

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710139619.0

[43] 公开日 2008 年 7 月 16 日

[51] Int. Cl.
G01N 21/62 (2006.01)
G01N 1/44 (2006.01)

[11] 公开号 CN 101221127A

[22] 申请日 2007.10.26

[21] 申请号 200710139619.0

[71] 申请人 河北省电力研究院

地址 050021 河北省石家庄市体育南大街 238
号河北省电力研究院

[72] 发明人 石景燕 孙心利 李振海

[74] 专利代理机构 石家庄新世纪专利商标事务所有
限公司

代理人 董金国

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

一种变压器油中多种金属元素的同时测定法

[57] 摘要

本发明涉及一种变压器油中多种金属元素的
同时测定法，本发明中的变压器油分析样品为采集的
油样加温摇匀后定量称取，采用红外加热法对定量
的变压器油分析样品进行恒温蒸发和碳化，采用箱
式高温炉对碳化后的样品进行高温灰化，采用在低
温加热条件下用酸溶液对灰化后的样品进行溶解，
采用稀酸溶液对溶解后的样品进行稀释并定容，制
备成分析溶液，分析溶液用全谱直读等离子体发射
光谱仪准确测定多种金属元素的含量。本发明方法
测定元素多，准确度高，可以测定不同种类和不同
含量范围的油介质，能够准确体现油介质中金属的
变化趋势，便于准确分析，及时发现隐患。

1、一种变压器油中多种金属元素的同时测定法，其特征在于：

(1) 本发明中的变压器油分析样品为采集的油样加温摇匀后定量称取；

(2) 本发明采用红外加热法对定量的变压器油分析样品进行恒温蒸发和碳化；

(3) 本发明采用箱式高温炉对碳化后的样品进行高温灰化；

(4) 本发明采用在低温加热条件下用酸溶液对灰化后的样品进行溶解；

(5) 本发明采用稀酸溶液对溶解后的样品进行稀释并定容，制备成分析溶液；

(6) 分析溶液用全谱直读等离子体发射光谱仪准确测定多种金属元素的含量。

2、根据权利要求 1 所述的一种变压器油中多种金属元素的同时测定法，其特征在于所述的变压器油分析样品为采集的油样加温摇匀后定量称取，即在 50-60℃下加热 15-20min，取出摇匀，所述的变压器油分析样品的称量范围控制在 10g—20g。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的一种变压器油中多种金属元素的同时测定法，其特征在于所述的采用红外加热法对定量的变压器油分析样品进行恒温蒸发和碳化，红外加热步骤是采用可控温的陶瓷红外电热板在 260℃±10℃的温度下进行，直至完全碳化为止。

4、根据权利要求 1 或 2 所述的一种变压器油中多种金属元素的同时测定法，其特征在于所述的对碳化后的样品进行高温灰化，高温灰化是从室温缓慢升温到 625℃，并在 625℃±5℃下保持 60 分钟。

5、根据权利要求 1 所述的一种变压器油中多种金属元素的同时测定法，其特征在于所述的采用在低温加热条件下用酸溶液对灰化后的样品进行溶解，用酸加热溶解步骤是先加入 1:1 的 HNO₃ 4.5-5.5ml，再加入 1:1 的 HCl 13.5-16.5ml，在 80-110℃温度下加热溶解至溶

液浓缩至 1—3ml。

6、根据权利要求 1 所述的一种变压器油中多种金属元素的同时测定法，其特征在于所述的采用稀酸溶液对溶解后的样品进行稀释并定容，制备成分析溶液，稀释定容是用 2% 的稀硝酸将溶液定量稀释至 25ml—50ml 的容量瓶中。

7、根据权利要求 1 或 2 所述的一种变压器油中多种金属元素的同时测定法，其特征在于所述的分析溶液用全谱直读等离子体发射光谱仪准确测定多种金属元素的含量。

8、根据权利要求 1 或 2 所述的一种变压器油中多种金属元素的同时测定法，其特征在于所述的变压器油分析样品按照两种情况处理：第一种情况是如果变压器油是未使用的、洁净的、新的变压器油，对采集的变压器油可以直接称量即为分析样品，第二种情况是如果变压器油是使用过的、有杂质的，对采集的变压器油就需要在 55±5℃ 的温度下保持 10—15 分钟，再摇匀称量作为分析样品。

