

质谱分析在变压器所用矿物绝缘油成分分析中的应用

刘佳蓉^{1,2}

(1. 浙江浙能技术研究院有限公司, 浙江 杭州 311121; 2. 浙江省火力发电高效节能与污染物
控制技术重点实验室, 浙江 杭州 311121)

摘要: 变压器是变配电站的核心设备, 其运行状况显著影响电网的安全与稳定. 绝缘油是变压器中重要的工作介质, 其在变压器运行中起到绝缘、散热等作用. 矿物绝缘油是当前广泛使用的变压器绝缘油种类. 绝缘油组分特性对变压器的工作性能影响很大. 随着运行时间延长, 绝缘油易出现氧化、老化, 导致绝缘可靠性降低. 准确分析绝缘油组分、早期发现绝缘油氧化、老化状况, 对提高变压器运行安全水平有重要意义. 质谱分析法在绝缘油组分特性分析、氧化产物及老化指示物分析中, 展示了良好的应用潜力. 综述了近年来质谱分析技术在绝缘油性能品质检测, 氧化、老化产物检测及过程机理分析等方面的研究进展, 提出了未来进一步提高绝缘油特性及故障分析准确度的建议.

关键词: 变压器; 矿物绝缘油; 质谱分析; 抗氧化剂; 老化表征物; 污染物检测

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1006-3757(2023)01-0093-08

DOI: [10.16495/j.1006-3757.2023.01.014](https://doi.org/10.16495/j.1006-3757.2023.01.014)

Application of Mass Spectrometry to Analysis of Mineral Insulating Oil for Transformer

LIU Jiarong^{1,2}

(1. Zhejiang Energy R & D Institute Co. Ltd., Hangzhou 311121, China; 2. Key Laboratory of Energy Conservation & Pollutant Control Technology for Thermal Power of Zhejiang Province, Hangzhou 311121, China)

Abstract: The transformer is the key equipment of the power transformation and distribution station, and its operation status significantly affects the security and stability of the power grid. Insulating oil is an important working medium in the transformer, which plays an important role in insulation and heat dissipation during the transformer operation. Mineral insulating oil is the current widely used type of transformer insulating oil. The component characteristics of insulating oil have a significant impact on the working performance of the transformer. With the extension of operation time, the insulating oil is prone to oxidation and aging, resulting in the reduction of insulation reliability. Accurate analysis of the components of insulating oil and early detection of oxidation aging of insulating oil are of great significance to improve the operation safety level of the transformer. Mass spectrometry has shown good application potential in the analysis of insulating oil components, oxidation products and aging indicators. The research progress of mass spectrometry technology in insulating oil performance and quality detection, oxidation and aging product detection and process mechanism analysis in recent years are reviewed, and suggestions for further improving the accuracy of the performance and fault analysis of insulating oil in the future are put forward.

Key words: transformer; mineral insulating oil; mass spectrometry analysis; antioxidant; aging indicator; pollutants detection

收稿日期: 2023-01-31; 修订日期: 2023-03-13.

作者简介: 刘佳蓉(1993-), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为电厂化学分析, E-mail: liujrjr@qq.com.

变压器是变配电站的核心设备,绝缘油是变压器重要的工作介质.变压器运行过程中,绝缘油主要起散热、冷却、绝缘、散弧作用.绝缘油的组分特性显著影响变压器的工作性能.典型的绝缘油包括矿物绝缘油、植物绝缘油、硅油等.其中矿物绝缘油是当前变压器广泛使用的绝缘油种类.变压器所使用的矿物绝缘油是石油经过蒸馏、精炼而得的一种产物,其主要成分为碳氢化合物,包括烷烃、环烷烃、芳香烃等^[1].为保障变压器良好运行状况及环境安全,绝缘油应具有较低的冷态投运温度、良好的化学稳定性及环境友好性,能够耐受长周期电、热冲击,具备良好抗氧化和抗老化能力,且使用过程中不产生严重污染环境的物质.未使用的矿物绝缘油通常呈清洁透明状,随着运行时间不断增加,绝缘油易受温度、电压、氧气等因素影响,出现氧化、老化现象,产生各类劣化产物,导致绝缘可靠性降低^[2].GB 2536—2011 规定了绝缘油出厂批次检验项目^[3].一般条件下,通过分析绝缘油的介质损耗因数、电导率、酸值和界面张力的参数,可大致判定绝缘油是否老化及其老化程度^[4].早期及时开展绝缘油氧化、老化产物检测及过程机理分析,对于提升变压器运行安全具有重要意义.质谱分析法作为一种低检测限、流程标准化、定性定量性能良好的分析技术,其在变压器绝缘油组分特性分析、氧化产物及老化指示物分析过程中,展示了良好的应用潜力.质谱分析可准确定性定量,便于分析变化的程度,探索变化的机理,其低检测限使在早期发现变压器油性能是否劣化成为可能,同时低检测限也适用于绝缘油中痕量的高环境污染性物质检测.本文探讨了影响矿物绝缘油性能的表征物,综述了近年来质谱分析技术在变压器绝缘油性能品质检测,氧化、老化产物检测及过程机理分析等方面的研究进展.

