

前 言

绝缘油中溶解气体组分含量的测定,对充油电气设备制造、运行部门是十分重要的检测项目之一,是充油电气设备出厂检验和运行监督过程中判断设备潜伏性故障的有效手段。随着在各行业应用的不断扩大和大容量、高电压充油设备的增多,为了保证测定结果准确可靠,亟需建立统一的绝缘油中溶解气体组分含量测定方法。

本标准参照了国际电工委员会 IEC 567:1992《充油电气设备油、气取样与溶解气体、游离气体的分析导则》和 GB/T 7252—1987《变压器油中溶解气体分析与判断导则》,在原能源部颁发的 SD 304—1989《绝缘油中溶解气体组分含量测定法》基础上,广泛征集意见,参照国际标准的原理,结合国情,作为国家标准制定的。

本标准在编写上主要依据 SD 304—1989《绝缘油中溶解气体组分含量测定法》,对从绝缘油中脱出气体的方法作了增补和删减。

主要制定内容有:

1. 规定了样品的采集按 GB 7597—1987《电力用油(变压器油、汽轮机油)取样方法》执行。
2. 引用了 SD 304—1989 中的机械振荡脱气法。
3. 制定了仿 IEC 567:1992 水银真空脱气法原理,免除水银的真空——变径活塞泵全脱气法。
4. 本标准采用了 IEC 567:1992 中关于最小检测浓度的要求。
5. 本标准按 GB/T 6683—1986《石油产品试验方法精密度的确定和应用》的要求,参照 IEC 567:1992 和 GB 7252—1987 中的精密度,结合协同试验结果,将标准中两个脱气方法统一地给出了精密度,并按不同浓度范围,分别明确了重复性 γ 和再现性 R 的要求。
6. 本标准给出了气相色谱分析流程及对仪器的要求。
7. 本标准制定了详细操作步骤及给出了结果计算公式。
8. 将 IEC 567:1992 规定的水银真空脱气法列入附录 A 中。
9. 将确定绝缘油中气体分配系数(K 值)的测定方法列入附录 B 中。
10. 给出了不采用气体分配系数,分析油中溶解气体组分的二次溶解平衡测定法列入附录 C 中。
11. 将验证本标准准确度的方法列入附录 D 中。
12. 附录 A、附录 B 都是标准的附录,附录 C、附录 D 都是提示的附录。

本标准从 1999 年 8 月 1 日起实施,同时替代 SD 304—1989。

本标准由电力工业部提出。

本标准由电力部电厂化学标准化技术委员会归口。

本标准起草单位:电力部热工研究院、华东电力试验研究院、福建电力试验研究所。

本标准主要起草人:孟玉婵、顾国城、张仲旗、李荫材。

本标准参加起草人员:游荣文、季雯琴、陈晓如、孙慧舫。

本标准委托电力部电厂化学标准化技术委员会解释。

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/T 17623—1998
neq IEC 567:1992

Determination of componental contents of gases dissolved
in insulating oil by gas chromatography method

1 范围

本标准规定了用气相色谱法测定充油电气设备内绝缘油中的溶解气体组分(包括氢、甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、一氧化碳、二氧化碳、氧及氮等)含量的方法,其浓度以 $\mu\text{L/L}$ 计量。充油电气设备中的自由气体(气体继电器中气体、设备中油面气体等)也可参照本方法进行组分分析,其浓度以 $\mu\text{L/L}$ 计量。

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 6683—1997 石油产品试验方法精密度数据确定法

GB/T 7252—1987 变压器油中溶解气体分析与判断导则

GB 7597—1987 电力用油(变压器油、汽轮机油)取样方法

3 方法概要

本方法首先按要求采集充油电气设备中的油样,其次脱出油样中的溶解气体,然后用气相色谱仪分离、检测各气体组分,浓度用色谱数据处理装置或记录仪进行结果计算。

4 样品采集

本方法所用油样的采集,按 GB 7597—1987 的全密封方式取样的有关规定进行。在运输、保管过程中要注意样品的防尘、防震、避光和干燥等。

5 仪器设备和材料

5.1 从油中脱出溶解气体的仪器,可选用下列仪器中的一种。

5.1.1 恒温定时振荡器

往复振荡频率 275 次/min \pm 5 次/min,振幅 35 mm \pm 3 mm,控温精确度 \pm 0.3 $^{\circ}\text{C}$,定时精确度 \pm 2 min。

5.1.2 变径活塞泵自动全脱气装置

系统真空度残压不高于 13.3 Pa,所配用旋片式真空泵的极限真空度 0.067 Pa。

5.2 气相色谱仪

专用或改装的气相色谱仪。应具备热导鉴定器(TCD)(测定氢气、氧气、氮气)、氢焰离子化鉴定器(FID)(测定烃类、一氧化碳和二氧化碳气体)、镍触媒转化器(将一氧化碳和二氧化碳转化为甲烷)。检