9、根据权利要求 1 或 2 所述的一种变压器油中多种金属元素的同时测定法，其特征在于进行多元素同时测定的全谱直读等离子体发射光谱仪的条件为：中阶梯光栅，CID 电荷注入式检测器，高频发生器工作功率 1150W，ICP 频率为 27.12MHZ，载气（雾化气）流量 1.0L/min，辅助气流量 1.0L/min，等离子气流量 1.0L/min，进样量 1.85ml/min，雾化器压力为 28psi，蠕动泵转速 130Z/min。

一种变压器油中多种金属元素的同时测定法

技术领域

本发明专利涉及一种变压器油中多种金属元素的同时测定法。

技术背景

近几年来，为适应国民经济的发展需要，国家加大了电力工业的投资，越来越多的大容量机组相继投入运行。随着大电网的建设，电网的安全对社会的影响也越来越大，而在诸多影响电网安全的因素中，因为油中过量金属杂质的存在而导致的电力设备运行故障和事故，近年来在各地不时发生。但对由于油中金属杂质引起的问题还没有得到充分的认识。有关金属杂质引起故障，以及油中金属杂质的分析方法的研究也越来越引起国内外广大研究人员的重视。但在目前，关于变压器油中金属杂质的检测，既没有国家标准方法，也没有相应的行业分析方法，由此造成了事故分析的低效率和高成本，也无法安全有效地监督设备的运行。

常规的色谱分析结果可显示变压器内是否发生过热和放电的故障，但无法判断故障究竟发生在什么部位或回路，如果此时增加金属元素的分析数据，再结合电气指标，就可以准确判断什么材质的部件发生了问题、发生了哪种故障，大大降低了检修难度、节省检修时间、节约检修费用。目前，因变压器油中金属元素的过量存在而引起的故障和事故不断发生，但是变压器油中金属元素的测定却既没有国家标准，也没有行业标准，这是迫切需要解决的一个严重问题。

第一因为近几年发生多起因变压器油中金属元素的过量存在而导致大的电力设备运行故障；第二因为目前没有变压器油中金属元素的标准方法而导致故障处理高成本低效率，直接影响了电网的安全运行。

发明内容

本发明所解决的技术问题是提供一种变压器油的预处理及定量

测定其中金属元素的方法。

本发明采用如下技术方案：

(1) 本发明中的变压器油分析样品为采集的油样加温摇匀后定量称取；

(2) 本发明采用红外加热法对定量的变压器油分析样品进行恒温蒸发和碳化；

(3) 本发明采用箱式高温炉对碳化后的样品进行高温灰化；

(4) 本发明采用在低温加热条件下用酸溶液对灰化后的样品进行溶解；

(5) 本发明采用稀酸溶液对溶解后的样品进行稀释并定容，制备成分析溶液；

(6) 分析溶液用全谱直读等离子体发射光谱仪准确测定多种金属元素的含量。

本发明所述的变压器油分析样品为采集的油样加温摇匀后定量称取，即在 50–60℃下加热 15–20min，取出摇匀，所述的变压器油分析样品的称量范围控制在 10g–20g，并准确到 0.001g，样品置于干燥洁净的石英烧杯中。

本发明所述的采用红外加热法对定量的变压器油分析样品进行恒温蒸发和碳化，红外加热步骤是采用可控温的陶瓷红外电热板在 260℃±10℃的温度下进行，直至完全碳化为止。

本发明所述的对碳化后的样品进行高温灰化，高温灰化是从室温缓慢升温到 625℃，并在 625℃±5℃下保持 60 分钟，即高温灰化是采用箱式高温炉从室温缓慢升温到 625℃，并在 625℃±5℃下保持 60 分钟，利于彻底灰化。

本发明所述的采用在低温加热条件下用酸溶液对灰化后的样品进行溶解，用酸加热溶解步骤是先加入 1: 1 的 HNO₃ 4.5–5.5ml，再加入 1: 1 的 HCl 13.5–16.5ml，在 80–110℃温度下加热溶解至溶液浓缩至 1–3ml，即用酸加热溶解是先加入 1: 1 的 HNO₃，再加入 1: 1 的 HCl（其中 HNO₃ 和 HCl 的加入比例为 1: 3），低温加热溶解至溶液余

1—3ml。

本发明所述的采用稀酸溶液对溶解后的样品进行稀释并定容，制备成分析溶液，稀释定容是用 2% 的稀硝酸将溶液定量稀释至 25ml —50ml 的容量瓶中；

本发明所述的分析溶液用全谱直读等离子体发射光谱仪准确测定多种金属元素的含量。

本发明所述的变压器油分析样品按照两种情况处理：第一种情况是如果变压器油是未使用的、洁净的、新的变压器油，对采集的变压器油可以直接称量即为分析样品，第二种情况是如果变压器油是使用过的、有杂质的，对采集的变压器油就需要在 55±5℃ 的温度下保持 10—15 分钟，再摇匀称量作为分析样品。