1 老化机理

变压器油老化可分为电气老化和热老化等.电气老化主要是由电弧和局部放电(电晕)产生的^[5].局部放电的副产物有氢气、微量甲烷和微量乙炔^[6-7]、水分以及带电粒子(离子、电子)等,其副产物会加速油品老化,粒子轰击会使绝缘纸的状况恶化^[8].电弧会产生少量乙烷、乙烯、 H_2 、 CH_4 ^[9]和大量 C_2H_2 气体^[6].

热老化会导致变压器油和绝缘纸发生热解、氧

化和水解等反应.变压器油的氧化机理可分为三个阶段,分别为链引发、链增长和链终止.在光、热、电场的作用下,碳氢键断裂与氧反应生成过氧基,过氧基破坏碳氢化合物键,在最终阶段自由基和过氧自由基结合形成稳定的化合物^[10].油的氧化产生酸、水分、醛、酮、过氧化物、醇和故障气体,可以根据绝缘油中抗氧化剂的浓度来确定氧化速率^[11].

绝缘纸的氧化是氧气与绝缘纸纤维素链的羟基发生反应,继而引发水解,一段时间后,两者将同时存在.纸的氧化产生醛和酮,后者进一步分解为碳氧化物^[12].副产物还包括羧酸、酮、呋喃化合物和水分等.绝缘纸的热解温度主要发生在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,在 $250\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间均会发生热解和降解反应^[13].在热解过程中,原子 $C-H$ 、 $C-O$ 或 $C-C$ 之间的键很容易断裂^[14],在早期阶段产生甲醇,高温下不稳定^[15].在略高的温度($120\text{ }^{\circ}\text{C}$)下则热解产生少量左旋葡聚糖,分解形成乙醇^[16].

2 性能表征物分析

功能特性、精制/稳定特性、运行特性、健康安全环保特性是矿物绝缘油性能分析的核心.绝缘油的化学组成直接决定绝缘油的性能.长期运行过程中,可通过测试绝缘油的电气性能参数(绝缘击穿强度、吸收比、介电常数等)或理化性能参数^[17-19](水分含量、溶解性气体含量、聚合度、糠醛含量等)大致评估绝缘油的老化状态.比较而言,通过先进的检测技术直接检测变压器绝缘油中生成的各种产物并分析其生成转化规律,对于进一步提高变压器绝缘油运行规律认识及变压器运行安全性,具有更明确的指导作用.同时,开展绝缘油中痕量的高环境污染性物质检测,也有助于开展变压器运行环境因素管理及废弃处置措施的制定.

2.1 正构烃

区分绝缘油种类的重要参数之一是最低冷态投运温度(lowest cold start energizing temperature, LCSET).为避免影响油泵的启动,需根据电气设备使用环境温度来选择 LCSET 的数值. GB 2536—2011 规定了变压器矿物绝缘油的标准 LCSET 为 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[3].绝缘油的凝点是非常重要的物理指标,其与绝缘油低温流动性和油的 LCSET 显著相关,直接影响油品性能.正构烃的含量是影响绝缘油凝点的重要因素,通过控制变压器油中正构烃的含量,

可有效保障变压器油的高性能和高质量。有研究显示,石蜡基绝缘油比环烷基矿物绝缘油含有更多的正构烃,在低温下更易结晶,导致低温流动性降低^[20]。受环状烃的影响,通过环烷基油生产的变压器油在气相色谱上难以分离以及定性定量。冉竹叶等^[21]采用气相色谱-质谱联用技术,通过选择质量色谱图及内标法进行定性定量,对环烷基变压器油中的正构烷烃碳数分布进行了分析,解决了其低含量正构烃的准确检测问题。该方法的准确度和精密度结果均良好,所测两种样品的正构烃含量均低于1.0%。

