

The background features a large, stylized image of a transformer in the upper left corner. The rest of the cover is decorated with concentric circles and diagonal stripes in shades of blue, yellow, and red.

变压器油

气相色谱分析

实用技术



主 编 李孟超 王允平 张洪波



中国电力出版社
www.cepp.com.cn

变压器油 气相色谱分析 实用技术

主 编 李孟超 王允平 张洪波



中国电力出版社
www.cepp.com.cn

内 容 提 要

变压器油色谱分析技术经过多年实践,获得很大发展。气相色谱法具有灵敏度高、分析速度快、样品用量小、定量分析准确和设备不需停电等优点,在实践中已充分显示了这项检测技术的巨大安全经济效益。

本书共九章,分别介绍了气相色谱法、气源系统、色谱仪系统、绝缘油色谱分析、绝缘油色谱分析脱气系统、定性和定量分析、系统常见故障及排查方法、检测油中溶解气体的其他仪器、油中溶解气体分析与诊断。

本书可供广大色谱分析工作者使用,也可供电力系统、充油电气设备制造厂家和一些工矿企业的相关从事变压器工作的技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

变压器油气相色谱分析实用技术/李孟超,王允平,张洪波主编. —北京:中国电力出版社,2010.9

ISBN 978 - 7 - 5123 - 0823 - 7

I. ①变… II. ①李…②王…③张… III. ①变压器油-色谱法-化学分析②变压器故障-故障诊断 IV. ①TE626.3②TM407

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 169321 号

中国电力出版社出版、发行

(北京三里河路 6 号 100044 [http: //www. cepp. com. cn](http://www.cepp.com.cn))

北京丰源印刷厂印刷

各地新华书店经售

*

2010 年 11 月第一版 2010 年 11 月北京第一次印刷

787 毫米×1092 毫米 16 开本 11 印张 303 千字

印数 0001—3000 册 定价 25.00 元

敬 告 读 者

本书封面贴有防伪标签,加热后中心图案消失

本书如有印装质量问题,我社发行部负责退换

版 权 专 有 翻 印 必 究

《变压器油气相色谱分析实用技术》

编 委 会

主 编 李孟超 王允平 张洪波

编 委 (排名不分先后)

沈 辉 张 凯 王允志 杨依军

马保军 丁卫华 赵宝玉 苏 涛

王兴友 梁方建 蔡卫锋 孙建国

刘 勋 吴国华 张回力

前言

为确保充油电气设备的安全运行,对它们性能的监测,国家标准规定了检测方法,综合比较这些方法,气相色谱法检测油中溶解气体最为有效。变压器油色谱分析技术经过多年实践,取得很大发展。气相色谱法具有高灵敏度、分析速度快、样品用量小、定量分析准确和设备不需停电等优点,因此,利用气相色谱法分析变压器油中溶解气体,检测充油电气设备潜伏性故障,已成为变压器等充油电气设备绝缘监督的一个重要手段,并且对实现设备的状态检修发挥重要作用,在实践中已充分显示了这项检测技术的巨大安全经济效益。

由于气相色谱法的重要意义,国际电工委员会专门制定了油中溶解气体分析导则 IEC 567 和 IEC 599,我国也制定了 GB/T 17623—1998《绝缘油中溶解气体组分含量的气相色谱测定法》和 GB/T 7252—2001《变压器油中溶解气体分析和判断导则》等相关标准,对变压器油色谱分析和故障诊断技术工作起到规范和指导作用。

目前,电力系统、充油电气设备制造厂家和一些工矿企业都开展了变压器油的色谱分析。本书理论清晰、由浅入深、通俗易懂、实用性强,既可作为教材在培训教学中使用,又可作为广大气相色谱工作者有益的实用读物。

本书共分两部分,共计九章,主要介绍了气相色谱分析实用技术,第一章介绍了气相色谱法,由王允平编写;第二章对气源系统进行了阐述,由李孟超、蔡卫锋编写;第三章介绍了色谱仪系统,由王允志、杨依军编写;第四章介绍了绝缘油色谱分析内容,由张凯、吴国华编写;第五章是绝缘油色谱分析脱气系统有关知识,由沈辉、马保军编写;第六章主要介绍了定性和定量分析,由丁卫华、梁方建编写;第七章主要介绍了系统常见故障及排查方法,由张洪波、苏涛编写;第八章对色谱分析新技术的虚拟色谱、便携色谱和色谱在线的工作原理、技术动态进行了介绍,由赵宝玉、王兴友编写;第九章对油中溶解气体的产气机理及充油电气设备的分析和诊断进行了介绍,由张回力、孙建国、刘勋编写。

本书讲解了气相色谱法的基础知识,对气源、色谱仪和脱气系统的工作原理、结构、操作与实际应用及注意事项做了全面系统的介绍,对绝缘油色谱分析的原理和故障诊断技术进行了重点讲解,从增加操作人员动手能力的方面考虑,详细讲述了仪器的安装、维护和故障排查知识。