国家质量技术监督局 1998-12-17 批准

1999-08-01 实施

测灵敏度应能满足油中溶解气体最小检测浓度的要求。

5.2.1 仪器气路流程。

5.2.2 色谱柱:对所检测组分的分离度应满足定量分析要求。

常用的气路流程见表1。

表1 色谱流程

序号	流程图	说明
1		<ol style="list-style-type: none"> 分两次进样: 进样 I (FID)测 C₁~C₂ 进样 II (TCD)测 H₂、O₂(N₂), (FID)测 CO、CO₂ 此流程适合于一般仪器; 图中 Ni 表示镍触媒转化器, Air、N₂、Ar、H₂ 分别表示空气、氮气、氩气、氢气
2		<ol style="list-style-type: none"> 一次进样,双柱并联二次分流控制: (TCD)测 H₂、O₂ (FID₁)测 C₁~C₂、CO、CO₂ 此流程适合于一般仪器; 同序号1中说明3; 此流程若采用三检测器(TCD和双FID) 柱 I (FID₁)测 C₁~C₂ 柱 II (TCD)测 H₂、O₂(N₂), 转化器后接(FID₂)测 CO、CO₂
3		<ol style="list-style-type: none"> 一次进样,自动阀切换操作: 阀切换在如图位置时: (TCD)测 H₂、O₂(N₂) (FID)测 CH₄、CO 阀切换脱开柱 I, 连通针阀时: (FID)测 CO₂、C₁~C₂ 此流程适合于自动分析仪器; 同序号1中说明3

常用的固定相见表2。

表2 常用固定相的规格

种类	型号	适合粒度,目	柱长,m	柱内径,mm	分析对象
分子筛	5A,13X,色谱用	30~60	1~2	3	H ₂ 、O、N ₂ 、(CO、CH ₄)
活性炭	色谱用	40~60 60~80	0.7~1 1	3 2	CO、CO ₂ (H ₂ 、Air) H ₂ 、O ₂ 、CO、CO ₂
硅胶	色谱用	60~80 80~100	2	3	C ₁ ~C ₃
高分子多孔小球	GDX502	60~80 80~100	4 3	3 2	C ₁ ~C ₂
碳分子筛	TDX01	60~80	0.5~1	3	H ₂ 、O ₂ 、CO、CO ₂

5.3 记录装置

色谱数据处理机、色谱工作站或具有满量程 1 mV 的记录仪。

5.4 玻璃注射器

100 mL、5 mL、1 mL 医用或专用玻璃注射器。气密性良好,芯塞灵活无卡涩,刻度经重量法校正。(机械振荡法用 100 mL 注射器,应校正 40.0 mL 的刻度)气密性检查可用玻璃注射器取可检出氢气含量的油样,储存至少两周,在储存开始和结束时,分析样品中的氢气含量,以检验注射器的气密性。合格的注射器,每周允许损失的氢气含量应小于 2.5%。

5.5 不锈钢注射针头

牙科 5 号针头或合适的医用针头。

5.6 双头针头(机械振荡法专用)

双头针头见图 1,可用牙科 5 号针头制作。

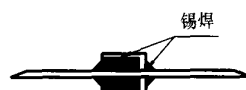


图 1 双头针头

5.7 注射器用橡胶封帽

弹性好,不透气。

5.8 标准混合气体

应由国家计量部门授权的单位配制,具有组分浓度含量、检验合格证及有效使用期。常用浓度以接近变压器故障判断注意值换算成气体组分的浓度。

5.9 其他气体(压缩气瓶或气体发生器)

5.9.1 氮气(或氩气):纯度不低于 99.99%。

5.9.2 氢气:纯度不低于 99.99%。

5.9.3 空气:纯净无油。

6 最小检测灵敏度

运行设备中的油含有较高浓度的溶解气体,出厂、交接检验设备中的油含气体浓度很低。因此,运行设备与设备出厂色谱检验应有不同最小检测浓度要求,见表 3。

表 3 要求的最小检测浓度

气 体	出厂、交接试验	运行试验
	20 C 下的浓度, $\mu\text{L/L}$	
氢	2	5
烃类	0.1	1
一氧化碳	5.0	25
二氧化碳	10	25
空气	50	50

500 kV 及以上充油电气设备和 220 kV 及以上的互感器、套管,在运行试验中,烃类气体的最小检测浓度,建议与出厂、交接试验的要求相同。

7 准备工作

7.1 脱气装置

7.1.1 顶空取气法——恒温定时振荡器:校正恒温定时振荡器的控制温度与设定时间,然后升温至 50℃恒温备用。

7.1.2 真空脱气法——变径活塞泵自动全脱气装置:启动真空泵与变径活塞泵自动全脱气装置。在不进油样的情况下,取气口收集到的洗气量不少于 2.5 mL 且不大于 3.5 mL,则装置工作正常待用。(装