2.2 抗氧化剂

随着运行时间的增长,绝缘油易出现氧化、老化等现象,产生酮、醛、酯、酸等劣化产物,降低绝缘性能。通常可采用在绝缘油中添加抗氧化剂来延缓氧化速度,常用的抗氧化剂包括2,6-二叔丁基对甲酚(DBPC)、2,6-二叔丁基对甲苯酚(T501)等。Ito等^[22]研究结果显示抗氧化剂DBPC可有效抑制二苄基二硫醚(DBDS)引起的腐蚀。Okabe等^[23]的研究结果也显示了DBPC可以通过阻断过氧化物的生成来抑制硫化物向亚砷的转化。国内标准针对全新的变压器油和运行中的变压器油,明确规定了抗氧化剂含量。DL/T 1094—2018^[24]规定,500 kV(330 kV)和750 kV交流变压器用油抗氧化剂范围为0.08%~0.40%。GB/T 14542—2017^[25]规定,运行变压器油中的抗氧化剂含量需大于新油原始值的60%。变压器油中的抗氧化剂含量是跟踪监测变压器油品质的重要指标。张丽等^[26]采用气相色谱质谱联用法测定变压器油中的T501和DBPC含量,建立了直接进样法和萃取进样法的定量检测方法。结果表明:两种方法均可用于这两种常见酚类抗氧化剂含量的检测,突破了目前现有标准只能检测T501这一种抗氧化剂的局限,为变压器油中抗氧化剂的高效检测提供了新方法和新思路。天然酯绝缘油内需添加抗氧化剂提高氧化稳定性,Zhao等^[27]对天然酯绝缘油中的DBPC采用高效液相色谱(HPLC)和气相色谱-质谱法(GC-MS)实现了定量检测,两种方法的相对偏差均低于10%,表明HPLC和GC-MS具有较高的准确度。

2.3 老化指示物

2.3.1 羧酸

酸值是反映变压器绝缘油特性的重要指标,其含量水平、变化趋势等与变压器油老化存在显著关

联。酸值是油中酸性物质的总量,故仅测试酸值,无法为绝缘油劣化机理深入研究提供足够参考依据。对绝缘油中各类羧酸的组成、水平进行定量分析,有助于认识和探索氧化、老化过程的机理。同时,某些特定种类的羧酸物质,也可替代酸值、糠醛等作为新的老化指示物,用于评估绝缘油的老化状态。Mehmood等^[28]采用GC-MS对变压器的绝缘油进行了研究,结果表明,劣质油中的高分子量物质显著多于新鲜油。基于变压器内绝缘材料可被氧化降解为短链羧酸这一特性和老化过程中变压器油中酸值不断增加的现象,张伟杰^[29]开展了变压器绝缘油中甲酸和乙酸的HPLC同时测定方法研究,同时在HPLC检测的基础上,进行了老化变压器油中甲酸和乙酸的GC-MS定性分析方法研究。通过硫酸甲醇法对甲酸和乙酸进行甲酯化衍生、正己烷萃取,在优化后的色谱条件下,实现了对老化变压器油中乙酸的GC-MS定性检测,确定了变压器油纸绝缘老化过程中有降解产物乙酸生成。王逸凡^[30]研究了不同萃取剂、不同衍生化方法绝缘油中羧酸GC-MS定性分析方法。针对可能存在的短链羧酸,通过甲醇萃取、硫酸甲酯化衍生,发现了老化绝缘油中存在乙酸、正己酸、正戊酸、苯甲酸和丁二酸等物质。通过乙腈萃取、N,O-双(三甲基硅烷)三氟乙酰胺(BSTFA)硅烷化衍生,发现了老化油样中存在甲酸、乙酸、丙酸、羟基乙酸、2-甲基丙酸、2-甲基丁酸、3-甲基丁酸等物质。针对可能存在的长链羧酸或环烷羧酸,通过氢氧化钠/甲醇中和萃取、硫酸甲酯衍生化、正己烷萃取等,发现老化油样中存在二十二烷酸、硬脂酸、13-甲基-十五烷酸、2-羟基-十一烯酸等物质。

2.3.2 甲醇和乙醇

近年来,甲醇和乙醇逐渐被认为是纤维素(电力变压器中的固体绝缘)热降解和机械降解的新标志^[31-33]。比较糠醛、呋喃、二氧化碳等物质,甲醇被提出作为一种新的老化指标的时间较短。甲醇生成与绝缘纸聚合度(degree of polymerization, DP)的线性相关性吸引了许多研究人员进一步探索^[34]。Peng等^[35]发现甲醇出现在绝缘纸的初始老化过程,甲醇浓度与绝缘纸的DP之间具有良好的线性关系。与糠醛相比,甲醇对老化早期DP的变化更为敏感,说明甲醇可以作为一种新型的绝缘纸指示剂。谭乔甜^[36]研究显示随老化时间增长,甲醇浓度增大,有指数

增长趋势. 在老化初期, 甲醇浓度较平稳的增加. 在老化后期, 甲醇浓度迅速增大.