鉴于编写时间的仓促,难免在书中出现遗漏或错误,对于本书中不妥之处,敬请读者谅解并指正。

在本书的编写过程中,参考了大量相关的书籍和资料,并得到了各界色谱工作者和有关专家及河南省中分仪器有限公司的大力支持,在此表示衷心的感谢。

编 者

目 录

前言

第一章 气相色谱法	1
第二章 气源系统	5
第一节 气源	5
第二节 气体的净化	10
第三章 色谱仪系统	12
第一节 色谱仪系统基本组成	12
第二节 气体的压力与流速控制	13
第三节 压力、流速的指示与测量	16
第四节 气路中有关的其他问题	19
第五节 进样系统	20
第六节 色谱柱和转化炉	21
第七节 电路系统	25
第八节 检测器	27
第四章 绝缘油色谱分析	36
第一节 绝缘油中溶解气体色谱分析	36
第二节 绝缘油中含气量色谱分析	39
第三节 色谱分析系统的安装	41
第四节 色谱分析系统的操作与维护	43
第五节 绝缘油专用气相色谱仪	47
第五章 绝缘油色谱分析脱气系统	58
第一节 脱气方法	58
第二节 从充油电气设备中取油样	60
第三节 1081 自动脱气振荡仪	61
第六章 定性和定量分析	63
第一节 气相色谱定性和定量分析	63
第二节 色谱工作站	68
第七章 系统常见故障及排查方法	73
第一节 故障分析与排查方法概述	73
第二节 色谱仪常见故障的排查	75
第三节 附属设备常见故障的排查	86
第四节 常见故障排查表	88
第八章 检测油中溶解气体的其他仪器	95

第一节 便携式色谱分析仪器	95
第二节 虚拟式色谱仪	97
第三节 在线式色谱检测仪器	99
第九章 油中溶解气体分析与诊断	103
第一节 油中溶解气体分析的原理	103
第二节 充油电气设备故障的诊断	111
附录 I GB/T 7252—2001 变压器油中溶解气体分析和判断导则	124
附录 II GB/T 17623—1998 绝缘油中溶解气体组分含量的气相色谱测定法	150
附录 III DL/T 703—1999 绝缘油中含气量的气相色谱测定法	165
参考文献	170

气相色谱法

一、气相色谱法发展简史和应用

气相色谱法是 1952 年英国生物化学家诺贝尔奖金获得者马丁 (Martin, A. J. P) 等人创立的。早在 1949 年当马丁等人研究液—液分配色谱时, 就曾提出过气—液色谱的设想, 但并未能引起人们的重视。他们经过三年的时间, 于 1952 年研究成功了崭新的气—液色谱法, 用以分析脂肪酸、脂肪胺等混合物, 并对气—液色谱的理论和实践方法作了精辟的论述。1954 年瑞依 (Ray, N. N) 把热导检测器用于气相色谱仪, 并对仪器作了重大改进从而扩大了气相色谱法的应用范围。1958 年荷兰学者范第姆特 (Van Deemter, J. J.) 等人, 总结了前人的研究成果, 提出了气相色谱的速率理论, 为气相色谱法奠定了理论基础。同年, 英国工程师戈雷 (Golay, M.) 发明了一种性能极高的毛细管色谱柱。随后几年澳大利亚学者墨克威廉 (Mewilian, I. G.) 发明了氢火焰离子化检测器, 美国学者戈登斯 (Giddings, J. C.) 提出了程序升温技术, 英国学者劳夫劳克 (Lovelock, J. E.) 发明了电子捕获检测器等, 从而把气相色谱法大大向前推进。20 世纪 60 年代后色谱法以异乎寻常的速度迅速发展, 并扩大其使用范围, 超出分析化学的领域, 成为物理化学研究中的重要手段, 例如测物化常数, 测催化剂的比表面等。在石油化工、石油、冶金、煤炭等行业内, 色谱仪已是不可缺少的分析工具。在医药卫生界, 用色谱法分析药品质量、中草药成分、人体内药物剂量跟踪、妊娠鉴别等; 在食品工业中, 用以鉴别原料, 如肉、蛋、禽、鱼等是否有污染物, 蔬菜、水果、粮食内的有机农药残留量; 在地质、地震研究也采用色谱仪。而且在宇宙飞船上也配有微型色谱仪分析月球、火星的气体成分。20 世纪 70 年代的微处理机在气相色谱仪上的推广应用更具有划时代的意义, 进入 20 世纪 80 年代, 随着微电子技术的发展, 出现了所谓“智能化”的气相色谱仪。

随着气相色谱仪的发展, 日本等国开始将气相色谱仪应用于分析绝缘油中溶解气体。我国科技工作者早在 20 世纪 60 年代中期开始对变压器油中溶解气体分析进行研究, 并取得了一定的成绩。20 世纪 70 年代初, 结合气相色谱仪的特点, 开始将气相色谱法应用于变压器潜伏性故障检测中, 实践表明, 通过该方法分析油中溶解气体对保证电力系统安全可靠运行有一定的作用。而且分析方法简单、速度快。因此, 多年来, 该方法应用广泛, 已积累了许多实践经验, 特别是在改进取样、脱气和分析技术的同时, 在诊断方法方面也取得了很大的进展。目前利用气相色谱法检测油中溶解气体判断设备内部故障和监视设备的运行, 已成为充油电气设备安全运行不可缺少的手段, 保证了变压器及系统的安全经济运行。

