

前 言

本标准是根据原电力工业部技综字[1996]51号文下达的1996年度电力行业标准计划项目第81项任务安排而制订的。

绝缘油的含气量是油质监督的一项指标。目前DL/T 450--1991方法制定的二氧化碳洗脱法仅适用于不含酸性气体的油品测定,而DL/T 423--1991方法制定的真空压差法又因真空仪器的不易普及问题,使含气量的测定有一定的局限性。随着油中溶解气体组分含量气相色谱法的普及,使研究制定用气相色谱法测定绝缘油中含气量的行业标准具备了必备条件。该项标准的制定对高压充油电气设备的运行监督具有一定的意义。

本标准制定的主要技术内容为:

1. 引用GB/T 17623--1998《油中溶解气体组分含量的气相色谱测定法》的方法原理;
2. 对采样器提出了要求,并规定按GB/T 7597--1987《电力用油(变压器油、汽轮机油)取样方法》中的全密封法采集样品;
3. 规定了用氩气作载气,推荐了几种常用色谱气路流程和固定相;
4. 规定了操作步骤和结果计算方法;
5. 给出了我国自测和国际有关标准化组织给出的溶解度系数 K_1 值;
6. 通过协同试验给出了方法的精密度;
7. 规定了准确性的检验方法。

本标准由电力行业电厂化学标准化技术委员会提出。

本标准由国家电力公司热工研究院技术归口。

本标准由广东电力试验研究所、国家电力公司热工研究院负责起草。

本标准主要起草人:孟玉婵、林永平、刘湘萍、周杰华。

本标准由电力行业电厂化学标准化技术委员会负责解释。

中华人民共和国电力行业标准

绝缘油中含气量的气相色谱测定法

DL/T 703—1999

Determination of dissolved gas content
in insulating oil by gas chromatography

1 范围

本标准规定了绝缘油中含气量的气相色谱测定法。

本标准适用于 330 kV 及以上充油电气设备中的绝缘油(其它电压等级的绝缘油中含气量测定可参考)。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 7597—1987 电力用油(变压器油、汽轮机油)取样法

GB/T 17623—1998 绝缘油中溶解气体组分含量的气相色谱测定法

DL/T 423—1991 绝缘油中含气量的测定(真空压差法)

3 方法概要

本方法首先按 GB/T 7597—1987 的规定采集被测油样,然后脱出油样中的气体,用气相色谱仪分离、检测各气体组分,通过记录仪或色谱数据处理机进行结果计算,结果以体积分数(%)表示。

4 仪器设备、材料

4.1 脱气装置

恒温定时振荡器(或其它脱气装置):往复振荡频率 270 次/min~280 次/min,振幅 35 mm,控温精度 0.3℃,定时精度±2 min。

4.2 气相色谱仪

该仪器应具备热导检测器、氢火焰离子化检测器和镍触媒转化器。

4.2.1 检测灵敏度

对油中气体的最小检测浓度应满足:

氧、氮 不大于 50 μL/L; 氢 不大于 5 μL/L;

一氧化碳、二氧化碳 不大于 25 μL/L; 烃类 不大于 1 μL/L。

4.2.2 仪器气路流程

常用仪器气路流程见表 1。

4.2.3 色谱柱

色谱柱所检测组分的分离度应满足分析要求。

适用于测量 H₂、O₂、N₂ 组分的固定相、柱长见表 2,其他组分的测定可参照 GB/T 17623—1998 中

5.2 的方法,选择合适的固定相和柱长。

表 1 色谱流程

序号	流 程	说 明
1		TCD 测 H_2, O_2, N_2 FID 测 CO, CO_2
2		柱 1 TCD 测 H_2, O_2, N_2 FID 测 CO, CO_2 柱 2 FID 测 烃类气体