甲醇通常采用 GC 或 GC-MS 技术进行检测^[37]. Matharage 等^[38] 采用 GC-MS 分析了使用年限在 19 年至 55 年的多个老化变压器油样品中的甲醇浓度. Molavi 等^[39] 开发了一种基于静态顶空气相色谱/质谱分析的绝缘矿物油中的甲醇和乙醇含量测试方法, 显示了良好的测试性能. 杨宇玲等^[40] 建立了一种绝缘油中甲醇含量的顶空-气相色谱/质谱联用快速检测分析法, 该方法在甲醇质量浓度为 0.05~0.40 mg/L 范围内呈现良好的线性关系, 实际样品中的加标回收率在 97.1%~101.1% 之间. Zheng 等^[41] 采用 VF-624 ms 毛细管柱分离变压器绝缘油中的乙醇, 讨论了气相色谱-质谱测试条件、顶空平衡温度、顶空平衡时间和标准溶液制备方法对测定油中乙醇含量的影响, 并提出了优化措施. Bruzzoniti 等^[42] 比较了基于火焰离子化(HS-GC-FID)和质谱检测(HS-GC-MS)测试绝缘油中甲醇和乙醇的两种顶空气相色谱方法. HS-GC-FID 法对于甲醇和乙醇的检测限分别为 12 和 27 $\mu\text{g/kg}$, HS-GC-MS 法对于甲醇和乙醇的检测限分别为 1.3 和 3.1 $\mu\text{g/kg}$. 两种方法的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)在 1.8%~16% 之间, HS-GC-MS 法的检测限显著低于 HS-GC-FID 法.

2.4 高环境污染性物质

2.4.1 含硫腐蚀性物质

在绝缘油使用的许多场合中, 都与易产生腐蚀的金属持续接触. 变压器油中的活性硫化物会与铜线发生反应, 其产物附着在铜线和绝缘纸的表面, 从而降低油纸绝缘的电气性能, 并导致绝缘失效^[43-44]. 电极表面析出的铜离子是加速油硫腐蚀进程的主要原因^[45]. GB 2536—2011 对绝缘油中硫含量作出了明确规定. 腐蚀性硫化物的存在会导致金属材料变坏劣化, 这种变坏劣化的程度取决于腐蚀物质的数量、类型、时间和温度等因素. 它会增加油中的水分含量, 导致击穿电压的降低和介电损耗的增加^[46].

检测腐蚀性硫化物是识别危害物质的有效手段. DBDS 是一种典型的硫化物, 其具有较好的抗氧化作用, 部分生产商在变压器油中添加一定浓度的 DBDS 或者其同系物, 替代抗氧化剂 T501, 提高变压器油的抗氧化安定性. 为减轻 DBDS 中硫与铜等易受腐蚀的金属反应程度, 国际电工委员会 2012

年颁布标准, 规定了变压器油中 DBDS 的质量分数需小于 5 mg/kg. Amimoto 等^[47] 研究了含有 DBDS 的矿物绝缘油在运行中导致的硫化铜沉积情况, 测试结果表明硫化铜沉积速率与 DBDS 浓度成正比, 硫化铜沉积开始前的潜伏期与 DBDS 的浓度成反比. Ren 等^[48] 进一步研究了不同温度(105~165 $^{\circ}\text{C}$)和大气(氮气和空气)条件下, DBDS 的矿物绝缘油老化过程中腐蚀性硫与铜的反应机理. Cu_2S 是 DBDS-Cu 配合物的分解产物, 其可在氮气和空气环境下形成, 但在氮气下很容易在铜表面沉积. DBDS-Cu 配合物倾向于在空气中从铜表面剥离, 导致油中溶解铜的浓度显著升高. 当油中含有氧气时, DBDS 同时与氧气和铜反应. 张丽等^[49] 采用 GC-MS 法测定绝缘油中的腐蚀性硫 DBDS 含量, 建立了基于外标法和内标法的定量检测分析方法. 丛浩熹等^[50] 探究了在有多重腐蚀性硫情况下, 不同钝化剂的防护效果差异以及钝化剂对油品质量的影响.

