040714
- [11] 关亚风,赵景红,王海龙,王涵文,刘文民. 一种测定变压器油中溶解气体分配常数的装置和方法. 中国专利,专利申请号 200410004955.0,申请日 20040213
- [12] 赵景红,王海龙,刘文民,周延生,关亚风. 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. 色谱,2004,22(3):193 - 196
- [13] 赵景红,王海龙,杨鹏,关亚风. 变压器油中溶解气体奥斯特瓦尔德系数的测定方法. 分析化学,2005,33(4):471 - 474
- [14] 中华人民共和国国家标准,绝缘油中溶解气体组分含量的气相色谱测定法,GB/T17623 - 1998.16