置自动连续洗气,补入氮或氩气)。

7.2 气相色谱仪

使仪器性能处于稳定备用状态。

8 试验步骤

8.1 脱气

用下述两种方法的一种。

8.1.1 顶空取气法——机械振荡法

8.1.1.1 原理

本方法是基于顶空色谱法原理(分配定律)。即在一恒温恒压条件下的油样与洗脱气体构成的密闭系统内,使油中溶解气体在气、液两相达的分配平衡。通过测定气体中各组分浓度,并根据分配定律和物料平衡原理所导出的公式求出油样中的溶解气体各组分浓度,见公式(1)和(2)。

$$K_i = \frac{c_{il}}{c_{ig}} \quad (\text{或 } c_{il} = K_i \cdot c_{ig}) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$X_i = c_{ig} \left(K_i + \frac{V_g}{V_l} \right) \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: K_i ——试验温度下,气、液平衡后溶解气体 i 组分的分配系数(或称气体溶解系数);

c_{il} ——平衡条件下,溶解气体 i 组分在液体中的浓度, $\mu\text{L/L}$;

c_{ig} ——平衡条件下,溶解气体 i 组分在气体中的浓度, $\mu\text{L/L}$;

X_i ——油样中溶解气体 i 组分的浓度, $\mu\text{L/L}$;

V_g ——平衡条件下气体体积, mL ;

V_l ——平衡条件下液体体积, mL 。

8.1.1.2 操作步骤

8.1.1.2.1 贮气玻璃注射器的准备:取 5 mL 玻璃注射器 A,抽取少量试油冲洗器筒内壁 1~2 次后,吸入约 0.5 mL 试油,套上橡胶封帽,插入双头针头,针头垂直向上。将注射器内的空气和试油慢慢排出,使试油充满注射器内壁缝隙而不致残存空气。

8.1.1.2.2 试油体积调节:将 100 mL 玻璃注射器 B 中油样推出部分,准确调节注射器芯至 40.0 mL 刻度(V_1),立即用橡胶封帽将注射器出口密封。为了排除封帽凹部内空气,可用试油填充其凹部或在密封时先用手挤压扁封帽挤出凹部空气后进行密封。操作过程中应注意防止空气气泡进入油样注射器 B 内。

8.1.1.2.3 加平衡载气:取 5 mL 玻璃注射器 C,用氮气(或氩气)清洗 1~2 次,再准确抽取 5.0 mL 氮气(或氩气),然后将注射器 C 内气体缓慢注入有试油的注射器 B 内,操作示意如图 2。含气量低的试油,可适当增加注入平衡载气体积,但平衡后气相体积应不超过 5 mL。一般分析时,采用氮气做平衡载气,如需测定氮组分,则要改用氩气做平衡载气。

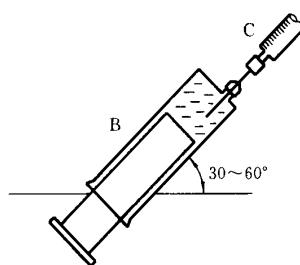


图 2 加气操作

8.1.1.2.4 振荡平衡:将注射器 B 放入恒温定时振荡器内的振荡盘上。注射器放置后,注射器头部要

高于尾部约 5° ，且注射器出口在下部(振荡盘按此要求设计制造)。启动振荡器振荡操作钮，连续振荡20 min，然后静止10 min。室温在 10°C 以下时，振荡前，注射器B应当预热后，再进行振荡。

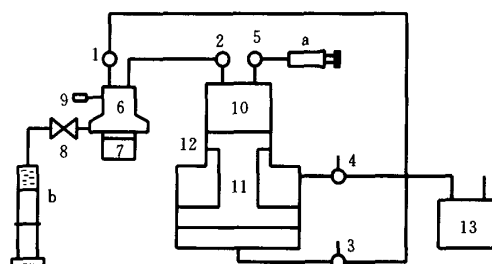
8.1.1.2.5 转移平衡气：将注射器B从振荡盘中取出，并立即将其中的平衡气体通过双头针头转移到注射器A内。室温下放置2 min，准确读其体积 V_g (准确至0.1 mL)，以备色谱分析用。为了使平衡气完全转移，也不吸入空气，应采用微正压法转移，即微压注射器B的芯塞，使气体通过双头针头进入注射器A。不允许使用抽拉注射器A芯塞的方法转移平衡气。注射器芯塞应洁净，以保证其活动灵活。转移气体时，如发现注射器A芯塞卡涩时，可轻轻旋动注射器A的芯塞。

8.1.2 真空全脱气法——变径活塞泵全脱气法

对溶解度最大的乙烷气的脱出率大于95%，对其余气体的脱出率接近100%。

8.1.2.1 原理

变径活塞泵脱气装置由变径活塞泵、脱气容器、磁力搅拌器和真空泵等构成。在一个密封的脱气室内借真空与搅拌作用，使油中溶解气体迅速析出；利用大气与负压交替对变径活塞施力，使活塞反复上下移动多次扩容脱气、压缩集气，连续补入少量氮气(或氩气)到脱气室的洗气技术，加速气体转移，克服集气空间死体积对脱出气体收集程度的影响，提高了脱气率，从而实现真空法为基本原理的全脱气。原理结构简图见图3。



