

ICS 29.040.10
E 38
备案号: 50761-2015

DL

中华人民共和国电力行业标准

DL/T 703 — 2015
代替 DL/T 703 — 1999

绝缘油中含气量的气相色谱测定法

**Determination of dissolved gas content in insulating
oil by gas chromatography**

2015-07-01 发布

2015-12-01 实施

国家能源局 发 布

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 方法概要 1

4 样品采集 1

5 仪器及材料 1

6 准备工作 3

7 实验步骤 4

8 报告 6

9 精密度 7

10 准确度 7

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》给出的规则起草。

本标准代替 DL/T 703—1999《绝缘油中含气量的气相色谱测定法》。与 DL/T 703—1999 相比除编辑性修改外，主要技术内容变化如下：

- 增加了自动顶空方法；
- 增加了规范性引用文件；
- 增加了自动顶空方法色谱流程；
- 增加了自动顶空方法常见色谱柱及其规格；
- 增加了自动顶空进样器条件示例；
- 增加了自动顶空方法结果计算；
- 统一了计算结果公式中的物理符号。

本标准由中国电力企业联合会提出。

本标准由全国电气化学标准化技术委员会归口。

本标准主要起草单位：广东电网有限责任公司电力科学研究院、西安热工研究院有限公司、魏德曼检测技术（上海）有限公司。

本标准主要起草人：钱艺华、苏伟、孟玉婵、袁彬、王维霞、范圣平、欧阳旭东、卢国华。

本标准于 1999 年首次发布，本次为第一次修订。

本标准在执行过程中的意见或建议反馈至中国电力企业联合会标准化管理中心（北京市白广路二条一号，100761）。

绝缘油中含气量的气相色谱测定法

1 范围

本标准规定了绝缘油中含气量的气相色谱测定方法。

本标准适用于充油电气设备用绝缘油含气量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 7597 电力用油（变压器油、汽轮机油）取样方法

GB/T 17623 绝缘油中溶解气体组分含量的气相色谱测定法

DL/T 423 绝缘油中含气量测定方法 真空压差法

IEC 60599 对运行中的充油电气设备内的可溶气体和游离气体分析的解释导则（Mineral oil-impregnated electrical equipment in service-Guide to the interpretation of dissolved and free gases analysis）

3 方法概要

按 GB/T 7597 的规定采集被测油样，采用机械振荡法或者自动顶空法脱出油样中的气体，用气相色谱仪分离、检测各气体组分，进行结果计算，结果以体积分数（%）表示。

4 样品采集

本方法所用油样的采集，应按 GB/T 7597 的全密封方式取样的有关规定进行。

注：在运输、保管过程中要注意样品的防尘、防振、避光和干燥等。

5 仪器及材料

5.1 脱气装置

5.1.1 从油中脱出溶解气体的仪器，可选用恒温定时振荡器或自动顶空进样器。

5.1.2 恒温定时振荡器：往复振荡频率 270 次/min~280 次/min，振幅 35mm±3mm，控温精度±0.3℃，定时精度±2min。

5.1.3 自动顶空进样器：具备机械振荡、温度控制、压力调节和自动定量进样功能，并应在一定时间内使各溶解气体组分在两相间达到平衡。

5.2 气相色谱仪

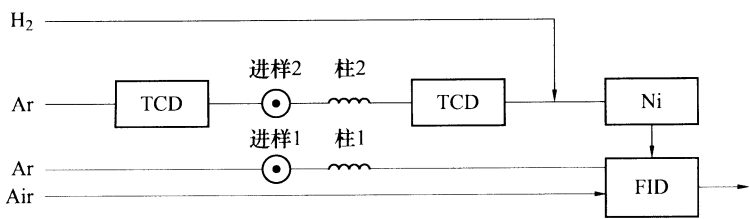
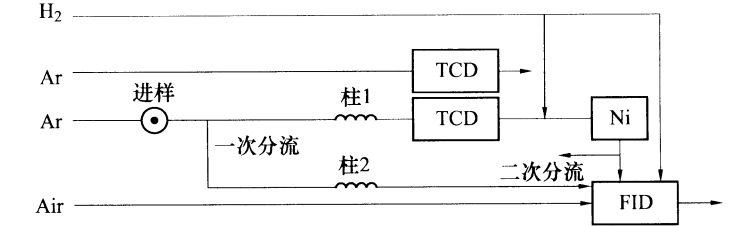
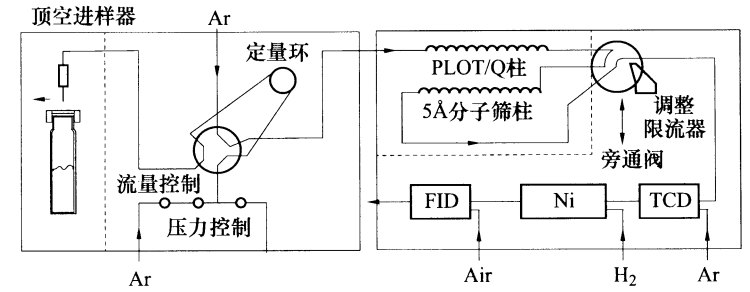
5.2.1 仪器应包括热导检测器、氢火焰离子化检测器和镍触媒转化器，对油中气体的最小检测浓度应满足下列要求：