表 2 常用固定相规格和柱长

型 号	目 数 目	柱 长 m
13X 分子筛	40~60	1
5A 分子筛	40~60	2
TDX01	60~80	0.5

4.3 记录装置

采用记录仪或数据处理机。

4.4 玻璃注射器

100 mL、10 mL、5 mL、1 mL 医用或专用玻璃注射器,气密性好。

4.5 不锈钢针头

选用牙科 5 号针头。

4.6 橡胶封帽

4.7 密封脂

选用真空密封脂或医用凡士林。

4.8 标准气体

该气体符合国家技术监督部门的规定且在有效期内。

4.9 其它气体

4.9.1 高纯氩气:纯度 $\geq 99.99\%$ 。

4.9.2 高纯氢气:纯度 $\geq 99.99\%$ 。

4.9.3 空气:压缩空气或合成空气,要求纯净无油。

5 准备

5.1 检查和调整脱气装置。

5.2 检查气相色谱仪,使之处于稳定备用状态。

5.3 注射器的气密性检查和校准,按 GB/T 17623—1998 中的 5.4 条进行。

5.4 制作双头针头,参照 GB/T 17623—1998 中的 5.6 条制作。

6 试验步骤

6.1 样品采集

用 100 mL 玻璃注射器(经检验,密封性合格),按照 GB/T 7597—1987 进行样品采集,也可使用专用的密封采样器。

6.2 脱气

采用 GB/T 17623—1998 的脱气方法和原理。

6.2.1 按 GB/T 7597—1987,用 100 mL 注射器 A 准确取试油 40 mL。

6.2.2 用高纯氩气清洗 10 mL 注射器 B 至少三次,然后抽取 10 mL 高纯氩气,缓慢注入有试油的注射器 A 内,并在橡胶封帽上涂上密封脂。

6.2.3 将注射器 A 放入恒温定时振荡器内,在 50°C 下连续振荡 20 min,静止 10 min。

6.2.4 取一支 5 mL 玻璃注射器 C,先用高纯氩气清洗三次,再用试油清洗 1~2 次,吸入约 0.5 mL 试油,戴上橡胶封帽,插入双头针头,使针头垂直向上,将注射器中的气体和试油慢慢排出,从而使试油充满注射器 C 的缝隙而不致残留空气。

6.2.5 将注射器 A 从脱气装置中取出,立即将其中的平衡气体通过双头针头转移到注射器 C 中,准确记录其体积(V_g),以备分析用。

6.3 分析

6.3.1 仪器的标定

用高纯氩气冲洗 1 mL 注射器 D 三次,然后准确抽取 0.5 mL 标准气体,在气相色谱仪稳定的情况下进样,至少重复操作两次,用两次峰高 h_{si} 或峰面积 A_{si} 的平均值 \bar{h}_{si} 或 \bar{A}_{si} 进行计算。

6.3.2 试样分析

用高纯氩气冲洗 1 mL 注射器 D 三次,然后从注射器 C 中准确抽取样品气 0.5 mL,进行分析,重复操作两次,用两次峰高 h_i 或峰面积 A_i 的平均值 \bar{h}_i 或 \bar{A}_i 进行计算。

6.4 结果计算

6.4.1 样品气和油样体积的校正

按式(1)和式(2)将在室温、试验压力下平衡气体 V_g 和试油 V_L 分别校正为 50°C、试验压力下的体积:

$$V'_g = V_g \cdot \frac{323}{273 + t} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: V'_g ——50°C、试验压力下平衡气体体积, mL;

V_g ——室温 t 、试验压力下平衡气体体积, mL;

t ——试验时的室温, °C

$$V'_L = V_L [1 + 0.0008 \times (50 - t)] \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: V'_L ——50°C 时油样体积, mL;

V_L ——室温 t 时所取油样体积, mL;

0.0008——油的热膨胀系数。

6.4.2 油样气体含量浓度的计算

按式(3)计算油中气体的浓度(一般计 O_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2):

$$\varphi_i = 0.879 \times \frac{p}{101.3} \cdot \varphi_{si} \frac{\bar{A}_i}{\bar{A}_{si}} \left(K_i + \frac{V'_g}{V'_L} \right) \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中: φ_i ——油中溶解气体 i 的组分浓度, $\mu\text{L}/\text{L}$;

φ_{si} ——标准气体中 i 组分的浓度, $\mu\text{L}/\text{L}$;

p ——试验时的大气压力, kPa;