1,2,3,4,5—电磁阀；6—油杯(脱气室)；7—搅拌马达；8—进排油手阀；9—限量洗气管；10—集气室；
11—变径活塞；12—缸体；13—真空泵；a—取气注射器；b—油样注射器

图3 变径活塞泵脱气原理结构简图

8.1.2.2 操作步骤

8.1.2.2.1 试油、取气注射器连接：油样注射器b与进排油手阀8前的进油管连接。取气口插入5 mL取气注射器a。

8.1.2.2.2 进油管排气：慢慢旋开进排油手阀，使油样注射器b中的油样缓慢沿进油管上升，排除管内空气至略有油沫进入脱气室6，即关上进排油手阀。记下注射器上刻度值 V_1 (mL)。

8.1.2.2.3 进油脱气：抽真空结束后，再掀一下操作钮。接着慢慢旋开进排油手阀，让油样喷入脱气室约20 mL即关上。再次记下油样注射器上刻度值 V_2 (mL)。应掌握进油阀开度，不要进油太快，以免产生的油沫从脱气室进入集气室和注射器a内。

8.1.2.2.4 样气收集：装置自动进行多次脱气、集气，把油样中脱出的气体逐次合并收集在5 mL取气注射器a内。

8.1.2.2.5 油样、气样的计量：记录脱出的气体体积(V_g)(准确至0.1 mL)，并由 V_1 与 V_2 的差得到进油体积(V_1)(准确至0.5 mL)。仲裁测定时也可根据重量法，由进样质量与油的密度得到进油体积。

8.1.2.2.6 残油排放：接通排油 N_2 气或按捏压气球，排除脱气后的油样。

8.2 样品分析

8.2.1 仪器的标定

采用外标定量法。用1 mL玻璃注射器D准确抽取已知各组分浓度 C_{is} 的标准混合气0.5 mL(或1 mL)进样标定。从得到的色谱图上量取各组分的峰面积 A_{is} (或峰高 h_{is})。

标定仪器应在仪器运行工况稳定且相同的条件下进行，两次标定的重复性应在其平均值的 $\pm 2\%$ 以

内。每次试验均应标定仪器。

至少重复操作两次,取其平均值 \bar{A}_{is} (或 \bar{h}_{is})。

8.2.2 试样分析

用 1 mL 玻璃注射器 D 从注射器 A (机械振荡法) 或注射器 a (真空-变径活塞泵全脱气法) 或气体继电器气体样品中准确抽取样品气 0.5 mL (或 1 mL), 进样分析。从所得色谱图上量取各组分的峰面积 A_i (或峰高 h_i)。

重复脱气操作两次,取其平均值 \bar{A}_i (或 \bar{h}_i)。

样品分析应与仪器标定使用同一支进样注射器,取相同进样体积。

8.3 结果计算

8.3.1 采用机械振荡法的计算

8.3.1.1 样品气和油样体积的校正

按式(3)和式(4)将在室温、试验压力下平衡的气样体积 V_g 和试油体积 V_1 分别校正为 50°C、试验压力下的体积:

$$V'_g = V_g \times \frac{323}{273 + t} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$V'_1 = V_1 [1 + 0.0008 \times (50 - t)] \quad \dots\dots\dots (4)$$

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;

V'_1 ——50°C 时油样体积, mL;

V_1 ——室温 t 时所取油样体积, mL;

t ——试验时的室温, °C;

0.0008——油的热膨胀系数, 1/°C。

8.3.1.2 油中溶解气体各组分浓度的计算

按式(5)计算油中溶解气体各组分的浓度:

$$X_i = 0.929 \times \frac{P}{101.3} \times c_{is} \times \frac{\bar{A}_i}{\bar{A}_{is}} \left(K_i + \frac{V'_g}{V'_1} \right) \quad \dots\dots\dots (5)$$

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

c_{is} ——标准气中 i 组分浓度, $\mu\text{L/L}$;

\bar{A}_i ——样品气中 i 组分的平均峰面积, mm^2 ;

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

V'_g ——50°C、试验压力下平衡气体体积, mL;

V'_1 ——50°C 时的油样体积, mL;

P ——试验时的大气压力, kPa;

0.929——油样中溶解气体浓度从 50°C 校正到 20°C 时的温度校正系数。

式中的 \bar{A}_i 、 \bar{A}_{is} 也可用平均峰高 \bar{h}_i 、 \bar{h}_{is} 代替。

50°C 时国产矿物绝缘油中溶解气体各组分分配系数 (K_i) 见表 4。其测定方法见附录 B。

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,可采用二次溶解平衡测定法。见附录 C。

表 4 50℃时国产矿物绝缘油的气体分配系数(K_i)

