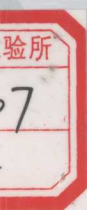
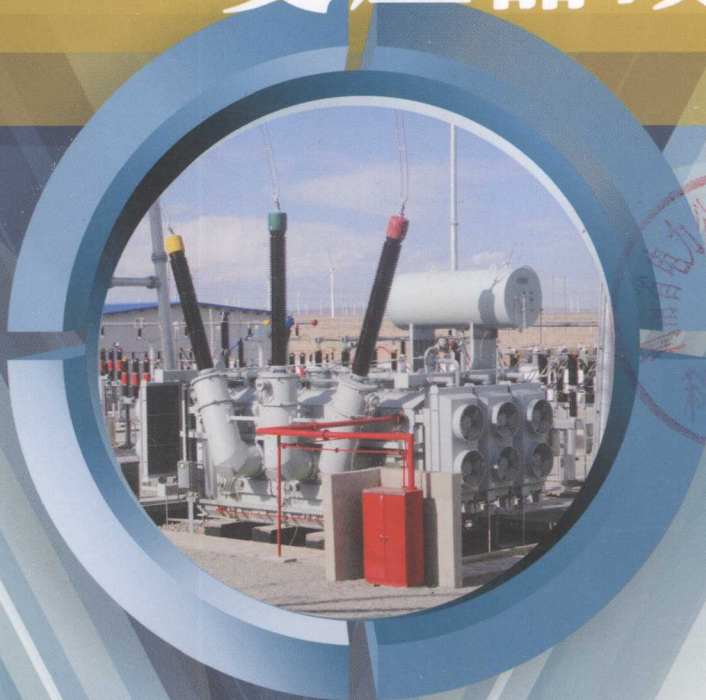


YOUZHONGRONGJIEQITI FENXI JI
BIANYAQI GUZHANG ZHENDUAN

孟玉婵 李荫才 贾瑞君 张仲旗

油中溶解气体分析及 变压器故障诊断



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

TM407

492

YOUZHONGRONGJIEQITI FENXI JI
BIANYAQI GUZHANG ZHENDUAN

孟玉婵 李荫才 贾瑞君 张仲旗

油中溶解气体分析及 变压器故障诊断



试研院B0014619



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

— 内容提要 —

本书以电力用油气相色谱分析检测技术和变压器故障诊断为主要内容,详细介绍了气相色谱分析技术基础,重点介绍了油中溶解气体的脱出和分析,以及利用分析结果诊断充油电力设备潜伏性故障的方法,同时介绍了气相色谱在线监测技术在变压器油中的应用。附录 A 给出了气相色谱法在电气设备用介质检测中的其他应用,以满足电力设备安全监测工作人员的需要。

本书可供发电厂、电网企业从事油中溶解气体分析研究人员和大专院校电厂化学专业师生学习参考,也可作为电力行业色谱分析人员培训教材使用。

图书在版编目(CIP)数据

油中溶解气体分析及变压器故障诊断/孟玉婵等编. —北京:中国电力出版社, 2012. 4

ISBN 978-7-5123-2933-1

I. ①油… II. ①孟… III. ①变压器油-溶解气体-气相色谱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(2012)第 073560 号

中国电力出版社出版、发行

(北京市东城区北京站西街 19 号 100005 <http://www.cepp.sgcc.com.cn>)

汇鑫印务有限公司印刷

各地新华书店经售

*

2012 年 10 月第一版 2012 年 10 月北京第一次印刷

787 毫米×1092 毫米 16 开本 11 印张 259 千字

印数 0001—3000 册 定价 30.00 元

敬告读者

本书封底贴有防伪标签,刮开涂层可查询真伪
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

前言

气相色谱法,因其具有的高效、灵敏、快速和易于自动化等优点,目前已成为各种分析检测中常用的分析方法和现代科学研究不可或缺的关键技术手段,在工农业、环境、生化等科学领域发挥着重要作用。同样,在电力设备故障诊断和保证电力设备安全经济运行中,气相色谱法也有着不可替代的重要作用。

