

检测充油电气设备潜伏性故障的

气相色譜法

〔 培 训 讲 义 〕

贵州省电力局中彪试验研究所

一九八〇年四月

内 容 概 要

为了使我省从事色谱分析工作的同志，能对色谱分析有一个比较系统的了解，根据我们在实践中的体会并参考了国内外一些资料编写了此文。此文对理论性知识尽量说的浅显明确，对一些公式的复杂推导未列入本资料。

此文分二讲，第一讲为气相色谱法的原理及色谱仪的构造及应用。第二讲为用色谱分析判断变压器潜伏性故障的实践。在第二讲末，对于仪器在使用中常会遇见的问题及维修方法也做了简要的介绍。

本文供本省培训班用，也可供具有初中以上文化水平，从事色谱分析的电力系统化学人员学习参考。

编 者

目 录

第一讲 气相色谱法的一般知识	1
第一章 气相色谱的基本概念	1
§ 1-1 色谱分析的定义及原理	1
§ 1-2 色谱法的分类	6
§ 1-3 气相色谱法的基本流程	8
第二章 色谱柱和分离条件的选择	12
§ 2-1 气固色谱柱	12
§ 2-2 气液色谱柱	19
§ 2-3 色谱柱的制备	26
§ 2-4 分离操作条件的选择	28
第三章 鉴定器	47
§ 3-1 概述	47
§ 3-2 鉴定器的灵敏度	48
§ 3-3 热导池鉴定器 (T.C.D)	54
§ 3-4 氢火焰离子化鉴定器 (F.I.D)	59
第四章 定性和定量方法	62
§ 4-1 定性分析方法	62
§ 4-2 定量计称方法	65

第二讲 气相色谱法在检测变压器潜伏性故障中

的应用 79

第五章 充油电气设备气体分析的原理 79

§ 5-1 充油电气设备气体分析的重要性 79

§ 5-2 变压器绝缘材料的化学组成 81

§ 5-3 油纸绝缘热分解产气及在油中的溶解 86

第六章 变压器油取样及脱气 93

§ 6-1 取样 93

§ 6-2 油的脱气方法 107

第七章 分析操作过程中的几个问题 122

§ 7-1 气相色谱仪的检测灵敏度及分析气体对象 122

§ 7-2 常用流程简介 128

§ 7-3 进样与配气 136

§ 7-4 分析数值的误差和有效位数 141

第八章 变压器故障的判断 145

§ 8-1 变压器故障与产气的关系 145

§ 8-2 变压器中气体的来源 151

§ 8-3 特征气体判断方法 152

§ 8-4 浓度图谱法判断 167

§ 8-5 比值法判断 171

§ 8-6	三角座标图解法判断	182
§ 8-7	气液平衡法和回归法判断	184
§ 8-8	变压器故障的追踪分析与综合判断	186
§ 8-9	应用气相色谱法检测其它充油电气设备的内部故障	191

第九章 仪器的使用维修及故障的杳查、排除 194

第十章 异常基线的分析 207

主要参考文献

第一讲 气相色谱法的一般知识

第一章 气象色谱法的基本概念

§ 1—1 色谱分析的定义及原理：

一、色谱分析是一种物理分离技术。是于1906年由俄国植物学家茨维特首先提出的。他做了这样一个实验（见图1—1），

在一个玻璃管内放置了碳酸钙的细粒。将植物叶色素的石油醚提取液置于碳酸钙上部。然后用石油醚从玻璃管上部进行冲洗，结果混合色的叶色素被石油醚冲洗至管子下部，在管内形成了一个不同颜色的谱带。他就将这种分离的方法起名称为“色谱”。色谱法即因此而得名；即颜色谱带的意思。色谱