气 体	K_i	气 体	K_i	气 体	K_i
氢(H ₂)	0.06	一氧化碳(CO)	0.12	乙炔(C ₂ H ₂)	1.02
氧(O ₂)	0.17	二氧化碳(CO ₂)	0.92	乙烯(C ₂ H ₄)	1.46
氮(N ₂)	0.09	甲烷(CH ₄)	0.39	乙烷(C ₂ H ₆)	2.30

8.3.2 采用变径活塞泵全脱气法的结果计算

8.3.2.1 样品气和油样体积的校正

按式(6)和式(7)将在室温、试验压力下的气体体积 V_g 和试油体积 V_1 分别校正为规定状况(20℃, 101.3 kPa)下的体积:

$$V''_g = V_g \times \frac{P}{101.3} \times \frac{293}{273 + t} \quad \dots\dots\dots(6)$$

$$V''_1 = V_1 [1 + 0.0008 \times (20 - t)] \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中: V''_g ——20℃、101.3 kPa 状况下气体体积, mL;

V_g ——室温 t 、压力 P 时气体体积, mL;

P ——试验时的大气压力, kPa;

V''_1 ——20℃下油样体积, mL;

V_1 ——室温 t 时油样体积, mL;

t ——试验时的室温, ℃。

8.3.2.2 油中溶解气体各组分浓度的计算

按式(8)计算油中溶解气体各组分的浓度:

$$X_i = C_{is} \times \frac{\bar{A}_i}{\bar{A}_{is}} \times \frac{V''_g}{V''_1} \quad \dots\dots\dots(8)$$

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

C_{is} ——标准气中 i 组分浓度, $\mu\text{L/L}$;

\bar{A}_i ——样品气中 i 组分的平均峰面积, mm^2 ;

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

V''_g ——20℃、101.3 kPa 时气样体积, mL;

V''_1 ——20℃时油样体积, mL。

式中 \bar{A}_i 、 \bar{A}_{is} 也可用平均峰高 \bar{h}_i 、 \bar{h}_{is} 代替。

8.3.3 自由气体各组分浓度的计算

按式(9)计算自由气体各组分的浓度:

$$X_{ig} = C_{is} \times \frac{\bar{A}_{ig}}{\bar{A}_{is}} \quad \dots\dots\dots(9)$$

式中: X_{ig} ——自由气体中 i 组分浓度, $\mu\text{L/L}$;

C_{is} ——标准气中 i 组分浓度, $\mu\text{L/L}$;

\bar{A}_{ig} ——自由气体中 i 组分的平均峰面积, mm^2 ;

\bar{A}_{is} ——标准气中 i 组分的平均峰面积, mm^2 。

其中 \bar{A}_{ig} 、 \bar{A}_{is} 也可用平均峰高 \bar{h}_{ig} 、 \bar{h}_{is} 代替。

9 精密度

取两次平行试验结果的算术平均值为测定值。

9.1 重复性 r

油中溶解气体浓度大于 $10 \mu\text{L/L}$ 时,两次测定值之差应小于平均值的 10%。

油中溶解气体浓度小于等于 $10 \mu\text{L/L}$ 时,两次测定值之差应小于平均值的 15%加两倍该组分气体最小检测浓度之和。

9.2 再现性 R

两个试验室测定值之差的相对偏差:在油中溶解气体浓度大于 $10 \mu\text{L/L}$ 时,为小于 15%;小于等于 $10 \mu\text{L/L}$ 时,为小于 30%。

10 准确度

本方法采用对标准油样的回收率试验(方法见附录 D)来验证。一般要求回收率应不低于 90%,否则应查明原因。

附录 A

(标准的附录)