0.879——油样中溶解气体浓度从 50℃ 校正到 0℃ 时的温度校正系数；

101.3——标准大气压力, kPa；

\bar{A}_i ——油样气体中 i 组分的平均峰面积, mm^2 ；

\bar{A}_{i0} ——标准气体中 i 组分的平均峰面积, mm^2 ；

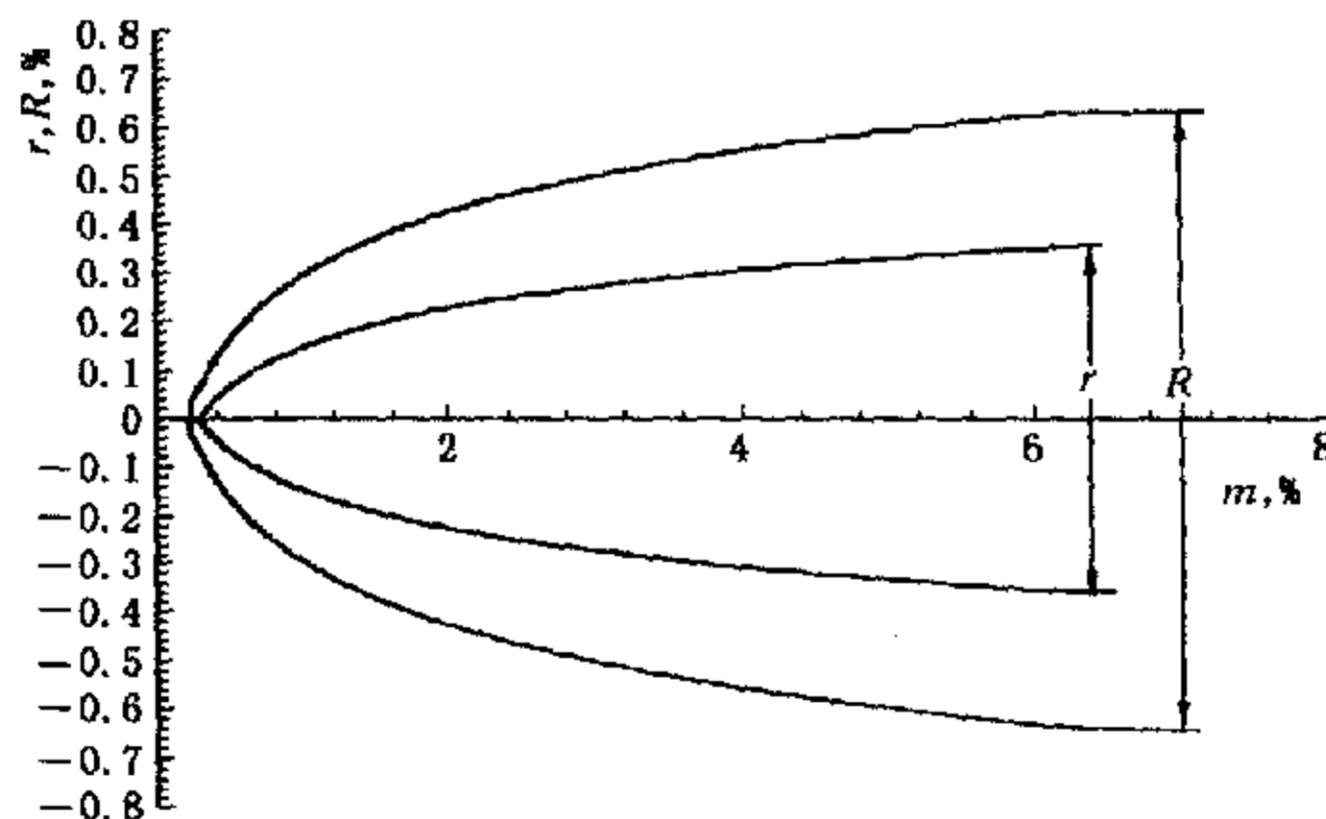
K_i ——试验温度下, 气液平衡后矿物绝缘油中溶解气体 i 组分的分配系数(见表 3)。

\bar{A}_i 和 \bar{A}_{i0} 也可以用平均峰高 \bar{h}_i 、 \bar{h}_{i0} 代替。

表 3 矿物绝缘油中溶解气体组分分配系数 K_i

气 体	GB/T 17623—1998 50℃	IEC 60599—1999 50℃	IEC 567—92 20℃
氧(O ₂)	0.17	0.17	0.130
氮(N ₂)	0.09	0.09	0.070
一氧化碳(CO)	0.12	0.12	0.100
二氧化碳(CO ₂)	0.92	1.00	0.930
氢气(H ₂)	0.06	0.05	0.04
甲烷(CH ₄)	0.39	0.40	0.340
乙烷(C ₂ H ₆)	2.30	1.80	2.180
乙烯(C ₂ H ₄)	1.46	1.40	1.470
乙炔(C ₂ H ₂)	1.02	0.90	1.000

对牌号或油种不明的油样, 其溶解气体的分配系数不能确定时, 可采用 GB/T 17623—1998 附录 C 中的二次平衡测定法。



m —平均值; r —重复性; R —再现性

图 1 精密度图

按式(4)计算油中含气量:

$$\varphi = \sum_{i=1}^n \varphi_i \times 10^{-4} \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中: φ ——油中含气量, %;

n ——油中溶解气体组分个数, 一般指 O₂、N₂、CO、CO₂ 4 个组分。

7 精密度

按下述规定判断测定结果的可靠性(95%的置信水平), 取两次测定结果的算术平均值作为测定值。

7.1 重复性

两次测定结果的允许差值见精密度图($m-r$)。

7.2 再现性

两个实验室测定结果的允许差值见精密度图($m-R$)。

8 准确度

本方法用对标准油样的回收率试验来验证其准确度回收率试验方法可参照 GB/T 17623—1998 的附录,一般要求回收率不应低于 90%,否则应查明原因。也可以与 DL/T 423—91 规定的方法进行比较,以不超过方法的允许差来验证。