二、色谱法简介

色谱是一种分离技术, 当这种分离技术应用于分析化学领域中, 就是色谱分析。它的分离原理是使混合物中各组分在两相间进行分配, 其中一相是不动的, 叫做固定相; 另一相则是推动混合物流过此固定相的流体, 叫做流动相。当流动相中所含有的混合物经过固定相时, 就会与固定相发生

相互作用。由于各组分在性质与结构上的不同，相互作用的大小强弱也有差异。因此在同一推动力作用下不同组分在固定相中的滞留时间有长有短，从而按先后不同的次序从固定相中流出。这种借在两相分配原理而使混合物中各组分获得分离的技术，称为色谱分离技术或色谱法。

作为色谱流动相的有气体和液体。当用液体作流动相时，称为液相色谱；当用气体作流动相时，称为气相色谱。对色谱固定相而言，也有两种状态：即固体吸附剂和和在固体担体上载有液体的固定相。综合这两相的状态，可把色谱进一步分为四类，即气—固色谱法、气—液色谱法、液—液色谱法和液—固色谱法。如果按固定相所用的固定床型的不同，又可分为柱色谱、纸色谱和薄层色谱三类。另外还可以按色谱谱带展开的方式分为冲洗（色谱）法、顶替法和迎头法三种，其中冲洗法是色谱中最常用的一种。

三、气相色谱法及其分类

气相色谱法是色谱法的一种，它是以气体为流动相（载气），采用冲洗法的柱色谱分离技术。已如前述，气相色谱法按固定相状态，可分为气—固色谱法和气—液色谱法。但从分离过程的物理化学原理而言，气—固色谱是利用吸附剂表面对不同组分的物理吸附性能的差别而达到分离的目的，因此，它是吸附色谱的一种，而气—液色谱则是利用不同组分在给定的两相中有不同的分配系数而使之分离的，因此它属于分配色谱的一种。气相色谱法如按色谱柱的不同，可分为填充柱色谱和毛细管柱色谱。为了将气—液色谱法和气—固色谱法的优点结合起来，采用在吸附剂表面涂上少量固定液以改善固定相的分离能力，此时，可称之为气—液—固色谱法。

随着气相色谱技术的进展，由变更操作条件而发展起来的气相色谱法又有许多新分支。例如由柱温、压力与流速等的变化而开发的有高温色谱、低温色谱、程序升温色谱、高压色谱、低压色谱和程序流速色谱等方法；又如对样品前处理方法的不同而发展起来的有顶空色谱法（又称液上气体色谱法）、衍生色谱法、裂解色谱法等。

四、气相色谱法的特点

气相色谱法是一种先分离后检测的分析方法，因此对其他分析方法无法分析的极其复杂的多组分样品，可同时获得每一组分的定性定量结果。这是因为以气体作流动相时，组分在气相中传质速度快与固定相相互作用的次数多，另外，目前可供选择的固定液种类繁多，不下千种，检测手段齐全、灵敏度高、选择性好，可供选择的商品检测器有十种以上，每一种检测器可以适于检测不同种类的化合物。概括起来，气相色谱法具有高效能、高选择性、高灵敏度、分析速度快、样品用量小、定性重复性好、定量精度高、设备简单、易实现自动化及应用范围广等优点。

正是基于气相色谱仪上述诸多优点，利用气相色谱法分析绝缘油中溶解气体，检测充油电气设备潜伏性故障，已成为变压器等充油电气设备绝缘监督的一个重要手段。实践证明，这项检测技术的开发和应用，使变压器等充油电气设备内部故障的检测技术取得了新的突破，特别是这一检测技术可以在设备不停电时进行，而且不受外界电的因素影响，因此可以定期地在设备运行中对其内部状况进行诊断，确保设备的安全可靠运行，并且有利于实现将设备的定期维修方式改革成内部状态预知维修的方式。在实践中已充分显示了这项检测技术的重大经济效益。变压器油色谱分析方法在后面的章节中将详细介绍。

五、气相色谱分析流程与分离原理

气相色谱法的一般分析流程如图 1-1 所示。

（1）色谱分析流程：来自高压气钢瓶的载气首先进入气路控制系统，把载气调节和稳定到所需流量与压力后，流入进样装置把样品带入色谱柱，分离后的各个组分依次进入检测器，经检测后放空。检测器所检测到的电信号，送至记录仪或色谱数据工作站描绘出各组分的色谱峰。