- a) 氧、氮不应大于 50μL/L。
- b) 氢不应大于 5μL/L。
- c) 一氧化碳、二氧化碳不应大于 25μL/L。
- d) 烃类不应大于 1μL/L。

DL / T 703 — 2015

5.2.2 色谱气路流程见表 1。

表 1 色谱气路流程

序号	流 程	说 明
1		两次进样： 进样 1（FID）测 C ₁ ~C ₂ ；进 样 2（TCD）测 H ₂ 、O ₂ 、N ₂ ， （FID）测 CO、CO ₂
2		一次进样，双柱并联二次分流 控制，此流程若采用三检测器 （TCD 和双 FID） 柱 1（TCD）测 H ₂ 、O ₂ 、 N ₂ ，转化器后接（FID ₁ ）测 CO、CO ₂ ；柱 2（FID ₂ ）测 C ₁ ~C ₂
3		一次进样，自动阀切换操作， 阀切换脱开分子筛柱时， （FID）测 CO ₂ 、C ₂ ；阀切换连 接分子筛柱时，（TCD）测 H ₂ 、 O ₂ 、N ₂ ，（FID）测 CH ₄ 、CO

5.2.3 色谱柱对所检测组分的分离度应满足定量分析要求。适用于测量 H₂、O₂、N₂、CO₂、CH₄、CO 组分的色谱柱见表 2，其他组分的测定可参照 GB/T 17623—1998 中 5.2 的方法，应选择合适的固定相色谱柱。

表 2 常见色谱柱及其规格

型 号	规 格	说 明
5Å 分子筛填充柱	内径 3mm，柱长 2m	分离 H ₂ 、O ₂ 、N ₂ 、CO、CH ₄
13X 分子筛填充柱	内径 3mm，柱长 1m	分离 H ₂ 、O ₂ 、N ₂ 、CO、CH ₄
TDX01 碳分子筛填充柱	内径 3mm，柱长 0.5m	分离 H ₂ 、O ₂ 、CO、CO ₂
5Å 分子筛毛细管柱	内径 0.53mm，柱长 30m，膜厚度 50μm	分离 H ₂ 、O ₂ 、N ₂ 、CH ₄ 、CO
PLOT/Q 毛细管柱	内径 0.53mm，柱长 30m，膜厚度 40μm	分离 CO ₂ 、C ₂ H ₂ 、C ₂ H ₄ 、C ₂ H ₆ 、 C ₃ H ₆ 和 C ₃ H ₈