水银真空脱气法——托普勒泵(Toepler pump)脱气法

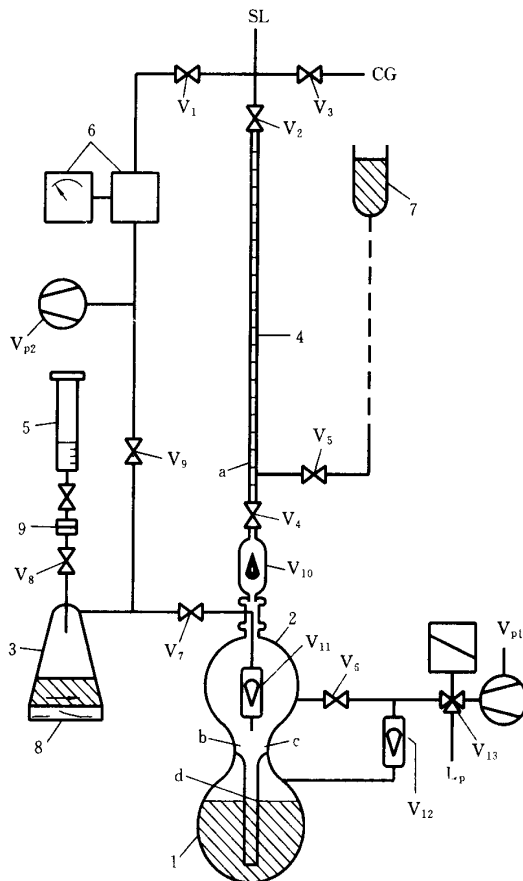
本方法适于作仲裁法。

将油样置于预先抽真空的容器内脱出溶解的气体,然后由托普勒泵(水银泵)多次收集脱出的气体并将其压缩至大气压,再由气量管测量其总体积。

本方法对溶解度较大的气体通常可脱出 97% 左右,对溶解度较小的气体脱气率接近完全。

A1 仪器

一个比较合适的装置如图 A1 所示。



- 1—2 L 水银容器;2—1 L 气体收集瓶;3—250 mL 或 500 mL 脱气瓶;4—25 mL(0.05 mL 分度)气体收集量管;
5—油样注射器;6—真空计;7—水银液位调节容器;8—磁力搅拌器;9—隔膜;V₁~V₉—手动旋塞;
V₁₀~V₁₂—单向阀;V₁₃—电磁三通阀;V_{pl}—粗真空泵;V_{p2}—主真空泵;
L_p—连接到低压空气(+/-110 kPa);SL—连接到 GC 样品导管;
CG—连接到校正气体钢瓶;a、b、c—电接点;d—管上的水银面记号

图 A1 托普勒泵脱气装置举例

托普勒泵脱气装置应具备以下工作特性:

- 系统真空度残压应低于 10 Pa;不进油样,进行脱气操作后,收集到的残气量应小于 0.1 mL。
- 脱气瓶容积为 250 mL 或 500 mL;气体收集瓶容积为 1 L;水银容器容积为 2 L;气体收集量筒

为 25 mL(分度为小于等于 0.05 mL)。

c) 进油样量:取自运行中变压器的油样用 250 mL 脱气瓶脱气时,建议取 80 mL 油样;对出厂试验的油样,如果油样中脱出的气体量不够,应拆下脱气瓶倒空,再换一个油样再次脱气,把两次脱出的气体集中一起,如遇到油中溶解气体浓度较低,也可采用 2 L 的脱气瓶,油样增加为 500 mL,用超声波搅拌油样。

d) 脱气瓶与收集瓶的连接管内径应大于等于 5 mm,并且尽可能短。

e) 真空计可采用皮拉尼真空计、麦氏真空计。不能使用高温工作的和电离发射型的。

f) 一次循环的脱气时间通常是 1~3 min 或更短。

g) 多次循环脱气的次数和每一次脱气时间应通过试验确定。对标准油样的脱气效率能大于 95% 的脱气次数和每次脱气时间可以符合要求。

h) 应对脱气装置和色谱仪整套设备,用标准油样作定期(每隔 6 个月)全面校验。标准油样的配制参照附录 D 中 D3.1~D3.7。

A2 操作步骤

a) 装有油样的注射器称重后,接到脱气瓶 3 上。

b) 打开阀 V_1 、 V_2 、 V_4 、 V_6 、 V_7 和 V_9 ,关闭 V_3 、 V_5 和 V_8 。 V_{13} 是电磁三通阀,不通电状态时,为真空泵 V_{p2} 与系统相通。

c) 开启真空泵 V_{p1} 和 V_{p2} 及磁力搅拌器 8。

d) 当真空度降至 10 Pa 时,关闭阀 V_9 、 V_6 和 V_2 。

e) 打开 V_8 ,通过隔膜 9 往脱气瓶注入油样。托普勒泵开始多次脱气。

f) 规定的脱气时间(即 1~3 min)后,启动阀 V_{13} 继续第一次循环,使水银面上的低压压缩空气将收集瓶中的气体压入气量管。此时水银升到电接触面 a。反转阀 V_{13} 连通真空泵 V_{p1} 和水银容器 1,使水银回落(聚集在气量管的气体由单向浮阀 V_{10} 封存)。接着从油中再进行抽气。

用电子计数器累计脱气次数,到规定的脱气次数后,自动停止脱气操作。

g) 关闭自动循环控制器,将阀 V_{13} 切换到低压空气与水银容器 1 相通,使空气将水银压入气量管至阀 V_5 的水平面上。关闭阀 V_4 。

h) 打开阀 V_5 ,调节水银液位容器 7 的高低,使两个水银面处于同一水平面。读出收集在气量管内气体的总体积。记下环境温度和气压。

i) 拆下油样注射器再称重,得出脱气油样的质量。在环境温度下测定油的密度。

j) 关闭阀 V_1 ,打开阀 V_2 ,让脱出的气体进入色谱仪的定量管。再调节水银液位容器,使两个水银面在新的一个水平面上,关闭阀 V_2 。(也可在气量管顶端装封闭隔膜代替阀 V_2 ,用精密气密性注射器取气样,定量注射进样分析)。

k) 按式(A1)计算在 20°C、101.3 kPa 下,从油样中脱出的气体总量 C_T ,以 $\mu\text{L/L}$ 表示:

$$C_T = \frac{P}{101.3} \times \frac{293}{273 + t} \times \frac{V \times d}{m} \times 10^6 \quad \dots\dots\dots (A1)$$