（2）色谱分离原理：色谱分离过程可以用如图 1-2 所示的 A、B 二组分混合物的分离过程来进

一步说明。

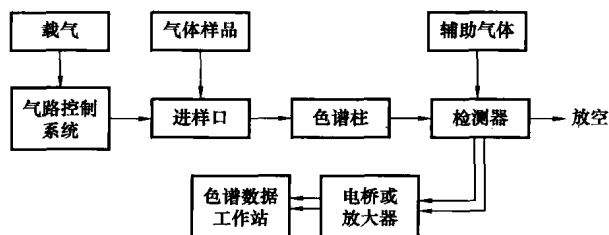


图 1-1 气相色谱流程方框图

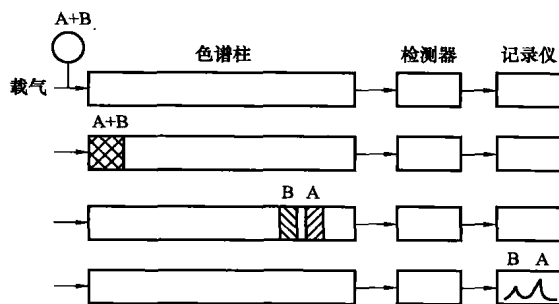


图 1-2 混合物样品在色谱柱中的分离情况

如前所述，气相色谱法的分离原理就是色谱法的两相分配原理。具体说，它是利用样品中各组分在流动相和固定相中吸附力或溶解度不同，也就是说分配系数不同。当两相作相对运动时，样品各组分在两相间进行反复多次的分配：不同分配系数的组分在色谱柱中的运动速度就不同，滞留时间也就不一样。分配系数小的组分会较快地流出色谱柱；分配系数越大的组分就越易滞留在固定相内，流过色谱柱的速度较慢。这样，当流经一定的柱长后，样品中各组分得到了分离。当分离后的各个组分流出色谱柱而进入检测器时，记录仪就记录出各个组分的色谱峰。

由于色谱柱中存在着分子扩散和传质阻力等原因，使得所记录的色谱峰并不是以一条矩形的谱带出现，而是一条接近高斯分布曲线的色谱峰。

六、气相色谱基本理论

为了研究高度复杂的色谱过程，解释色谱分离过程中的各种柱现象和描绘色谱流出曲线的形状以及评价色谱柱有关参数，色谱学上提出了几种基本理论，其中塔板理论和速率理论具有实用价值。根据这些理论能得出色谱流出曲线的数学表达式（即高斯方程），选出适宜的气相色谱分离条件和计算出给定柱子的理论塔板数等。

(1) 塔板理论。塔板理论中把色谱柱比拟为分馏塔，在每个塔片高度间隔内，样品混合物在气液两相达到平衡，最后挥发度大的组分与挥发度小的组分彼此分离，挥发度大的最先由塔顶（即柱后）流出。尽管这个概念并不完全符合色谱柱内的分离过程，但这个比喻形象简明，说明问题。一般可用这个理论来评价色谱柱的效能指标，即塔片数与塔片高度。

(2) 速率理论。在色谱实际过程中，由于有气体的流动、气体的扩散，样品分子在气液两相之间的分配平衡不是瞬间完成等非理想状态的存在，塔板理论并不能完全解释色谱柱的柱现象与柱效能。因而，根据色谱过程中的动力学与传质原理，提出了速率概论（即范第姆特方程）。这一理论指出：影响柱效率的因素主要是样品组分分子在柱内运动过程中的涡流扩散与纵向扩散，以及组分分子在两相间的传质阻力。这一理论与塔板理论既有一定差别，又可互为补充。可运用这一理论来选择气相色谱分析条件。

七、气相色谱法的技术术语

为方便理解色谱法的技术术语，现以图 1-3 所示为例进行讲述。

(1) 色谱图：被分析样品从进样开始经

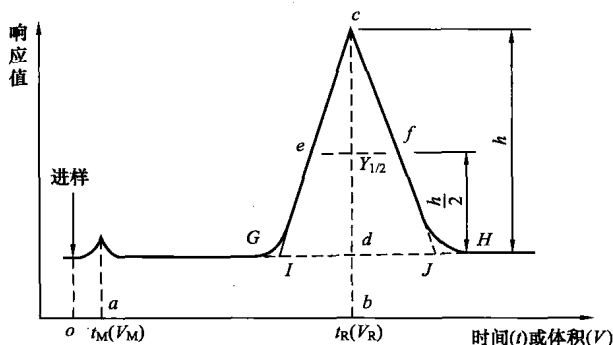


图 1-3 气相色谱流出曲线

色谱分离到组分全部流过检测器后，在此期间所记录的信号随时间而分布的图像称为色谱图。

(2) 色谱流出曲线：以组分的响应值作为纵坐标，以流出时间（或相应流出物的体积）作为横坐标，所给出的曲线称为色谱流出曲线。

(3) 色谱峰：当载气带有试样通过检测器时，检测器的输出信号就随试样多少而改变。这时所得到的信号—时间曲线称为色谱峰，如 $GecfH$ 曲线。

(4) 保留时间：如横坐标以时间 (t) 表示，从进样开始到分离后的某组分浓度出现极大值（即图 1-3 中的 ob 段）所需的时间，称为保留时间 (t_R)。 ab 段称为调整保留时间，以 t'_R 表示， $t'_R = t_R - t_M$ 。其中， t_M 称为死时间，即从进样到惰性组分流出色谱柱浓度极大点的时间，如图 1-3 中 oa 所示。

(5) 保留体积：如果横坐标以体积 (V) 表示，则色谱峰最高处所对应的体积即 ob 段称为保留体积（以 V_R 表示），相应的 oa 段称为死体积 (V_M)， ab 段则称为调整保留体积 V'_R ， $V'_R = V_R - V_M$ 。