5.3 记录装置

色谱数据处理机或色谱工作站。

5.4 玻璃注射器

100、50、10、5、1mL 医用或专用玻璃注射器。气密性应良好，芯塞灵活无卡涩，刻度应经重量法校正。

5.5 不锈钢注射针头

牙科 5 号针头（机械振荡方法专用）、18G1 号针头（自动顶空进样方法专用）。

5.6 注射器用橡胶封帽

弹性好，不透气。

5.7 顶空进样瓶

自动顶空进样方法专用，容量为 20mL 专用自动顶空进样瓶，配备穿孔铝帽和聚四氟乙烯垫。刻度和准确体积应用重量法进行校正。

5.8 标准气体

采用二级标准物质，具有组分浓度含量、检验合格证及有效使用日期。

5.9 其他气体（压缩气体或气体发生器）

- 5.9.1 高纯氩气的纯度不应小于 99.99%。
- 5.9.2 高纯氢气的纯度不应小于 99.99%。
- 5.9.3 压缩空气或合成空气应纯净无油。

6 准备工作

6.1 脱气装置

6.1.1 恒温定时振荡器

应设定恒温定时振荡器控制温度与时间，然后升温至 50℃恒温备用。

6.1.2 自动顶空进样器

自动顶空进样器的典型条件见表 3。

表 3 自动顶空进样器典型条件

项 目		条件	项 目		条件
温度	样品	50℃	时间	50℃振荡平衡（高频率）	40min
	传输管线	150℃		加压	0.25min
	定量环	150℃		压力平衡	0.25min
压力	顶空瓶	70kPa		填充定量环	0.25min
载气	氩气	12mL/min		进样	0.9min

DL / T 703 — 2015

6.2 气相色谱仪

气相色谱仪应处于稳定备用状态。

7 实验步骤

7.1 脱气操作步骤

7.1.1 机械振荡脱气操作应符合下列要求：

- 用 100mL 注射器 A 按照 GB/T 7597 中全密封方式取样的有关规定进行取样，并准确调整至 40.0mL，用橡胶封帽将注射器出口密封。
- 用高纯氩气清洗 10mL 注射器 B 至少 3 次，然后抽取 10mL 高纯氩气，通过橡胶封帽缓慢注入有试油的注射器 A 内。
- 将注射器 A 放入恒温定时振荡器内，注射器头部高于尾部约 5° ，且注射器出口在下部。在 50°C 下连续振荡 20min，静置 10min。
- 取一支 5mL 玻璃注射器 C，先用高纯氩气清洗 3 次，再用试油清洗 1 次~2 次，吸入约 0.5mL 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。
- 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，室温下放置 2min，准确记录其体积 (V_g)，以备分析用。

7.1.2 自动顶空脱气操作应符合下列要求：

- 用压盖器将顶空瓶用穿孔铝帽和聚四氟乙烯垫密封。
- 将两个 18G1 的针头插入顶空瓶隔垫边缘的不同位置，一个进气、一个出气，进气针头宜靠近瓶底。用 2L/min 的氩气吹扫顶空瓶至少 3min，顶空瓶内应不含空气。
- 用注射器往顶空瓶内迅速准确注入试油 10mL，立即拔出针头，将顶空瓶放置在顶空进样器中进行脱气，以备分析用。

7.2 样品分析

7.2.1 仪器的标定

采用外标定量法。若采用自动顶空进样器进样，按 7.1.2 b) 的步骤，继续使用 2L/min 的标准气体吹扫 3min，立即拔掉针头，将顶空瓶放在顶空进样器中。准确抽取 1mL (或 0.5mL) 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 $\overline{h_{si}}$ 或 $\overline{A_{si}}$ 进行计算。每次试验均应标定仪器。

7.2.2 试样分析

7.2.2.1 机械振荡法：用高纯氩气冲洗 1mL 注射器 D 三次，然后从注射器 C 中准确抽取样品气 1mL (或 0.5mL)，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 $\overline{h_i}$ 或 $\overline{A_i}$ 进行计算。

7.2.2.2 自动顶空进样法：自动顶空进样器准确进样 1mL (或 0.5mL)，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 $\overline{h_i}$ 或 $\overline{A_i}$ 进行计算。

7.3 结果计算

7.3.1 采用机械振荡法的计算

7.3.1.1 样品气和油样体积的校正

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

$$V_G = V_g \times \frac{323}{273 + t} \tag{1}$$

式中：

- V_G ——50℃、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，℃。

$$V_L = V_l [1 + 0.000\ 8 \times (50 - t)] \tag{2}$$

式中：

- V_L ——50℃时，平衡条件下油样的体积，mL；
- V_l ——室温 t 时所取油样体积，mL；
- 0.000 8 ——油的热膨胀系数。

7.3.1.2 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 O₂、N₂、CO、CO₂）：

$$C_{L(i)}^0 = 0.879 \times \frac{p}{101.3} \times C_{si} \times \frac{\overline{A_i}}{\overline{A_{si}}} \left(K + \frac{V_G}{V_L} \right) \tag{3}$$