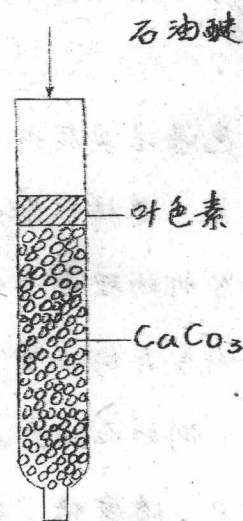


图 1—1

法经广泛实践后，逐渐发展到对无色物质的分离，“色谱”也就失去原来的含义了。

以后给茨维特试验所用的仪团和试剂起了如下的专用名称：那根玻璃管称为色谱柱；装在管内一直不动的碳酸钙称固定相或叫担体。冲洗用的石油醚称流动相或载体。

现代色谱已不限于用液体作载体，而且也可用气体做载体了（载气），色谱柱也不限于管柱形，而已有采用平面的纸色谱、分层色谱了。柱内的固定相不但种类多了而且可以用液体作固定相了（称固定液）。在分离、鉴定、检测方面，最初是用肉眼观察，现在已采用高灵敏度的鉴定仪把被测物质转变为电信号，经放大用记录仪自动记录下来。不仅能准确的定性，而且也能准确地进行定量分析了。

色谱法具有许多化学分析法无法相比的优点：

1. 选择性能好、分离效能高：选择性能好是指能分离和分析物理化学性质非常相近的物质；例如有机化合物中的同分异构体等。分离效能高是指对组成极为复杂的混合物；例如石油产品的组份等，能得到满意的分离和分析。

2. 速度快：色谱分析只要几分钟到十几分钟，就可以完成几个至几十个组份的分析。

3. 样品用量少：完成一个分析只需几毫升甚至更少的气样。

4. 灵敏度高：可以鉴别出十万分之几到百万分之几的组分含量或杂质含量。

5. 适用范围广：它不仅分析气体，还可以分析液体以及含在固体中的气体。

基于以上特点，色谱分析技术已经在工农业生产、国防、科研、医药、卫生等方面得到广泛的应用。在电力系统也从七十年代开始用它来检测变压器的潜伏性故障，这一方法目前已基本上完善了。

二、不同物质在色谱柱内的分离原理：

通过茨维特的试验证明：当载体携带着不同物质的混合样品通过色谱柱时，试样分子与固定相分子发生相互作用（如吸附、溶解等），使试样分子一部份溶解或吸附于固定相内，另一部份留在载体内，也就是说试样分子在两相中进行分配。由于试样中各组分的物理化学性质不同，所以在相对运动中，在两相间的分配系数也不同。这个分配系数常用“K”来表示：

$$K = \frac{\text{在固定相中的物质浓度}}{\text{在流动相中的物质浓度}}$$

“K”也叫平衡常数，它的物理意义是：物质在两相间分配达到平衡时，它在两相中浓度的比值。由于这个分配系数的差异，各组分沿着色谱柱运动的速度也就不同。当通过适当长

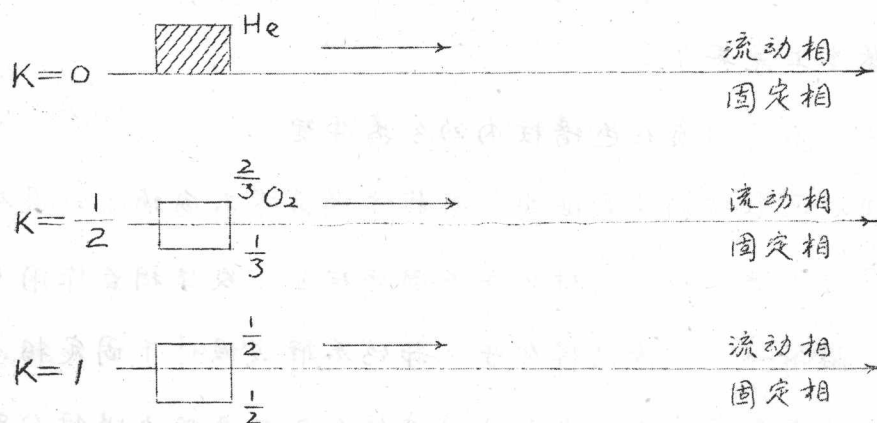
度的色谱柱之后，由于这种分配反^复进行了多次，组份之间就可以拉开一定距离，以先后次序从柱后流出而达到分离的目的。

