

JMS-Q1050GC Application Data

Combi PAL GC/QMS を用いた電力用変圧器の損傷診断

【はじめに】

一般的な電力用変圧器は、鉱油を主要成分とする絶縁油および絶縁材料から構成されている。電力用変圧器内で放電や加熱が生じた場合、絶縁油および絶縁材料から経年劣化では生成されない特徴的な成分が発生する。発生する成分は損傷材料や異常様相によって異なるが、ジアセチル、エタノール、フラン、酢酸メチル、ギ酸メチルなどが知られている。それら成分の発生量を把握することは、損傷・異常度合いの認識や運転継続の可否判断につながるため、重要視されている。

数多く使用されている電力用変圧器を早期かつ正確に診断するため、これらの物質の分析法には、成分が微量に生成した段階での検出が可能だけでなく、容易かつ迅速な測定方法が求められる。しかしながら、これまでに基礎的な研究はいくつか行われているが、高感度検出と簡便性、迅速性を兼ね備えた分析方法は確立されていない。

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)を装備した CTC Analytics 社製 SPME 用 Combi PAL を使用して、絶縁油にジアセチ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。本定量分析法を検討し、良好な結果が得られたので報告する。

【測定条件】

市販のジアセチル原液を鉱油に添加し、ジアセチル 541 ppm を含む標準原液を調製した。標準原液を段階希釈し、ジアセチル濃度 0.05 ppm、0.54 ppm、5.41 ppm、54.1 ppm の各標準溶液を調製した。この標準溶液4つにブランク(鉱油)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ジアセチルピークを Fig.1 に示す。また、そのジアセチルピークのマススペクトルおよびジアセチルの NIST ライブラリーマス

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=5.0μ m)
Oven temp. program	60°C(3min) → 10°C/min → 300°C(5min)
Carrier gas	Constant flow 2.0 mL/min
Injection mode	Split (50:1)
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	50/30μ m DVB/CAR/PDMS 2cm (Gray)
Sampling temp.	5°C (10 min ; Using by SMM)
Fiber conditioning	After sampling (250°C; 10min)
Sample volume	1mL

スペクトルを Fig.2 に示した。ジアセチルのクロマトピークは 14:16 に検出されたが、その近傍には鉱油成分由来のクロマトピークも検出された。ジアセチルのベースピークである m/z 43 の抽出イオンクロマトグラムでは、ジアセチルのピークの裾に鉱油成分のピークが少し重なった。Table 2 には各濃度の測定試料におけるジアセチ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、鉱油成分の影響を受けたことにより約 1 秒遅くシフトした。また、鉱油成分の影響により 0.05 ppm における面積値は、高濃度な測定試料の面積値から予想されるよりも大きい値で検出された。しかしながら、0.05 ppm のクロマトピーク (m/z 43) が、S/N 12 (Peak to Peak) で検出されたため、本測定条件におけるジアセチルの定量下限は約 0.05 ppm と考えられる。

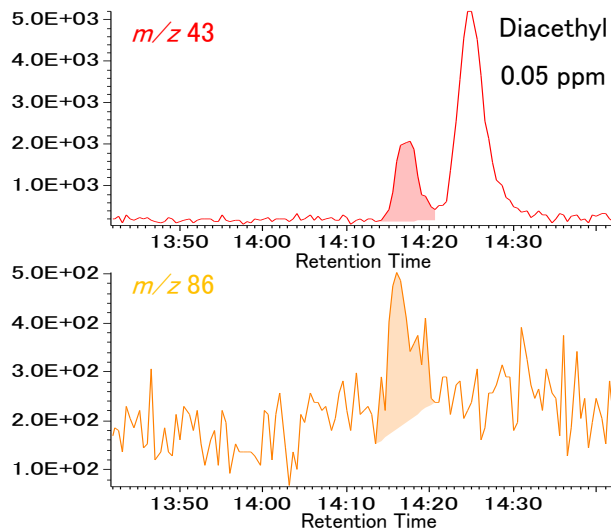


Fig.1 Extracted ion chromatograms of Diacetyl peak in the electric insulating oil (0.05 ppm).

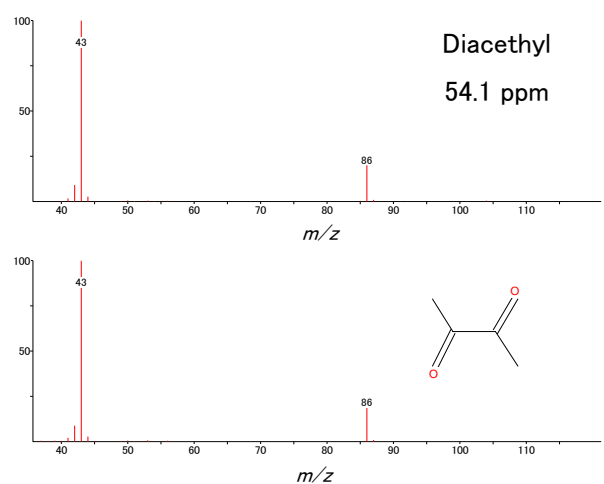


Fig.2 Mass spectrum of standard sample (54.1 ppm ; Top) and NIST library spectrum of Diacetyl (Bottom).

Table 2 Peak area (m/z 43), retention time, S/N and correlation coefficient of Diacetyl.

Concentration of Diacetyl (ppm)	Area	Retention time (minute : second)	S/N (Peak to Peak)	S/N (R.M.S.)	Correlation coefficient (R, Calibration curve)
0	0	—	—	—	0.9997
0.05	10097	14:17	12	42	
0.54	69508	14:16	78	270	
5.41	682540	14:16	942	3283	
54.1	5407006	14:16	5185	19984	

【まとめ】

JMS-Q1050GC および SPME を用いたジアセチルの測定条件を検討した結果、ジアセチルと絶縁油由来成分のクロマト分離、および絶縁油由来成分の抑制が重要であった。本分析では、絶縁油のカラムへの導入をできる限り抑制するために、エーエムアール社製 SMM を用いてサンプル冷却しながらのサンプリングを行った。

その結果、定量下限は 0.05 ppm という低濃度であったため、本分析方法は電力用変圧器の損傷診断に有用と考えられる。また、SPME と Combi PAL を用いることで簡便かつ迅速な分析が可能と考えられる。

【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、およびエーエムアール株式会社の池田 博頭 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。