式中: P ——环境大气压力, kPa;

t ——环境温度, °C;

V ——环境温度和大气压力下,脱出气体的总体积, mL;

d ——换算到 20°C 下油的密度, g/mL;

m ——脱气油样的质量, g。

l) 进行气样色谱分析。

附录 B

(标准的附录)

绝缘油中气体分配系数测定法

B1 原理

在一密闭容器内放入一定体积的空白油和一定体积的含某被测组分的气体(不必测定其准确的起始浓度值)。在恒温下经气液溶解平衡后,测定该组分在气体中的浓度。然后排出全部气体,再充入一定体积的空白气体(如色谱分析用载气),在同样的恒定温度下,进行第二次平衡,然后测定该组分在气体中的浓度。根据分配定律和物料平衡原理,按式(B1)求出该组分在测定温度下的分配系数 K_i :

$$K_i = \frac{c'_{ig}}{c_{ig} - c'_{ig}} \times \frac{V_g}{V_l} \quad \dots\dots\dots (B1)$$

式中: K_i —— i 组分在温度 t 时的分配系数(或称气体溶解系数);

c_{ig} ——第一次平衡后,溶解气体 i 组分在气体中的浓度, $\mu\text{L/L}$;

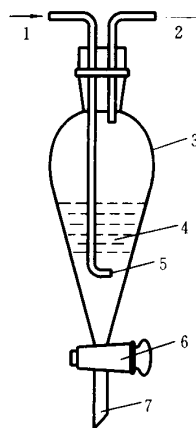
c'_{ig} ——第二次平衡后,溶解气体 i 组分在气体中的浓度, $\mu\text{L/L}$;

V_g ——第二次平衡后,温度 t 时的气体体积, mL;

V_l ——第二次平衡后,温度 t 时的液体体积, mL。

B2 准备工作

B2.1 制备空白油样:取试油 200~250 mL,放入特制的常温常压气体饱和器(见图 B1)内。在室温下通入高纯氮气(如果测定氮的分配系数,改用纯氩气)鼓泡吹洗 2~4 h,直至油中其他气体组分被驱净为止(用色谱分析法检查),然后密封静置备用。



1—气体进口;2—气体出口;3—分液漏斗(500 mL);4—试油;
5—散气元件(具微孔烧结板);6—旋塞;7—油出口

图 B1 常温常压气体饱和器

B2.2 混合气体的准备:根据所要测定的气体组分配制(或选用)混合气体。混合气体可以是单一组分或多组分的(氮或氩为底气),其浓度不需准确标定。

B3 操作与计算

B3.1 用 100 mL 注射器吸取空白试油 20 mL,密封并充入 20 mL(体积不一定准确)混合气体,在 50℃

恒温下经振荡平衡后,取出全部平衡气体(不需测量气体体积)并分析平衡气体中被测组分的浓度。

B3.2 向盛有第一次平衡后油样的注射器内加入 20 mL 纯氮气(或氩气),在 50℃ 恒温下进行第二次振荡平衡,然后再取出全部平衡气体,在室温下准确读取气体体积并分析平衡气体中被测组分浓度。

B3.3 将室温和实验压力下第二次平衡后的气体与试油体积按规定状况(50℃、101.3 kPa)进行校正计算。

B3.4 按式(B1)计算气体组分在规定状况下(50℃、101.3 kPa)的分配系数 K_i 值(计算值精确至小数点后二位)。

B4 精密度

两次测定结果的相对偏差不应超过下列数值:重复性小于 5%;再现性小于 10%。

附录 C

(提示的附录)

二次溶解平衡测定法

C1 原理

本方法不需引用气体分配系数(K_i),适用于牌号或油种不明的油样分析。

本方法原理是在一密闭容器内放入一定体积的样品和一定体积的空白气体(载气),在恒温下平衡后,测定气体中组分浓度(c_{ig}),然后排出残气,再充入相同体积的空白气体,经第二次平衡后,再测定气体中该组分浓度(c'_{ig}),根据分配定律和物料平衡原理,按式(C1)求出样品中气体组分浓度。

$$x_i = \frac{c_{ig}^2}{c_{ig} - c'_{ig}} \times \frac{V_g}{V_l} \quad \dots\dots\dots (C1)$$

式中: x_i ——样品中气体 i 组分浓度, $\mu\text{L/L}$;

c_{ig} ——第一次平衡后,溶解气体 i 组分在气体中的浓度, $\mu\text{L/L}$;

c'_{ig} ——第二次平衡后,溶解气体 i 组分在气体中的浓度, $\mu\text{L/L}$;

V_g ——平衡后,气体体积, mL;

V_l ——平衡后,液体体积, mL。

如两次平衡后的 V_g 值相差较大时,则应按式(C2)计算:

$$x_i = \frac{c_{ig}[c_{ig} \times r_1 + c'_{ig}(r_2 - r_1)]}{c_{ig} - c'_{ig}} \quad \dots\dots\dots (C2)$$