2.4.2 多氯联苯

多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)是氯化联苯的统称, 共有 209 种同系物 PCB. 因其具有良好的耐热性和电绝缘性能, 化学性质稳定, 曾被广泛应用于电容器、变压器绝缘油和导热油. 中国自 1965~1974 年间, 累计生产约 1 万吨多氯联苯, 主要用于电力电容器、导热油、液压油等的生产. PCBs 是一种持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs), 具有较强的生物毒性^[51]. GB 2536—2011 要求绝缘油中 PCBs 的总质量分数应低于 2 mg/kg, 且任一 PCBs 同系物单体质量分数低于 0.1 mg/kg. Frame^[52] 系统研究了基于高分辨气相色谱/高分辨质谱(HRGC/HRMS)的多氯联苯测试方法. 降巧龙等^[53] 利用 GC-MS, 分析了我国变压器油样品中 84 种 PCB 的异构体并计算其毒性当量值(toxic equivalent quantity, TEQ), 结果表明, 国产变压器油所含 PCBs 种类主要是以三氯联苯、四氯联苯和二氯代联苯为主, 与美国产 Aroclor1242(氯含量约为 40%~42%)的含氯量相似. 变压器油中共平面 PCBs 含量仅占测定总量的 1.6%, 其中 CB-77、CB-105、CB-126 的含量最高, 对 TEQ 的贡献最大. 国产 PCBs 的 TEQ 值仅相当于美国产 Aroclor1242 的 15%. 张志等^[54] 进一步研究了中国生产的多氯联苯 PCBs 的组分特征, CB-18 是含量最高为 PCBs 同系物单体. 齐笑言等^[55] 基于电化学法的分析装置,

测试了 11 座典型变电站中的变压器绝缘油中的 PCBs 水平, 自 1982 年至 2008 年投运的多台变压器绝缘油中, 均检测到一定水平的 PCBs. Aganbi 等^[56]利用 GC-MS 测定了尼日利亚尼日尔三角洲发电厂内的变压器/涡轮机油的 14 种 PCBs 单体, 其质量分数分布在 484 ~ 48 506 mg/kg 之间. 开展绝缘油中 PCBs 等高环境污染性物质检测, 有助于开展变压器运行环境因素管理及废弃处置措施的制定.

3 总结及展望

本文综述了近年来质谱分析技术在变压器油性能及品质检测, 氧化、老化机理分析等方面的研究进展. 质谱分析法作为一种低检测限、流程易标准化, 定性定量性能良好的分析技术, 展示了良好的潜力. 鉴于变压器油的工作特性, 通过检测变压器油中的溶解性有机产物, 有助于分析判定对绝缘纸的老化或故障情况, 对于提高变压器系统运行安全具有重要意义. 由于可能影响变压器油品质的外界干扰因素较多, 对变压器油氧化、老化的机理分析和判据应用仍需进一步深化. 未来可扩展氧化、老化表征物种类, 建立检测手段并开展其应用研究.

参考文献:

- [1] 刘枫林, 徐魏. 石蜡基和环烷基变压器油的性能比较[J]. 变压器, 2004, 41(7): 27-30. [LIU Fenglin, XU Wei. Characteristic comparison between paraffine-base and naphthene-base transformer oils[J]. Transformer, 2004, 41 (7): 27-30.]
- [2] 杜琳娟, 杜珂, 曹宏伟, 等. 废变压器油中氧化成分检测方法研究[J]. 化学研究与应用, 2016, 28(4): 558-563. [DU Linjuan, DU Ke, CAO Hongwei, et al. Exploration of aging components detection method of waste transformer oil[J]. Chemical Research and Application, 2016, 28 (4): 558-563.]
- [3] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 电工流体 变压器和开关用的未使用过的矿物绝缘油: GB 2536—2011[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Fluids for electro-technical applications-unused mineral insulating oils for transformers and switchgear: GB 2536—2011[S]. Beijing: Standards Press of China, 2012.]
- [4] 赵泽伟. 变压器油的老化对油介电性能的影响及对老化油的再生处理[J]. 变压器, 2004, 41(10): 16-22. [ZHAO Zewei. Influence of transformer oil ageing to oil dielectric properties and retreatment of ageing oil[J]. Transformer, 2004, 41 (10): 16-22.]
- [5] Abu-Siada A, Hmood S. A new fuzzy logic approach to identify power transformer criticality using dissolved gas-in-oil analysis[J]. International Journal of Electrical Power & Energy Systems, 2015, 67 : 401-408.
- [6] Zhou S, Iannuzzi D. Immersion photoacoustic spectrometer (iPAS) for arcing fault detection in power transformers[J]. Optics Letters, 2019, 44 (15): 3741-3744.
- [7] Ward S A, El-Faraskoury A, Badawi M, et al. Towards precise interpretation of oil transformers via novel combined techniques based on DGA and partial discharge sensors[J]. Sensors (Basel, Switzerland), 2021, 21 (6): 2223.
- [8] Lan S, Huang M L, Zhang Y H, et al. Experimental study of oil-paper insulation under combined thermal stress and corona discharge[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2019, 26 (3): 1001-1008.
- [9] Abu-Siada A, Islam S. A new approach to identify power transformer criticality and asset management decision based on dissolved gas-in-oil analysis[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2012, 19 (3): 1007-1012.
- [10] Badicu L V, Dumitran L M, Notingher P V, et al. Mineral oil lifetime estimation using activation energy[C]//2011 IEEE International Conference on Dielectric Liquids. IEEE, 2011: 1-4.
- [11] Leong Y S, Ker P J, Jamaludin M Z, et al. New near-infrared absorbance peak for inhibitor content detection in transformer insulating oil[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 266 : 577-582.
- [12] Fu Q, Wang M J, Chen T S, et al. The relationship between carbon oxides in oil and thermal aging degree of oil-paper insulation[C]. 2016 IEEE International Conference on High Voltage Engineering and Application (ICHVE). IEEE, 2016: 1-4.
- [13] Kouassi K, Fofana I, Cissé L, et al. Impact of low molecular weight acids on oil impregnated paper insulation degradation[J]. Energies, 2018, 11 (6): 1465.
- [14] Rodriguez-Celis E M, Duchesne S, Jalbert J, et al. Understanding ethanol versus methanol formation from

- insulating paper in power transformers[J]. *Cellulose*, 2015, 22 (5): 3225-3236.
- [15] Zhang Y Y, Li Y, Zheng H B, et al. Microscopic reaction mechanism of the production of methanol during the thermal aging of cellulosic insulating paper[J]. *Cellulose*, 2020, 27 (5): 2455-2467.
- [16] Matharage S Y, Liu Q, Wang Z D, et al. Ageing assessment of transformer paper insulation through detection of methanol in oil[C]//2015 IEEE 11th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM). IEEE, 2015: 392-395.
- [17] Wilhelm H M, Fernandes P O, Steffens C, et al. Power transformer fault characterization through oil contaminants evaluation[C]//2020 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC). IEEE, 2020: 335-339.
- [18] Hill D J T, Le T T, Darveniza M, et al. A study of degradation of cellulosic insulation materials in a power transformer Part 2: tensile strength of cellulose insulation paper[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1995, 49 (3): 429-435.
- [19] Electrical insulating materials-Properties of thermal endurance-Part 1: Ageing procedures and evaluation of test results: IEC 60216-1 Ed. 5.0 b: 2001[S]. International Electrotechnical Commission, 2001.
- [20] Wang X B, Tang C, Huang B, et al. Review of research progress on the electrical properties and modification of mineral insulating oils used in power transformers[J]. *Energies*, 2018, 11 (3): 487.
- [21] 冉竹叶, 栾利新, 赵小峰, 等. 气相色谱-质谱法测定变压器油正构烃含量[J]. *分析测试学报*, 2007, 26(S1): 327-330. [RAN Zhuye, LUAN Lixin, ZHAO Xiaofeng, et al. Determination of normal paraffin hydrocarbon content in transformer oil by GC-MS[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2007, 26 (S1): 327-330.]
- [22] Ito T, Morishima Y. Corrosion control by antioxidant DBPC in insulating oil[J]. *IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering*, 2009, 4 (3): 422-424.
- [23] Okabe S, Kohtoh M, Amimoto T. Suppression of increase in electrostatic charging tendency of insulating oil by aging used for power transformer insulation[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2010, 17 (1): 294-301.
- [24] 国家能源局. 电力变压器用绝缘油选用导则: DL/T 1094—2018[S]. 北京: 中国电力出版社, 2019. [National Energy Bureau of the People's Republic of China. Guide to the choice of power transformer insulating oil: DL/T 1094—2018[S]. Beijing: China Electric Power Press, 2019.]
- [25] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 变压器油维护管理导则: GB/T 14542—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Guide for maintenance and supervision of transformer oil: GB/T 14542 —2017[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.]
- [26] 张丽, 朱志平, 王灯, 等. 变压器油、汽轮机油中苯酚类抗氧化剂的定量检测方法研究[J]. *绝缘材料*, 2017, 50(5): 67-72, 79. [ZHANG Li, ZHU Zhiping, WANG Deng, et al. Study on quantitative determination method of phenolic antioxidant content in transformer oil or turbine oil[J]. *Insulating Materials*, 2017, 50 (5): 67-72, 79.]
- [27] Zhao Y H, Qian Y H, Zhang Y J, et al. Evaluation of anti-oxidative properties of natural esters by HPLC and GC-MS[C]//2022 IEEE International Conference on High Voltage Engineering and Applications (ICHVE). IEEE, 2022: 1-4.
- [28] Mehmood M A, Li J, Huang Z Y, et al. Study of field aged transformer insulation oil properties using GC-MS[C]//2018 IEEE International Conference on High Voltage Engineering and Application (ICHVE). IEEE, 2019: 1-4.
- [29] 张伟杰. 变压器油纸绝缘老化过程中降解产物的测定方法研究[D]. 武汉: 中南民族大学, 2016. [ZHANG Weijie. Study on determination methods of degradation products in the aging process of transformer oil-paper insulation[D]. Wuhan: South-central University for Nationalities, 2016.]
- [30] 王逸凡. 变压器油纸绝缘热老化降解生成羧酸类物质的分析方法研究[D]. 武汉: 中南民族大学, 2018. [WANG Yifan. Study on analytical methods for carboxylic acids degraded by thermal aging of transformer oil paper insulation[D]. Wuhan: South-central University for Nationalities, 2018.]
- [31] Fu Q, Peng L, Li L, et al. Detection of methanol in power transformer oil using spectroscopy[J]. *Journal of Electrical Engineering & Technology*, 2019, 14 (2): 861-867.
- [32] Jalbert J, Rodriguez-Celis E M, Arroyo-Fernández O