保留体积与保留时间两者之间有以下关系

$$V_R = \bar{F}_C t_R$$

同样

$$V_M = \bar{F}_C t_M$$

式中 $\bar{F}_C$ ——色谱柱内载气的平均流速，mL/min。

在一定实验条件下，保留体积或保留时间为某一组分的特性。

(6) 基线：当通过检测器的气流成分没有发生变化，或成分的变化不能被检测器检测出来时所得到的信号—时间曲线称为基线。

(7) 峰底：在峰下面的基线延伸部分称峰底，如图 1-3 中的 GH 横线。

(8) 峰高：峰最高点至峰底的垂直距离，如 cd 的长度，用 h 表示。

(9) 峰宽 (Y)：在峰两侧拐点，所做切线与峰底交于 I 、 J 两点， IJ 两点间距离为峰宽 Y 。在色谱谱图（见图 1-3）上 Y 相当于 $0.134h$ 处的峰宽度。

(10) 半峰宽：即取峰高 h 的中点，再从中点作基线的平行线与峰交于 e 、 f 两点， ef 的距离即为半峰宽常用 $Y_{1/2}$ 表示。

(11) 峰面积 (A)： $GecfH$ 与基线 GH 所构成的面积（见图 1-3）。

在一定的试验条件下，色谱流出曲线是色谱分析的主要依据。其中，色谱峰的位置（即保留时间或保留体积）决定物质组分的性质，是色谱定性的依据；色谱峰的高度或面积是组分浓度或含量的量度，是色谱定量的依据。另外，还可以利用色谱峰的位置及其宽度，对色谱柱的分离能力进行评价。

第二章

气源系统

第一节 气源

一、气源的选择

气源是气相色谱仪载气和辅助气的来源，它通常由气体发生器、空气泵、高压气体钢瓶以及减压阀（氧表）等组成。气相色谱仪对载气和辅助气的主要要求如下：

- (1) 惰性（不与样品或固定相发生化学反应），无腐蚀性，在 200~400℃ 内不分解。
- (2) 气体的扩散性小，以提高色谱柱效率。
- (3) 易得到，并且易纯化。
- (4) 能满足检测器要求。

根据以上要求，常用的载气有氮气、氢气、氦气、氩气等，常用的辅助气体有空气和氢气，在使用时具体采用何种气体，后面将作详细介绍。

二、载气（辅助气）选择的一般原则

1. 满足色谱分析对色谱柱效率和分析周期的要求

从色谱柱效率考虑，要求载气的扩散系数小，为得到好的峰形，常用氮气做载气，而要减小分析周期则可用氦气或氢气。

2. 依据样品的性质选择

例如分析氢的同位素，就不能用氢气做载气；在用热导检测器时，为了提高灵敏度还要考虑选取与样品热导率差值较大的气体做载气，例如在分析氢气时常选用与氢气热导系数相差较大的氮气和氩气。

3. 根据检测器的要求选择

不同种类的检测器，对载气的选用种类是不同的，例如：

(1) 热导检测器（Thermal Conductivity Detector, TCD）。为了提高检测灵敏度常用热导系数大的氦气、氢气做载气，而较少使用氮气、氩气。从安全上讲，氦气比氢气好，但我国氦气资源较少，价格较贵，故不得不用氢气。当分析含有氢气的样品时，就得使用氮气和氩气做载气。

(2) 氢焰检测器（Flame Ionization Detector, FID）。用氮气做载气，安全经济灵敏度高，另外也可用氩气、氦气做载气，对于 FID，操作时要有火焰，所以还需用辅助气即燃烧气（氢气）和助燃气（空气或氧气）。用氧气作助燃气能提高灵敏度，但操作比较麻烦，也较危险，一般比较少用。在特殊情况下，也有用氧气和氮气混合来代替空气作助燃气的。

三、钢瓶

气相色谱仪常用的气体如氢气（H₂）、氦气（He）、氮气（N₂）、氩气（Ar）、氧气（O₂）、甲烷

(CH₄)、空气等都可以储存在高压气钢瓶中运输、使用。钢瓶按储存的气体最高压力可分为 15、20、30MPa 三种，经常用的是 15MPa 压力，其容量有 4、10、20、33、40、50L 等，做载气（或辅助气）以 40L 应用最多。

使用高压气体钢瓶的优点是种类齐全，压力稳定，纯度较高，安装容易，更换方便。缺点是运输、保存、使用必须建立一套安全措施，以防止发生事故，另外，高纯气价格较贵。

1. 钢瓶气正常情况可使用的时间估算方法

先将钢瓶高压换算成常压，然后用换算后的总体积除以每天所用的体积即为使用的天数。如设钢瓶容量是 40L，压力为 15MPa，流量为 50mL/min，一天工作 8h，则一瓶气使用的天数（ m ）为

$$m = \frac{40 \times 1000 \times 150}{8 \times 60 \times 50} = 250 \text{ (天)}$$