下面举例说明这个过程。（见图1—2）

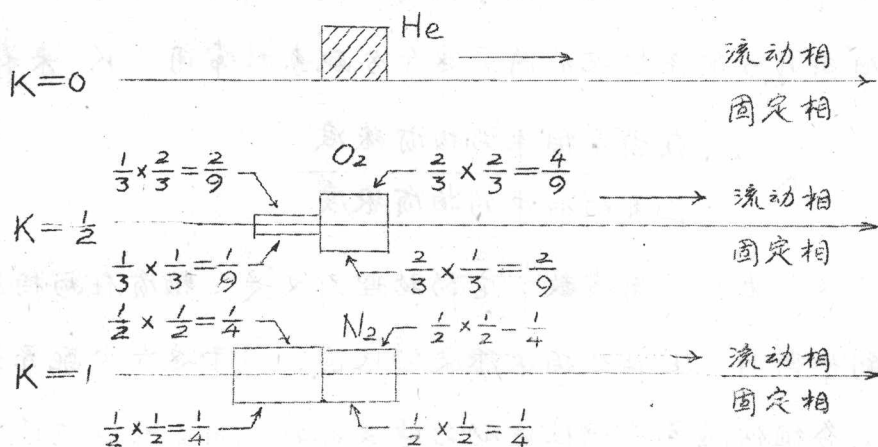
例如：氦He、氧O₂、氮N₂三种气体在5A分子筛柱内的分离过程。它们的K值分别为：