- H, et al. Methanol marker for the detection of insulating paper degradation in transformer insulating oil[J]. *Energies*, 2019, 12 (20): 3969.
- [33] Zhang E Z, Zheng H B, Zhang Y Y, et al. Lifespan model of the relationships between ethanol indicator and degree of polymerization of transformer paper insulation[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2021, 28 (6): 1859-1866.
- [34] Zhang Y Y, Li Y, Li S Z, et al. A molecular dynamics study of the generation of ethanol for insulating paper pyrolysis[J]. *Energies*, 2020, 13 (1): 265.
- [35] Peng L, Fu Q, Li L, et al. Indirect detection of DP for insulating paper based on methanol content in transformer oil by spectroscopic approach[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2019, 26 (1): 90-94.
- [36] 谭乔甜. 变压器油中固体绝缘老化分解产物的检测与研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2016. [TAN Qiaotian. Detection and research of decomposition product aging of solid insulation in transformer oil[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2016.]
- [37] Fu Q, Peng L, Li L, et al. Improved method for detecting methanol in transformer oil based on colorimetry with a chemometric method[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2019, 26 (1): 95-100.
- [38] Matharage S Y, Liu Q, Davenport E, et al. Methanol detection in transformer oils using gas chromatography and ion trap mass spectrometer[C]//2014 IEEE 18th International Conference on Dielectric Liquids (ICDL). IEEE, 2014: 1-4.
- [39] Molavi H, Yousefpour A, Mirmostafa A, et al. Static headspace GC/MS method for determination of methanol and ethanol contents, as the degradation markers of solid insulation systems of power transformers[J]. *Chromatographia*, 2017, 80 (7): 1129-1135.
- [40] 杨宇玲, 杨雪滢, 郭新良, 等. 顶空-气相色谱/质谱联用法检测绝缘油中的甲醇[J]. 云南电力技术, 2017, 45(6): 109-112. [YANG Yuling, YANG Xueying, GUO Xinliang, et al. Determination of Methanol in insulation oil by Headspace-Gas Chromatography/Mass Spectrometry Method[J]. Yunnan Electric Power, 2017, 45 (6): 109-112.]
- [41] Zheng H B, Zhang C S, Zhang Y Y, et al. Optimization of ethanol detection by automatic headspace method for cellulose insulation aging of oil-immersed transformers[J]. *Polymers*, 2020, 12 (7): 1567.
- [42] Bruzzoniti M C, Maina R, De Carlo R M, et al. GC methods for the determination of methanol and ethanol in insulating mineral oils as markers of cellulose degradation in power transformers[J]. *Chromatographia*, 2014, 77 (15): 1081-1089.
- [43] Cong H X, Pan H, Qian D Y, et al. Reviews on sulphur corrosion phenomenon of the oil-paper insulating system in mineral oil transformer[J]. *High Voltage*, 2021, 6 (2): 193-209.
- [44] Yuan Y, Gao X, Zhou J, et al. A review: research on corrosive sulphur in electrical power equipment[J]. *High Voltage*, 2022, 7 (2): 209-221.
- [45] 杨丽君, 张将, 陆云才, 等. 电场对变压器绕组油纸绝缘油硫腐蚀的影响及机理研究[J]. 电工技术学报, 2018, 33(7): 1616-1625. [YANG Lijun, ZHANG Jiang, LU Yuncai, et al. Study on influence and mechanism of oil sulfur corrosion in oil-paper insulation of transformer winding under the electric field[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2018, 33 (7): 1616-1625.]
- [46] Cong H X, Zhang M H, Li Q M. Study on sulfide distribution in the operating oil of power transformers and its effect on the oil quality[J]. *Applied Sciences*, 2018, 8 (9): 1577.
- [47] Amimoto T, Hosokawa N, Nagao E, et al. Concentration dependence of corrosive sulfur on copper-sulfide deposition on insulating paper used for power transformer insulation[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2009, 16 (5): 1489-1495.
- [48] Ren S Z, Zhong L S, Yu Q X, et al. Influence of the atmosphere on the reaction of dibenzyl disulfide with copper in mineral insulation oil[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2012, 19 (3): 849-854.
- [49] 张丽, 钱艺华, 苏伟, 等. 绝缘油中腐蚀性硫二苄基二硫醚的定量检测方法研究[J]. 绝缘材料, 2015, 48(8): 61-66. [ZHANG Li, QIAN Yihua, SU Wei, et al. Study on quantitative detection method of corrosive sulfur dibenzyl disulfide in insulating oils[J]. *Insulating Materials*, 2015, 48 (8): 61-66.]
- [50] 丛浩熹, 潘豪, 张敏昊, 等. 钝化剂对变压器油中多硫化物的防护效果及油品质量的影响[J]. 高电压技术, 2020, 46(8): 2864-2871. [CONG Haoxi, PAN Hao, ZHANG Minhao, et al. Protection effectiveness of multiple corrosive sulfurs on transformer oil and

