

JMS-Q1050GC Application Data

Combi PAL GC/QMS を用いた電力用変圧器の劣化診断

【はじめに】

電力用変圧器は絶縁油と絶縁材料から構成されている。これら構成材料は長時間の運転中に温度、酸素および水などの影響を受けて劣化が進行する。その中でも、交換できない絶縁紙の劣化は変圧器の寿命に大きく影響するものの1つとされている。セルロースから構成されている絶縁紙は巻線の導体被覆として使用されており、経年的に熱劣化を起こす。フルフラールはその分解生成物として知られている。フルフラール生成量と変圧器劣化度の指標値との関係が研究されており、0.002 mg/g 未満の場合が正常値、0.002 mg/g ~ 0.0034 mg/g が要注意範囲、0.0034 mg/g 超過の場合が危険値とされている¹⁾。それにより、フルフラール濃度の定期的な測定は、停電や機器の損傷などトラブル防止、および電力用変圧器の余寿命の概略的な算出に繋がる。

また、電力用変圧器の絶縁油には鉱油が一般に使用されているが、近年から環境への負荷低減、安全性を考慮して植物油が使用・実用化されつつある。

今回、エーエムアール社製シングルマグネットミキサー(SMM)を装着した SPME 用 Combi PAL (CTC Analytics 社製)を用いて、植物系絶縁油である大豆油にフルフラールを添加した模擬サンプルの気相部分をサンプリングし、測定した。本定量分析を検討し、良好な結果が得られたので報告する。

【測定条件】

市販のフルフラール原液を大豆油に添加し、フルフラール 500 ppm を含む標準原液を調製した。絶縁紙量を絶縁油量の 5 %質量と仮定すると、危険値は約 2 ppm と算出される。フルフラール濃度 2 ppm 近傍の溶液として、標準原液から 0.05 ppm、0.5 ppm、5 ppm、50 ppm の各標準溶液を段階的に調製した。この標準溶液 4 つにブランク(大豆油)を加えた 5 点を密閉できるバイアル瓶に入れ、測定試料とした。測定条件は Table 1 に示した。

【結果】

測定した最も低い濃度である 0.05 ppm の測定試料を測定により、得られた抽出イオンクロマトグラム中のフルフラールピークを Fig.1 に示す。

Table 1 GC/QMS measurement conditions.

Instrument	JMS-Q1050GC (JEOL Ltd.) Combi PAL (CTC Analytics AG) Single Magnet Mixer (AMR Inc.)
GC Column	CP-PORABOND Q (25m × 0.32mm, F=5.0 μm)
Oven temp. program	60°C(3min) → 10°C/min → 300°C(5min)
Carrier gas	Constant flow 2.0 mL/min
Injection mode	Split (10:1)
Injection temp.	250°C
Ionization mode	EI (70 eV, 50 μA)
Measurement mode	SCAN (<i>m/z</i> 40-600)
Cycle time	500ms/spectrum
Chamber temp.	230°C
Interface temp.	250°C
SPME Fiber	50/30 μm DVB/CAR/PDMS 2cm (Gray)
Sampling temp.	5°C (10 min ; Using by SMM)
Fiber conditioning	After sampling (250°C; 10min)
Sample volume	1mL

フルフラールのクロマトピークは 18:51 に検出された。そのフルフラールピークのマススペクトルおよびフルフラールの NIST ライブラリーマススペクトルを Fig.2 に示した。Table 2 には各濃度の測定試料におけるフルフラールの面積値と保持時間、S/N と相関係数を示した。0.05 ppm のクロマトピーク保持時間は、50 ppm のクロマトピークに比べて約 3 秒遅くシフトしたが、0.05 ppm のクロマトピーク (m/z 96)は、S/N 11(Peak to Peak)で検出されたため、本測定条件におけるフルフラールの定量下限は約 0.05 ppm と考えられる。

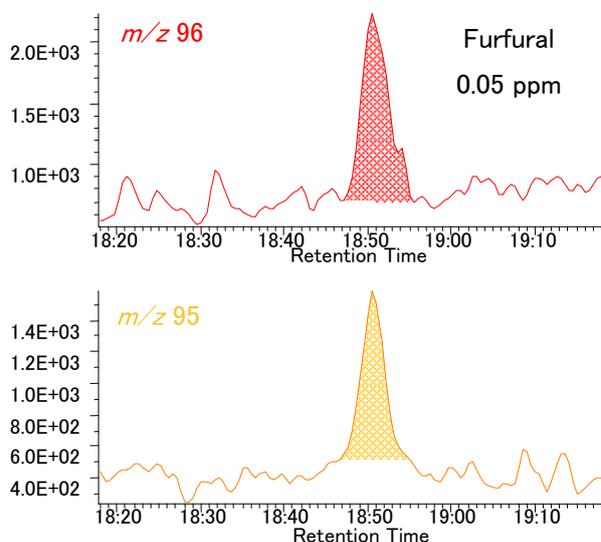


Fig.1 Extracted ion chromatograms of Furfural peak in the soybeans oil (0.05 ppm).

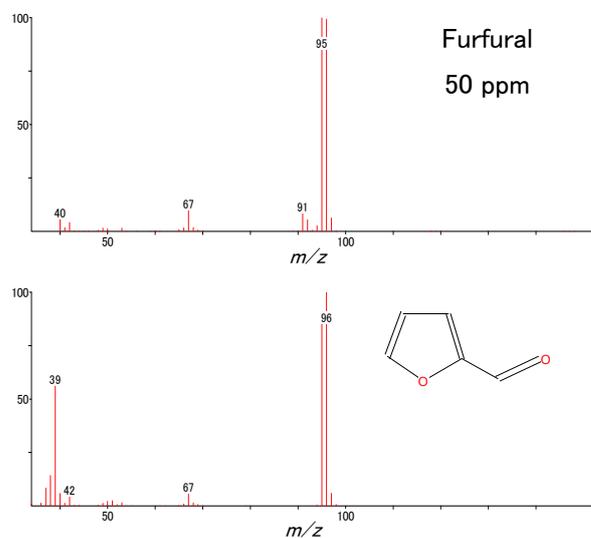


Fig.2 Mass spectrum of standard sample (50 ppm ; Top) and NIST library spectrum of Furfural (Bottom).

Table 2 Peak area (m/z 96), retention time, S/N and correlation coefficient of Furfural.

Concentration of Furfural (ppm)	Area	Retention time (minute : second)	S/N (Peak to Peak)	S/N (R.M.S.)	Correlation coefficient (R, Calibration curve)
0	0	-	-	-	0.9999
0.05	9189	18:51	11	34	
0.5	62746	18:51	51	206	
5	775200	18:50	493	1902	
50	7492316	18:48	5503	16840	

【まとめ】

今回、JMS-Q1050GC および SPME による大豆油中フルフラールの測定条件を検討した。その結果、定量下限値は 0.05 ppm であったため、十分に劣化診断を行えると考えられる。また、本資料には示していないが、フルフラール 50 ppm の測定直後にブランクを測定した結果、フルフラールピークは検出されなかった。よって、本分析方法は電力用変圧器の劣化診断に有用、かつ簡便・迅速な分析が可能であると考えられる。

【参考文献】

1) <http://www.jeea.or.jp/course/contents/07203/>

【謝辞】

本資料の内容は、株式会社かんでんエンジニアリングの辻 真名美 様、およびイーエムアール株式会社の池田 博顕 様と共同開発させていただきました。弊社の技術資料として発表させていただきますことを深謝致します。