氦He: 0 氧O₂: $\frac{1}{2}$ 氮N₂: 1

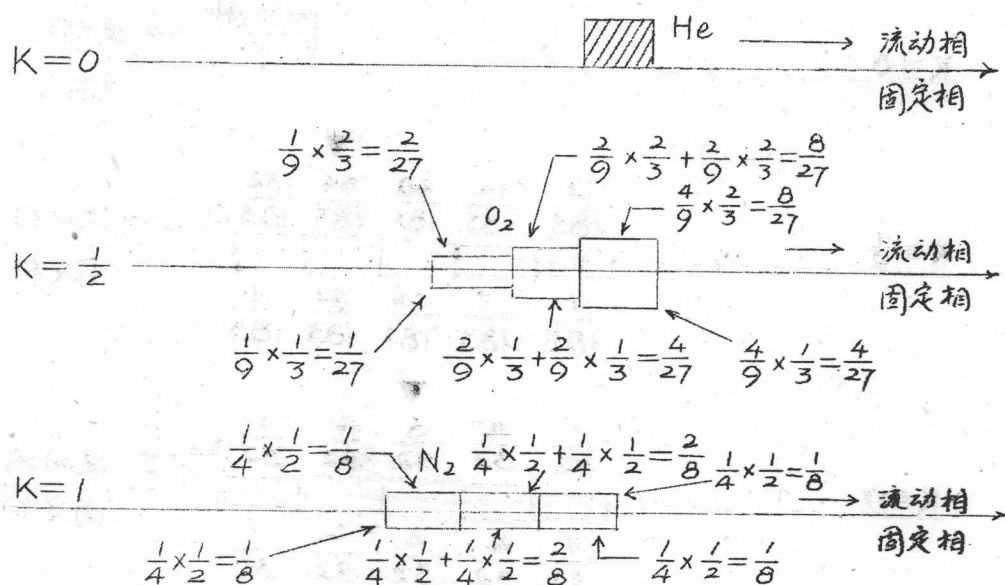
图(1-2a) $t(\text{时间}) = 0$ 时。



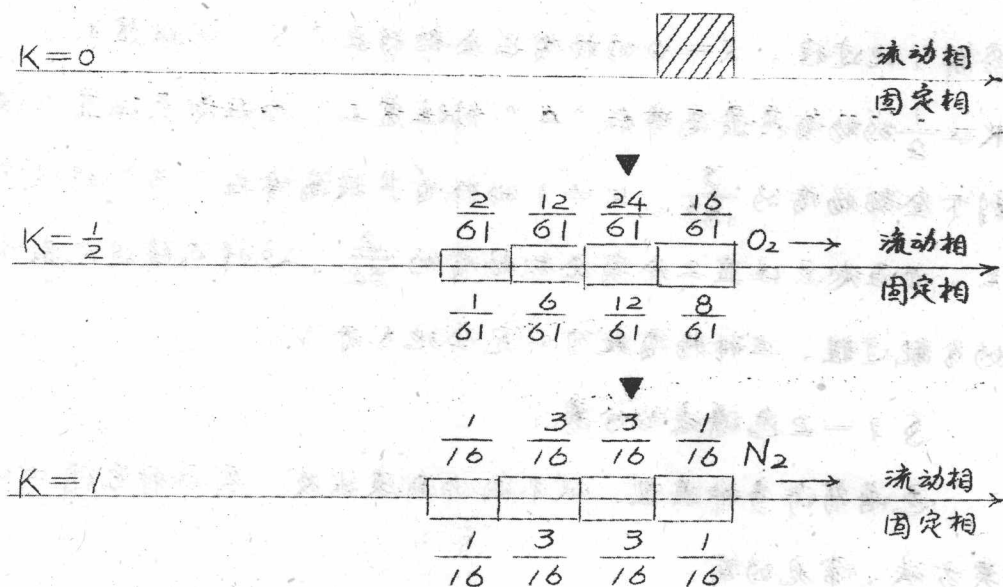
图(1-2b) $t(\text{时间}) = 1$ 时。



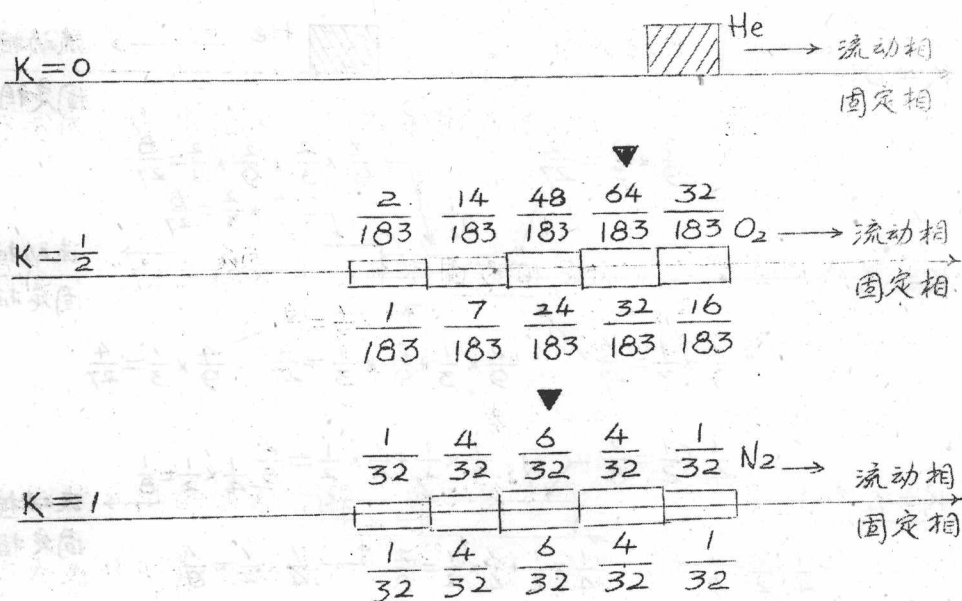
图(1-2c) $t(\text{时间}) = 2\text{时}$



图(1-2d), $t(\text{时间}) = 3\text{时}$



图(1-2e) $t(\text{时间}) = 4$ 时



由上图不难看出, 不同 K 值的三种物质, 经过了五次的吸附或溶解分配过程, $K=0$ 的物质已全部移至“5”的位置上。

$K=\frac{1}{2}$ 的物质其最高峰在“4”的位置上, 而在起点位置上仅剩下全部物质的 $\frac{3}{183}$ 。 $K=1$ 的物质其最高峰在“3”的位置上, 而在起点位置上余有全部物质的 $\frac{2}{32}$, 这样再经过无数次的分配过程, 三种物质就可以完全地分开了。

§ 1-2 色谱法的分类:

色谱有许多种类型, 从不同的角度出发, 有各种色谱的分类方法。常见的有:

一、按两相所处的状态分类:

可分两大类：用气体作流动相的叫“气相色谱”，用液体作流动相的叫“液相色谱”。

“气相色谱”中固定相为固体的叫“气固色谱”，固定相为液体的叫“气液色谱”。

“液相色谱”中固定相为固体的叫“液固色谱”，固定相为液体的叫“液液色谱”。

二、按固定相的性质分类：

(1) 柱色谱：柱色谱通常包括两大类，在色谱柱内装满了固定相的叫“填充柱色谱”；固定相只附着在色谱柱内表面上的叫“空心柱色谱”。现在还有一种叫“毛细管色谱”，它是将固定液涂在内径只有0.1~0.5毫米的玻璃和金属毛细管的内表面上制成的。它也属于“空心柱色谱”的一种。