本发明进行多元素同时测定的全谱直读等离子体发射光谱仪的条件为：中阶梯光栅，CID 电荷注入式检测器，高频发生器工作功率 1150W，ICP 频率为 27.12MHZ，载气(雾化气)流量 1.0L/min，辅助气流量 1.0L/min，等离子气流量 1.0L/min, 进样量 1.85ml/min，雾化器压力为 28psi，蠕动泵转速 130Z/min。

本发明所述的稀释定容是用 2% 的稀硝酸将溶液定量稀释至 25ml—或 50ml 的容量瓶中。

本发明所述的同时测定多种元素是指在同一次处理的变压器油样品溶液中，可以同时测定铜、铁、锌、铝、铬、锰、银、镍等元素。

本发明所述方案中的所有器皿在使用前均用 1:1 的 HNO₃ 浸泡 24 小时，用高纯水清洗、干燥备用。本方案可以最大限度克服实验过程中的污染，对微量存在的金属元素意义很大。

本发明的积极效果如下：油介质中金属杂质的大量存在，严重影响设备的绝缘性能，并能够引起过热、油流带电、多点接地、异常放电等安全事故，进而加速油质劣化，严重影响设备的安全运行。通过测定油介质中的金属成分，能够掌握油介质的运行变化趋势，如果发现某一种元素或几种元素的含量增长较快或变化异常，可以及时判断

哪个部件的哪个部位有可能出现异常的磨损、熔蚀、过热还是放电，再结合色谱指标和电气指标，就可以准确判断发生异常的具体部位。

检测油介质中金属杂质的含量，掌握各种元素的变化范围和发展趋势，不但能够判断新油的质量优劣和设备的运行状态，还有利于及时采取有针对性的操作，最大限度地保证设备处于安全状态运行。

本发明结合变压器的部件材质以及对运行安全的影响程度，从有利于故障判断、原因查找以及仪器分析等多方面筛选出铜、铁、锌、铬、锰、银、铝等九种元素。采用国内首创的红外加热法进行样品碳化、高温灰化、最后用酸溶解的方法进行样品的处理，然后用稀酸溶液定容，在最佳优化条件下用全谱直读等离子体发射光谱仪完成金属元素的定量测定，采用美国 constand s-21 标准混合油进行该方法的精确度和准确度以及加标回收率的试验，取得满意的结果。本发明方法测定元素多，准确度高，可以测定不同种类（包括变压器油、润滑油等）和不同含量范围（ppb 至 ppm 均可）的油介质。元素的准确测定，能够保证故障的准确定位，能够准确体现油介质中金属的变化趋势，便于准确分析，及时发现隐患；能够确保设备的安全稳定运行。

本发明方法的研制还克服了直接进样法只能测定油溶性金属、只能测定小于几个微米的粒子、金属含量小于 10ppb 不易准确测定等缺陷；本发明方法用高纯水配制的稀酸溶液定容，不会因为引入大量的航空煤油作为稀释剂而带入其它杂质。

本发明所采用的加热方法能够保证所加热的变压器油快速均匀受热，不会发生飞溅，不会引入其它杂质。本发明采用混合酸溶解可以同时测定油溶性和非油溶性的金属元素，能够测定不同颗粒大小、不同含量范围的金属元素。采用全谱直读等离子体发射光谱仪可以实现不同含量的多种金属元素同时测定。

油介质中的非绝缘杂质含量一般比较小，但当发生异常情况时，其中的金属含量可以增加几百倍，杂质含量的变化幅度很大，能从几个 ppb 到几个 ppm，而且，油介质中可能存在的杂质元素种类多样。本发明方法采用电感耦合等离子体发射光谱法，此法灵敏度高，准确

性好，元素之间的干扰少，工作曲线的线性范围宽，可同时测定多种元素。

灰化酸溶法先将样品加热碳化并高温灰化，再加酸溶解成水溶液进行光谱仪的测定。灰化酸溶法对样品的适应范围比较广，不论样品的污染程度严重与否，不论样品中杂质颗粒的大小如何，金属元素的含量范围也可以很宽（可以通过取样量调节），均可以得到满意的测定结果。