从以上计算可以看出：只要不漏气，一瓶气可以使用几个月，因此，在使用钢瓶作气源时，一定要严防漏气。漏气不但浪费了气体，若 H₂ 漏气还会造成事故。

2. 钢瓶使用注意事项

(1) 气体钢瓶应尽量做到专用。使用单位需要将气体钢瓶改装其他气体时，必须取得充气单位的同意。

(2) 禁止敲打、碰撞，不得用电磁起重机搬运。

(3) 瓶阀冻结时，不得用火烤。

(4) 气体钢瓶不得靠近热源。可燃、助燃性气体，气体钢瓶与明火的距离一般不得小于 10m，与热源距离应大于 1m。

(5) 夏季要防止日光曝晒。

(6) 氧气钢瓶的瓶身和瓶嘴严禁沾油。

(7) 钢瓶内气体不得用尽，必须至少留有大于 1MPa 的剩余压力，并拧好瓶帽存放（高纯气钢瓶在压力低于 1MPa 时，输出气体中杂质将明显增加）。

(8) 气体钢瓶的漆色必须经常保持它完好，且不得任意涂改。气体钢瓶的日常漆色工作，由充气单位或专业检验单位负责进行，常用的气体钢瓶颜色见表 2-1。

表 2-1 气体钢瓶颜色对应表

序号	充装气体名称	化学式	瓶色	字样	字色	色环
1	氢气	H ₂	淡绿	氢	大红	P=20, 淡黄色单环; P=30, 淡黄色双环
2	氧气	O ₂	淡(酞)兰	氧	黑	P=20, 白色单环; P=30, 白色双环
3	氮气	N ₂	黑	氮	淡黄	
4	空气		黑	空气	白	
5	二氧化碳	CO ₂	铝白	液化 二氧化碳	黑	P=20, 黑色单环
6	氩气	Ar	银灰	氩	深绿	P=20, 白色单环; P=30, 白色双环
7	氦气	He	银灰	氦	深绿	

(9) 装减压阀时，应先开总气阀一两次，以吹掉气体钢瓶口上的潮气与泥土。注意每次放气的时间仅 1~2s 即可。

(10) 瓶顶部开关阀逆时针打开。一般旋开 1~2 圈即可，若漏气可多旋开几圈，如仍漏气应送专门维修单位处理。

(11) 装减压阀螺纹，一般氢气和危险性气体的气体钢瓶为左螺纹即逆时针拧紧。其他右旋螺



纹的瓶嘴，统一使用圆柱管螺纹。

(12) 没有铅封的减压阀禁止使用。发现漏气、失灵、失控应立即送修。

(13) 试开气体钢瓶时，气体钢瓶的出口不能对人，操作者也应站在气体钢瓶出口的侧面。使用气体钢瓶中的气体时，必须通过减压阀，严禁直接取用。使用减压阀时为右旋开启，与钢瓶总阀开启方向相反。

(14) 不用气时，先关钢瓶总阀，在放掉低压气体后，再把减压阀旋柄开关闭，防止减压阀中的弹簧长时间压缩失灵。

(15) 可燃气体不得直接从减压阀输出口点火，中间应装灭火器，以防回火爆炸。

(16) 每种减压阀只能用于一种气体，不得混用。

3. 使用氢气钢瓶时的注意事项

(1) 使用氢气的房间必须有通风设备。

(2) 当停止用气后，检查一下各种气体阀门是否都关严方可离开岗位。

(3) 非操作人员，禁止动用氢气阀门。

(4) 如发现起火，应立即关闭阀门，不得惊慌逃避。

4. 减压阀

减压阀的作用是把钢瓶流出的高压气体降低到所需的压力，并且当钢瓶内气体压力和减压后气体流量发生变化时，能使减压后流出气体的压力基本保持不变。一般减压阀将高压气钢瓶里的高压降到 0.1~1MPa 的低压。

减压阀的性能指标如下：

(1) 进气最高工作压力 15MPa，最低工作压力应大于低压输出工作压力的 2 倍。

(2) 输出工作压力范围（常用）0.1~1MPa。

(3) 最大输出气体流量 $>40\text{m}^3/\text{h}$ 。

(4) 当输入压力和输出流量在允许范围内波动时，输出压力波动不大于最高输出压力的 15%。

(5) 输入（出）指示压力表精度为 2.5 级。

选用减压阀时注意事项如下：

(1) 选用双级比单级减压阀输出压力更稳定。

(2) 膜片常用材料有不锈钢和橡胶两种，前者更适合气相色谱仪使用。金属膜片减压阀不会污染高纯气源，稳定性好，寿命长。

(3) 一般气体和可燃气体（ H_2 ）的减压阀结构完全相同，仅螺纹连接旋向不同。

(4) 输出压力一般在 0.1~1MPa 之间就够了，输出压力范围越大稳压精度越差。

(5) 输出流量在气相色谱仪上要求最大的（空气）一般为 60L/min，因此选用时优先采用允许流量较小者。

减压阀常见故障及排除方法见表 2-2。

表 2-2 减压阀常见故障及排除方法

常见故障	可能原因和部位	排除方法
漏气	(1) 各连接处漏气，螺纹松动，或垫圈损坏。 (2) 安全阀漏气，弹簧调节不合适，或密封垫损坏。 (3) 上盖没有上紧，或膜片损坏。 (4) 压力表漏气	(1) 拧紧或更换密封垫。 (2) 重新调整弹簧或更换密封垫。 (3) 拧紧上盖，或更换膜片。 (4) 更换
低压阀关不死	(1) 阀门座有污物。 (2) 阀门座损坏	(1) 清洗。 (2) 更换