(2) 纸色谱：利用滤纸作固定相，使样品在纸上进行层析展开以达到分离鉴定的目的。例如在测定油中“501”抗氧化剂含量时所采用的“纸上层析法”属于此类。

(3) 薄层色谱：将吸附剂（如硅胶等）研成粉末，再压成或涂成薄膜，然后用与纸色谱类似的方法操作。

三、按分离过程的物理化学原理分类：

(1) 分配色谱：其原理在§1—1节中介绍过了。一般包括气液分配色谱及液液分配色谱。

(2) 吸附色谱：是利用吸附剂表面对不同组份有不同的物理吸附能力，被分离的物质在柱内的行进速度随着吸附剂对它的吸附能力增强而减慢，最后达到分离的目的。

(3) 其它色谱：有利用离子交换原理的离子交换色谱；利用化学反应生成络合物的络合色谱；利用胶体的电动效应建立的电色谱（纸上电泳）等。这些方法多用于无机物的分离分析。

四、按色谱动力学过程分类：

(1) 冲洗法：将被测物质置于色谱柱的一端，用基本上不被固定相所吸附或溶解的气体或液体做“冲洗剂”，携带样品在色谱柱内做相对运动，在运动中与固定相发生吸附或溶解的物理过程而达到分离目的，这是色谱中最常用的一种，也是本文的重点。

(2) 顶替法：将样品置于色谱柱一端后，注入一种在固定相中吸附或溶解能力比所有样品组份都强的物质做“顶替剂”。将各组份以溶解或吸附能力由弱到强的次序顶替出色谱柱。

(3) 迎头法：不常见。

§ 1—3 气相色谱法的基本流程：

气相色谱仪的主要部件有两个。一件是色谱柱；它是色谱分析的分离元件，是色谱仪的心脏。另一件是鉴定器，它是色谱仪的测试元件，在实际操作中还要具备一系列的设备以保证

试验的重现性。

色谱仪的主要部件及系统流程方框图如图1—3所示。

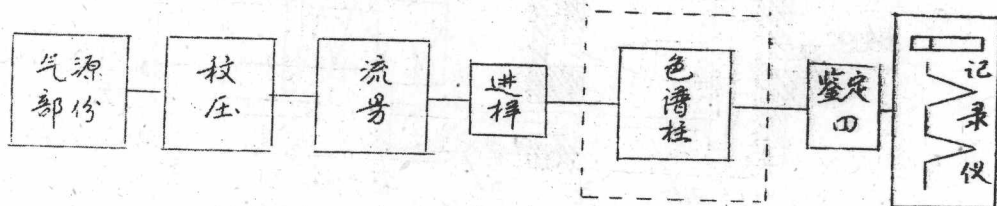


图1—3 色谱仪流程方框图

1. 气源部份：多采用高压钢瓶做高纯度载气的储存 H （也有直接用气体发生 H 做气源的）。其内压力较高（充满时为 150 Kg/cm^2 左右），使用时应特别注意安全。钢瓶上接有减压阀，一般氢载气减压后压力为 1.5 Kg/cm^2 ，最高不得超过 3 Kg/cm^2 。其它载气减压后压力为 $3-4 \text{ Kg/cm}^2$ ，最高不得超过 12 Kg/cm^2 。气源部份还串联有净化管，内装硅胶或 5 A 分子筛，以使载气纯化及除去水份。