本发明既适用于新变压器油，也适用于使用过的或正在使用的变压器油。

具体实施方式

金属元素的种类和颗粒大小不同，呈现在油液中的状态不完全相同。有些呈现悬浮状态，悬浮于油液中，有些大颗粒、大比重的金属就会沉淀在油液底部。那么，在 50–60℃ 加热样品既降低了油介质的粘度，便于称量，也使得其中的杂质均匀。因此，测试取样前，首先将油样品加热到 50–60℃ 并保持 15—20min，然后混匀称取样品。

选择陶瓷红外电热板进行样品的加热，可以保持整个液体的温差比较小，温度容易控制，加热效率高，对 10 克样品的加热蒸发大约需要 4–6 小时即可。让油样品蒸发至干，既不形成燃烧飞溅也不会引起过程污染，最后达到快速完全碳化。

实验结果显示，灰化温度在 600℃ 时铅和锰的测定值偏低，625℃ 时各元素的测定值能够满足要求，因此，根据测定结果以及综合多方面因素，最终选择灰化温度 625℃，灰化时间为 60 分钟。

单一地使用 1: 1 的 HCl 或 1: 1 的 HNO₃ 来处理样品，仪器测定结果的变化幅度比较大，重复性不是很好。后来采用了先加入 5ml 1: 1 的 HNO₃，再加入 15ml 1: 1 的 HCl，溶解样品的效果很好。不但样品溶解完全，而且，样品测定的重复性令人满意。另外，通过考察不同酸度下标准溶液中各元素的发射强度，其中酸度分别为 1%、2%、5%、7% 四种情况，实验数据显示：当酸度控制在 2% 和 5% 时，各元素的测定结果比较满意。因此，采用 2% 的溶液酸度，而且使样品的酸

度和标准溶液的酸度保持一致。

实施例 1：将采集到的有代表性的油介质放入恒温烘箱中，在 50–60℃下加热 15–20min，取出摇匀。准确称量 10.000g 或 20.000g（按照杂质质量含量的大小确定，以保证样品的灰化量适当）样品于 50ml 石英烧杯中，放置于陶瓷红外电热板上，打开通风设施，调节温度至 260℃加热样品，直至样品变为黑色固体后，再继续加热 30min。然后将石英烧杯小心放置于高温炉中，从室温开始升温到 625℃，并在 625℃下保持 60min，保证灰化彻底。

灰化后，取出冷却。往石英烧杯中加入 5ml 1: 1 的 HNO₃，再加入 15ml 1: 1 的 HCl，调节电热板温度为 100℃加热溶液至 1–3ml 时，冷却，用 2% 的 HNO₃ 将样品溶液转移至 25ml 聚乙烯容量瓶中，定容。

将定容后的溶液按照最佳的仪器参数和实验条件，在全谱直读等离子体发射光谱仪上进行各种金属元素的测定。各元素的最佳测定谱线如下表所示。

各元素的最佳测定谱线

测定元素	铝 Al	铬 Cr	铜 Cu	铁 Fe	铅 Pb
最佳谱线 nm	396.152	283.563	324.754	259.940	220.353
测定元素	锰 Mn	镍 Ni	银 Ag	锌 Zn	
最佳谱线 nm	257.610	221.647	328.068	213.856	

实施例 2：本发明变压器油分析样品为采集的油样加温摇匀后定量称取，即在 50℃下加热 15min，取出摇匀，所述的变压器油分析样品的称量范围控制在 15g；

本发明采用红外加热法对定量的变压器油分析样品进行恒温蒸发和碳化，红外加热步骤是采用可控温的陶瓷红外电热板在 250℃的

温度下进行，直至完全碳化为止；

本发明对碳化后的样品进行高温灰化，高温灰化是从室温缓慢升温到 625℃，并在 625℃下保持 60 分钟；

本发明采用在低温加热条件下用酸溶液对灰化后的样品进行溶解，用酸加热溶解步骤是先加入 1: 1 的 HNO₃5ml，再加入 1: 1 的 HCl 15ml，在 95℃温度下加热溶解至溶液浓缩至 3ml；

本发明采用稀酸溶液对溶解后的样品进行稀释并定容，制备成分析溶液，稀释定容是用 2% 的稀硝酸将溶液定量稀释至 50ml 的容量瓶中；

本发明分析溶液用全谱直读等离子体发射光谱仪准确测定多种金属元素的含量。

本发明变压器油分析样品按照两种情况处理：第一种情况是如果变压器油是未使用的、洁净的、新的变压器油，对采集的变压器油可以直接称量即为分析样品，第二种情况是如果变压器油是使用过的、有杂质的，对采集的变压器油就需要在 55℃下保持 10 分钟，再摇匀称量作为分析样品。