- their effect on oil quality[J]. *High Voltage Engineering*, 2020, 46 (8): 2864-2871.]
- [51] Tumiatti V, Tumiatti M, Tumiatti C, et al. Corrosions & PCBs: inventory, diagnostics and treatments of oils and transformers[C]//2019 IEEE 20th International Conference on Dielectric Liquids (ICDL). IEEE, 2019: 1-5.
- [52] Frame G M. A collaborative study of 209 PCB congeners and 6 Aroclors on 20 different HRGC columns[J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1997, 357 (6): 701-713.
- [53] 降巧龙,周海燕,徐殿斗,等. 国产变压器油中多氯联苯及其异构体分布特征[J]. *中国环境科学*, 2007, 27(5): 608-612. [JIANG Qiaolong, ZHOU Haiyan, XU Diandou, et al. Characteristics of PCB congeners and homologues in Chinese transformer oil[J]. *China Environmental Science*, 2007, 27 (5): 608-612.]
- [54] 张志,齐虹,刘丽艳,等. 中国生产的多氯联苯(PCBs)组分特征[J]. *黑龙江大学自然科学学报*, 2009, 26(6): 809-815. [ZHANG Zhi, QI Hong, LIU Liyan, et al. Congener and homologue profiles of polychlorinated biphenyls (PCBs) produced in China[J]. *Journal of Natural Science of Heilongjiang University*, 2009, 26 (6): 809-815.]
- [55] 齐笑言,王军,于丽新. 对典型变电站PCBs污染状况的普查与研究[J]. *东北电力技术*, 2016, 37(2): 17-19, 36. [QI Xiaoyan, WANG Jun, YU Lixin. Investigation and research on the residual of polychlorinated biphenyls at typical substations[J]. *Northeast Electric Power Technology*, 2016, 37 (2): 17-19, 36.]
- [56] Aganbi E, Iwegbue C M A, Martincigh B S. Concentrations and risks of polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oils and the environment of a power plant in the Niger Delta, Nigeria[J]. *Toxicology Reports*, 2019, 6 : 933-939.