2. 气体稳压部份：

载气进入色谱仪本体前，用稳压阀来完成柱前压力的稳定作用。并可通过调节稳压阀开度来精确地调节载气流速。

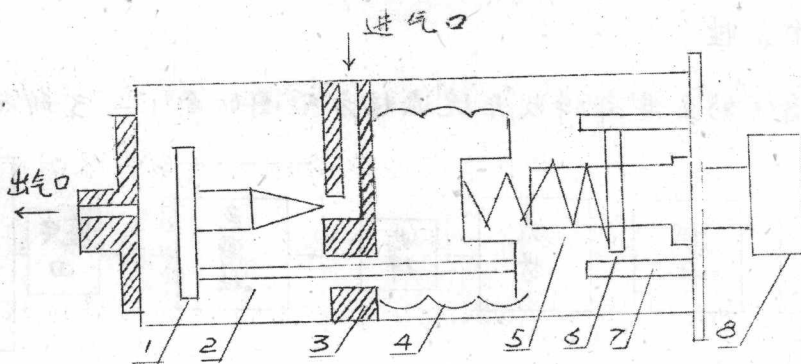


图 1—4 减压阀示意图

1 — 阀针、2 — 连动杆、3 — 阀体、4 — 波纹管、
5 — 压簧、6 — 滑板、7 — 滑杆、8 — 调节手柄。

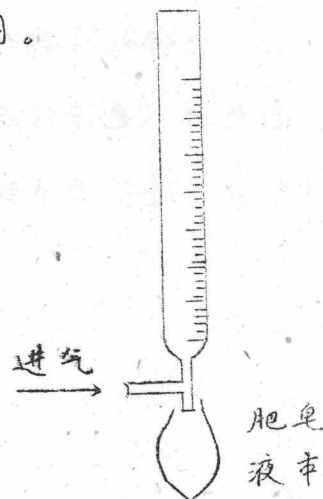
减压阀构造见图 1—4，它是利用波纹管腔内压力的变化使波纹管伸长或缩短，并同时与压簧之间产生力的平衡，使进气口通过阀针来开大或关小。一般单纯做载气用的气体可以只用一个减压阀。对于用于载气及鉴定中燃烧使用的气体，为了保持燃烧的较定可用两支减压阀串连使用。

3. 流量部份：

仪田本身具有转子流量计供粗略地指示流量。其真实流量应在柱后用皂膜流量计进行校正。皂膜流量计的构造如图 1—5

图 1—5

皂膜
流量计



所示。

4. 气体进口是作为注入样品的元件，多采用硅橡胶作密封垫块。作为检测变压阀潜伏性故障的试样是将溶解于油中的气体脱出后用注射^器由进样口进样进行分析的（在第二讲中再详细介绍）。有些色谱仪在此部份装有定体积的六通进样阀。

5. 色谱柱：

色谱柱是进行组份分离的主要部件。一般是用不锈钢管或铜管制成的，内部填充固定相。为了保持柱温的恒定，色谱柱多置于恒温箱内。

6. 鉴定器：

鉴定器的作用是将色谱柱分离出来的组份转化为电信号，通过记录仪记录下来，作为组份定性、定量的依据。常用的鉴定器有热导池和氢火焰离子化鉴定器等。

7. 记录仪：

它实际是一种电子电位差计。其主要作用是将放大的鉴定器输出信号自动记录下来，作为定性定量的依据。单笔记录仪只能记录一种鉴定器所给的电信号；双笔记录仪可以同时记录两种鉴定器所给的电信号。就量程来说有1，2，5，10，50，100 mV 的量程范围之分，可根据需要选用。

作为一台完全的色谱仪还具有供热导池及色谱柱恒温用的

温控系统、供各种鉴定用的微电流放大器、直流稳压电源（热导池电源）及热导池所用的电桥等。

第二章 色谱柱和分离操作条件的选择

§ 2—1 气固色谱柱：

一、气体的吸附等温线：

气体在吸附剂表面的吸附情况，是用所谓的吸附等温线来描述的。所谓吸附等温线是在恒定的温度下，测定在达到两相平衡状态下，固定相（吸附剂）和气相（载气）中组份的浓度变化的规律曲线。在气相色谱中遇到的吸附等温线一般可有三种情况（见图2—1）所示。第一种为线性吸附等温线，它所得到的峰图是对称的，这是很理想的峰形，但在气固色谱中太少了。第二种是非线性的吸附等温线，所反应出来的峰图前沿陡峭，后沿拖尾，常叫“拖尾巴”，这是在气固色谱中最常见的峰形。例如用活性炭分离出来的二氧化碳峰形就是这样。第三种是另一种非线性的吸附等温线，所反应出来的峰图前沿平缓，后沿陡峭常叫“伸舌头”。例如在活性炭柱上分离出来的水峰就是这样。后两种峰形对于测量峰面积是不利的，如果二个相邻