常见故障	可能原因和部位	排除方法
低压输出失控 (调节螺杆全部松开, 低压指示不断自动升高)	(1) 阀门座和密封垫上有污染。 (2) 阀门座和密封垫有毛刺和损伤。 (3) 密封小弹簧失去弹性。 (4) 弹簧位置不正或歪扭	(1) 拆开阀门清洗。 (2) 修平或更换。 (3) 更换小弹簧。 (4) 更换
高压有指示而低压没有指示或动作不灵敏	调节螺杆已旋到最低仍没有工作压力, 大弹簧损坏或调节螺杆弯曲	更换大弹簧和修理调节螺杆
高压与低压指示同时下降	钢瓶阀没有完全打开	重新开启钢瓶阀
压力表指示不回零或指针不动	压力表内传动失灵	修理或更换

四、气体发生器

由于气体发生器安装方便、操作简单、使用安全, 一次安装无需频繁更换, 对安装和放置地点以及环境没有苛刻要求等优点, 纯度也能满足分析要求, 因此已得到了广泛的应用, 但是在出现故障后会影晌试验, 应有备用气源。

1. 氢气发生器

(1) 原理。氢气发生器的原理是利用电解水来产生氢气。它主要由电解池、开关电源、液路、压力控制、净化、流量显示等部分组成, 电解池采用先进的膜渗透技术, 采用液位差循环自流式, 在电场作用下电解池阴极产生氢气, 进入净化系统后输出, 当氢气压力上升到设定值时, 压力控制系统将根据色谱仪的氢气使用量自动地调整到稳定状态, 此时氢气的发生量和输出量相等, 一般氢气发生器电解池部分以镍为电极, 在电场作用下电解池的阳极产生氧气、阴极产生氢气。氢气发生器原理图如图 2-1 所示。

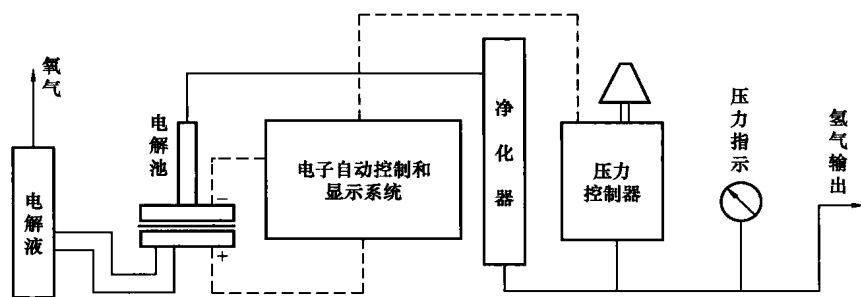


图 2-1 氢气发生器原理图

(2) 使用方法: 在初次使用气体发生器时需配制电解液, 方法是将 120g KOH (氢氧化钾) 加入 500mL 蒸馏水中溶解, 待溶解液冷却后, 注入气体发生器储液罐内, 然后再补充蒸馏水至 1.2L 左右, 在以后的使用中发生器只消耗蒸馏水, 所以使用中要注意观察液面, 当下降快到下限时要及时添加蒸馏水。

(3) 注意事项。

1) 要放置在粉尘较小的地方并且电解液要定期更换 (一般是半年) 以免杂质堵塞电解池中的分离膜。

2) 仪器流量显示窗上的氢气流量值是由电解电流转换而来的, 故显示值可能会有轻微的变化,

这是正常的（由于氢气是经过储气罐、净化管的缓冲才输出的，所以其流量是稳定的）。

3) 氢气发生器中的净化剂要定期更换（特别是变色硅胶容易受潮），更换时应关闭仪器电源，待压力指示为零后，将侧面板上的硅胶筒按顺时针方向旋下，再旋下硅胶筒的端盖，倒出硅胶进行老化，安装时按逆时针方向旋紧，并确保密封。在更换之后要进行检漏。

4) 发生器在使用过程中，要勤于观察液位，及时补充蒸馏水，并保证液位不高于上限，不低于下限。

5) 气体发生器在正常工作时，电解池的电解电压一般在 DC 1.6~3V 之间。

2. 氮气发生器

(1) 原理。氮气发生器是采用贵金属催化物经电解分离池催化脱氧，除去空气中的氧气取得氮气。氮气发生器如图 2-2 所示。

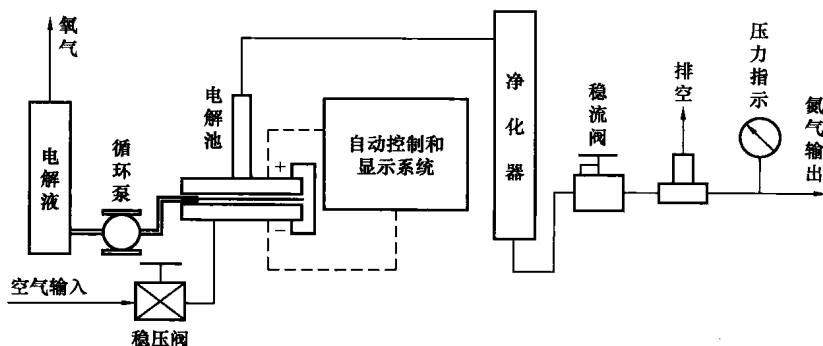


图 2-2 氮气发生器原理图

氮气发生器由电解池、电解液、自动控制系统、净化器、压力指示等部分组成，采用物理吸附法和电化学分离法相结合的方式，直接从空气中分离出高纯氮气。仪器的心脏部分“电解分离池”为双液面、双阴极电解槽，由三片不锈钢板精加工而成，产气量大、散热性能好，催化层采用了贵金属催化物，使氮气纯度大幅度提高。电解液采用“强制循环式”，由循环泵带动电解液在液路中循环，提高了电解效率。流量显示部分采用数字方式，更醒目、直观。