式中：

- $C_{L(i)}^0$ ——101.3kPa 和 273K（0℃）时，溶解气体组分 i 在油中的浓度，μL/L；
- C_{si} ——气体组分 i 在标准气体中的浓度，μL/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；
- $\overline{A_i}$ ——油样气体中 i 组分的平均峰面积，mm²；
- $\overline{A_{si}}$ ——标准气体中 i 组分的平均峰面积，mm²；
- K ——试验温度下，气液平衡后溶解气体组分的分配系数（见表 4）。
 $\overline{A_i}$ 和 $\overline{A_{si}}$ 也可以用平均峰高 $\overline{h_i}$ 和 $\overline{h_{si}}$ 代替。

表 4 矿物绝缘油中溶解气体组分分配系数 K

气 体	GB/T 17623 50℃	IEC 60599 50℃
氧（O ₂ ）	0.17	0.17
氮（N ₂ ）	0.09	0.09
一氧化碳（CO）	0.12	0.12

表 4（续）

气 体	GB/T 17623 50℃	IEC 60599 50℃
二氧化碳（CO ₂ ）	0.92	1.00
氢气（H ₂ ）	0.06	0.05
甲烷（CH ₄ ）	0.39	0.40
乙烷（C ₂ H ₆ ）	2.30	1.80
乙烯（C ₂ H ₄ ）	1.46	1.40
乙炔（C ₂ H ₂ ）	1.02	0.90

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。

按式（4）计算油中含气量：

$$\varphi = \sum_{i=1}^n C_{L(i)}^0 \times 10^{-4}$$

(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。

7.3.2 采用自动顶空进样法的计算

用式（5）和表 4 中 GB/T 17623—1998 的分配系数来计算 C_L^0 。

$$C_L^0 = C_G \left(K + \frac{V_G}{V_L} \right)$$

(5)

式中：

C_L^0 ——油样中溶解气体组分的浓度， $\mu\text{L/L}$ ；

V_L ——平衡条件下油样的体积， mL ；

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

V_G ——平衡条件下气体体积， mL ；

K ——试验温度下，气、液平衡后溶解气体组分的分配系数。

在实验室压力 p 和温度 t 时得到的 C_L^0 值，可根据式（6）校正为 101.3kPa 和 273K（0℃）时的值：

$$C_{L(i)}^0 = C_L^0 \times \frac{p}{101.3} \times \frac{273}{273+t}$$

(6)

式中：

$C_{L(i)}^0$ ——101.3kPa 和 273K（0℃）时，溶解气体组分 i 在油中的浓度， $\mu\text{L/L}$ 。

按式（4）计算油中含气量。

8 报告

取两次测定结果的算术平均值作为测定值。

9 精密度

9.1 重复性

在 95%的置信区间内，两次测定结果的允许差值见精密度图（ $m-r$ ），见图 1。

9.2 再现性

在 95%的置信区间内，两个实验室测定结果的允许差值见精密度图（ $m-R$ ），见图 1。

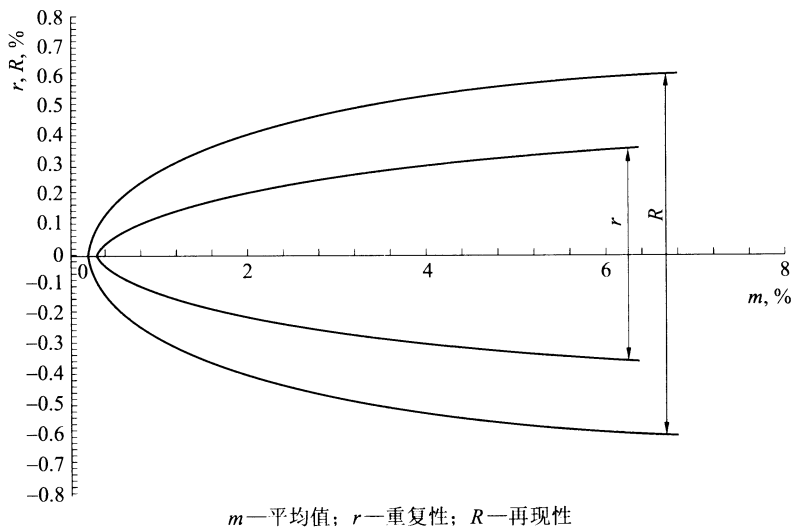


图 1 精密度图

10 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 附录 D，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 规定的方法进行比较，以不超过方法的允许差来验证。