本发明进行多元素同时测定的全谱直读等离子体发射光谱仪的条件为：中阶梯光栅，CID 电荷注入式检测器，高频发生器工作功率 1150W，ICP 频率为 27.12MHZ，载气(雾化气)流量 1.0L/min，辅助气流量 1.0L/min，等离子气流量 1.0L/min, 进样量 1.85ml/min，雾化器压力为 28psi，蠕动泵转速 130Z/min。

实施例 3：本发明变压器油分析样品为采集的油样加温摇匀后定量称取，即在 55℃下加热 17min，取出摇匀，所述的变压器油分析样品的称量范围控制在 10g；

本发明采用红外加热法对定量的变压器油分析样品进行恒温蒸发和碳化，红外加热步骤是采用可控温的陶瓷红外电热板在 260℃±10℃的温度下进行，直至完全碳化为止；

本发明对碳化后的样品进行高温灰化，高温灰化是从室温缓慢升温到 625℃，并在 625℃下保持 60 分钟；

本发明采用在低温加热条件下用酸溶液对灰化后的样品进行溶解，用酸加热溶解步骤是先加入 1: 1 的 HNO₃ 5. 5ml，再加入 1: 1 的 HCl 16. 5ml，在 110℃温度下加热溶解至溶液浓缩至 2ml；

本发明采用稀酸溶液对溶解后的样品进行稀释并定容，制备成分析溶液，稀释定容是用 2%的稀硝酸将溶液定量稀释至 50ml 的容量瓶中；

本发明分析溶液用全谱直读等离子体发射光谱仪准确测定多种金属元素的含量。

本发明变压器油分析样品按照两种情况处理：第一种情况是如果变压器油是未使用的、洁净的、新的变压器油，对采集的变压器油可以直接称量即为分析样品，第二种情况是如果变压器油是使用过的、有杂质的，对采集的变压器油就需要在 50℃的温度下保持 13 分钟，再摇匀称量作为分析样品。

本发明进行多元素同时测定的全谱直读等离子体发射光谱仪的条件为：中阶梯光栅，CID 电荷注入式检测器，高频发生器工作功率 1150W，ICP 频率为 27. 12MHZ，载气(雾化气)流量 1. 0L/min，辅助气流量 1. 0L/min，等离子气流量 1. 0L/min，进样量 1. 85ml/min，雾化器压力为 28psi，蠕动泵转速 130Z/min。

实施例 4：本发明变压器油分析样品为采集的油样加温摇匀后定量称取，即在 60℃下加热 20min，取出摇匀，所述的变压器油分析样品的称量范围控制在 20g；

本发明采用红外加热法对定量的变压器油分析样品进行恒温蒸发和碳化，红外加热步骤是采用可控温的陶瓷红外电热板在 270℃的温度下进行，直至完全碳化为止；

本发明对碳化后的样品进行高温灰化，高温灰化是从室温缓慢升温到 625℃，并在 625℃下保持 60 分钟；

本发明采用在低温加热条件下用酸溶液对灰化后的样品进行溶解，用酸加热溶解步骤是先加入 1: 1 的 HNO₃ 4. 5ml，再加入 1: 1 的 HCl 13. 5ml，在 80℃温度下加热溶解至溶液浓缩至 1ml；

本发明采用稀酸溶液对溶解后的样品进行稀释并定容，制备成分析溶液，稀释定容是用 2% 的稀硝酸将溶液定量稀释至 25ml 的容量瓶中；

本发明分析溶液用全谱直读等离子体发射光谱仪准确测定多种金属元素的含量。

本发明变压器油分析样品按照两种情况处理：第一种情况是如果变压器油是未使用的、洁净的、新的变压器油，对采集的变压器油可以直接称量即为分析样品，第二种情况是如果变压器油是使用过的、有杂质的，对采集的变压器油就需要在 60℃的温度下保持 15 分钟，再摇匀称量作为分析样品。

本发明进行多元素同时测定的全谱直读等离子体发射光谱仪的条件为：中阶梯光栅，CID 电荷注入式检测器，高频发生器工作功率 1150W，ICP 频率为 27.12MHZ，载气(雾化气)流量 1.0L/min，辅助气流量 1.0L/min，等离子气流量 1.0L/min, 进样量 1.85ml/min，雾化器压力为 28psi，蠕动泵转速 130Z/min。