(2) 使用方法。和氢气发生器一样，氮气发生器使用时也需要配制电解液，将 120g KOH 加入 500mL 蒸馏水中溶解，待溶解液冷却后，注入气体发生器储液罐内，再加蒸馏水至 1.2L 左右。使用时在空气入口通入 0.45MPa 空气，打开电源，10min 之前通过内部三通电磁阀将产生的氮气排空，10min 之后纯净的氮气进入色谱气路系统，发生器前面的压力表在达到设定值（一般为 0.4MPa）后流量数字会逐渐下降到外部使用流量值。

(3) 注意事项。

- 1) 要放置在粉尘较小的地方并且电解液要定期更换以免杂质堵塞电解池中的分离膜。
- 2) 仪器具有保护装置，故输入空气的压力低于设定值（一般 0.4MPa）时，仪器不能启动。
- 3) 该仪器由于设定自动排空 10min，所以，每次开机 10min 后“氮气输出”口才有氮气输出。
- 4) 仪器产氮气时不消耗 KOH 和蒸馏水，平时用户可根据需要补充因蒸发而损失的水分，并保证液位不高于上限，不低于下限（建议半年左右更换电解液一次，也可根据实际情况重新配制新液）。气体发生器中的净化剂要定期更换（特别是变色硅胶容易受潮），在更换之后要进行检漏。
- 5) 气体发生器在正常工作时，电解池的电解电压一般在 DC 1.42~1.5V 之间。

3. 空气发生器

(1) 原理。空气发生器多采用空气压缩机制成，它一般有二次过压保护装置和过温自控装置，

当气体压力超过设定值或空气压缩机壳温升达到 80°C 时，自控系统会自动关闭电源，保证系统安全可靠；气路系统采用双级稳压提高了气源的稳定性。另外，仪器还设有自动排水阀，可减少罐内积水。空气发生器原理图如图 2-3 所示。

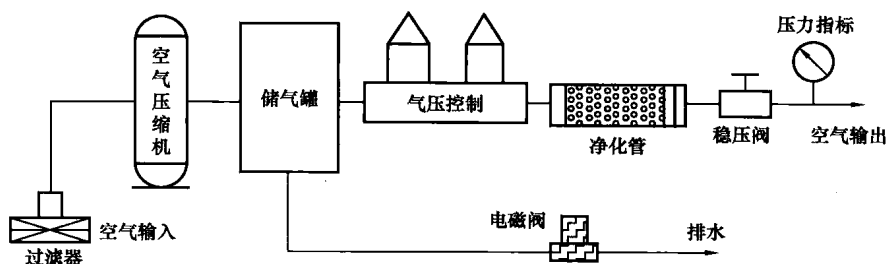


图 2-3 空气发生器原理图

(2) 注意事项。

- 1) 要放置在粉尘较小的地方。
- 2) 空气发生器中的净化剂要定期更换（特别是变色硅胶容易受潮），在更换之后要进行检漏。
- 3) 变色硅胶和活性炭在没有压力的情况下要更换，更换方法：关闭仪器电源，待压力表指针降低为零后，再将仪器侧面净化顺时针旋下，最后取出净化管内的变色硅胶和活性炭分别进行老化或更换。
- 4) 为避免储气罐内积水过多，影响空气纯净度，用户应每周打开仪器前面板上的排水开关数十秒，仪器将自动排水。
- 5) 工作过程中如果指示灯为绿色而空气压缩机不启动，热保护继电器启动，说明空气压缩机温度过高，待冷却后可自动恢复正常。

第二节 气体的净化

气体净化的目的主要是除去 H_2O 、 O_2 、有害的有机物、灰尘和机械杂质等。对气体的纯度要求主要取决于分析对象、色谱柱的填充物、检测器以及仪器的稳定性和寿命等的需要。一般来说，对载气的纯度要求是微量分析比常规分析高，毛细管柱比填充柱高，程序升温比恒温操作高，浓度型比质量型检测器高。通常用于气相色谱中的各种气体纯度最好在 99.99% 以上。当然这也不是绝对的，对于某些高选择性检测器，就允许那些非敏感的干扰物质的浓度大些。

一、气体不纯的不良影响

气体中的杂质，对气相色谱操作的干扰是多方面的，是一个比较复杂的问题，因此在决定对所有气体进行净化之前，要根据具体情况分析后再采取适当净化措施。对气体纯度要求过高，有时不但不需要，反而使气路系统过于复杂，更容易出现漏气或其他问题。对检测器的影响如下：

- (1) TCD。信噪比减小，无法调零，线性变窄，校正因子不能使用。氧气含量大，使元件在高温时加速老化，减少寿命，使不平衡输出增加，稳定性变坏。
- (2) FID。 CH_4 等有机杂质会使基流激增，基线无法调零；基线噪声随杂质的浓度大幅度变化，信噪比下降，影响微量分析。

二、气体的净化方法

净化气体的方法主要有以下几种：

- (1) 除去有机杂质。主要用活性炭吸附，某些化合物也可以用分子筛。