式中: x_i ——样品中气体组分浓度, $\mu\text{L/L}$;

r_1 ——第一次平衡后,气体与液体的体积比(即 V_g/V_l);

r_2 ——第二次平衡后,气体与液体的体积比。

C2 操作

C2.1 用 100 mL 注射器吸取试油 40.0 mL,密封并充入 5.0 mL 氮气(或氩气),在 50℃ 下振荡平衡后,取出全部平衡气体,在室温下准确读取气体体积并分析气体组分浓度。

C2.2 向盛有第一次平衡后油样的注射器内加入 5.0 mL 氮气(或氩气),然后在 50℃ 下第二次振荡平衡,再取出全部平衡气体。在室温下准确读取气体体积并分析气体组分浓度。

C2.3 将室温和实际压力下两次平衡后的气体与试油体积,分别按 50℃ 进行校正。

C3 计算

按式(C3)计算油样中的气体组分浓度:

$$x_i = 0.929 \frac{c_{ig}^2}{c_{ig} - c'_{ig}} \times \frac{V'_g}{V'_1} \quad \dots\dots\dots (C3)$$

($r_1 \approx r_2$ 、大气压力 ≈ 101.3 kPa 时)

式中: x_i ——样品中气体 i 组分浓度, $\mu\text{L}/\text{L}$;

V'_g ——50℃下平衡气的体积, mL;

V'_1 ——50℃下油样的体积, mL。

注: 当 $r_1 \neq r_2$ 、大气压力 $\neq 101.3$ kPa 时, 按式(C2)计算, 并乘以修正系数 $0.929 \times \frac{P}{101.3}$, P 是试验室大气压力 (kPa)。

本方法不适用于气体浓度很低的油样。

精密度参照本标准第 9 章精密度。

附录 D

(提示的附录)

绝缘油中溶解气体回收率测定法

D1 原理

通过向空白油样加入标准混合气体, 振荡溶解平衡后分析平衡气体各组分浓度, 就可求出标准油中气体组分的浓度。以此标油进行脱气和色谱分析, 求出回收率。

D2 仪器设备、材料

见正文第 5 章。

D3 试验步骤

D3.1 制备空白油样见附录 B 中 B2.1。

D3.2 将 100 mL 备用注射器用空白油样冲洗 2~3 次, 然后抽取 40.0 mL 空白油样。

D3.3 向抽取的空白油样内加入 20 mL 标准混合气体(或经配制和校正的混合气体)。配制混合气体中各组分浓度可按式(D1)估算:

$$c_{is} = x_{is} \times \left(\frac{1}{K_i} + \frac{1}{r} \right) \quad \dots\dots\dots (D1)$$

式中: c_{is} ——混合气体中 i 组分浓度, $\mu\text{L}/\text{L}$;

x_{is} ——要求配制的标油中 i 组分气体浓度, $\mu\text{L}/\text{L}$;

K_i —— i 组分气体分配系数;

r ——气、油体积比(V_g/V_1)。

配制的混合气体需放置半小时以上方可使用。

D3.4 将此油样放入温度恒定为 50℃的振荡器内振荡 20 min, 静置 10 min。

D3.5 将振荡后的注射器内的气体转移一部分到 5 mL(或 10 mL)备用注射器(预先用所取气体冲洗三次)内, 然后将多余气体排净, 此注射器内的油做为标油。

D3.6 对取出的气体进行色谱分析, 并计算出各组分的浓度 x_{is} 。

D3.7 按式(D2)计算标油中各气体组分的浓度:

$$x_{is} = 0.929 \times (c_{is} - c_{ig}) \times \frac{V'_g}{V'_1} \dots\dots\dots (D2)$$

式中： x_{is} ——所制标油中*i*气体组分浓度， $\mu\text{L/L}$ ；
 c_{is} ——标气(或配制的混合气)中*i*气体组分浓度， $\mu\text{L/L}$ ；
 c_{ig} ——恒温振荡后，实测气相中*i*气体组分浓度， $\mu\text{L/L}$ ；
 V'_g ——标气(或配制的混合气)50℃时平衡后的气体体积，mL；
 V'_1 ——50℃时标油的体积，mL。

注：若试验室大气压力不接近 101.3 kPa，可进行 x_{is} 压力修正： $x_{is} \times \frac{P}{101.3}$ 。

D3.8 取标油并按正文第 8 章的试验步骤进行分析，求出油中溶解气体各组分的实测浓度 x'_{is} 。

D4 回收率计算

按式(D3)计算回收率：

$$R = \frac{x'_{is}}{x_{is}} \times 100 \dots\dots\dots (D3)$$

式中： R ——回收率，%；
 x'_{is} ——标油中*i*气体组分的实测浓度， $\mu\text{L/L}$ ；
 x_{is} ——标油中*i*气体组分的理论浓度， $\mu\text{L/L}$ ；