应用气相色谱法检测电力设备用绝缘油中的溶解气体组分含量,进而预诊断电力设备的潜伏性故障,是国内外电力科技工作者多年研究的成功应用。在我国,对其的应用研究始于20世纪60年代,经过几代人的努力,在理论研究、分析实践、仪器研制等方面取得了显著成果。现在,遍布电力行业的各发供电单位和制造、使用充油电气设备的相关行业的单位,均配有专用的气相色谱仪和专业分析人员,全国同行业均采用统一的分析方法和故障诊断导则,对电力设备中绝缘介质进行定期和不定期监测,甚至在线监测和故障诊断,最大限度地保障了发供电电力设备的安全经济运行。

本书作者几十年来从事电气设备用绝缘油中溶解气体组分含量的分析和故障诊断技术研究工作,相继负责起草了SD 304—1989《绝缘油中溶解气体组分含量测定法(气相色谱法)》、GB/T 17623—1998《绝缘油中溶解气体组分含量的气相色谱测定法》、DL/T 703—1999《绝缘油中含气量的气相色谱测定法》、DL/T 722—2000《变压器油中溶解气体分析和判断导则》、GB/T 7252—2001《变压器油中溶解气体分析和判断导则》、DL/T 920—2005《六氟化硫气体中空气、四氟化碳的气相色谱测定法》和GB/T 7601—2008《运行中变压器油、汽轮机油水分测定法(气相色谱法)》等国家和电力行业标准。还编写过应用气相色谱分析绝缘油中溶解气体组分含量和水分检测、油中溶解气体分析与故障诊断等电力行业培训教材,组织过电力行业的色谱分析技术培训,参与过脱气装置、专用气相色谱分析仪改进,冷冻富集解析装置的研制。为了使该项分析技术更好地应用到电力行业工作中,作者系统总结了绝缘油中溶解气体组分含量分析和故障诊断中的工作经验,结合标准编写了此书。在编写过程中,我们注重理论与实际相结合,深入浅出地介绍分析步骤和诊断技术。为了促进创新和再发展,还探讨了色谱法各种技术在电力行业用介质中应用的新技术,以供读者工作时借鉴。

本书第一章和附录由孟玉婵编写,第二章由张仲旗编写,第三章由孟玉婵根据李荫才编写的《电力行业油气分析人员培训教材》第四章部分内容和原能源部教材《绝缘油中溶解气体组分含量和水分检测》中顾国城、孟玉婵编写的第五章部分内容编写,第四章、第五章由贾瑞君编写,全书由孟玉婵统稿。在本书编写过程中,曾得到很多同志的支持与帮助,在此一并表示感谢。

虽然我们在编写中几易其稿,力求将本书编好,但限于水平,书中难免存在错误与不足之处,恳请读者批评指正。

编著者

2012年8月

目 录

前言

第一章	气相色谱分析技术基础	1
第一节	气相色谱基础.....	1
第二节	气相色谱仪.....	9
第三节	选择分析条件	33
第四节	定性、定量分析	34
第二章	油中取气	40
第一节	振荡脱气法	40
第二节	真空脱气法	57
第三节	载气洗提法	66
第三章	油中溶解气体的色谱分析	70
第一节	概述	70
第二节	样品的采集	72
第三节	分析油中溶解气体对仪器的要求	74
第四节	油中溶解气体组分含量的分析	79
第五节	定量分析标准物的制备	90
第四章	充油电气设备的故障诊断及注意事项	95
第一节	变压器油中溶解气体分析和判断导则适用范围	95
第二节	产气原理	96
第三节	检测周期	98
第四节	充油电气设备内部故障的识别	99
第五节	充油电气设备故障类型判断.....	107
第六节	油中溶解气体分析方法在气体继电器中的应用.....	118
第七节	综合分析判断.....	120
第五章	变压器油中溶解气体的在线监测	121
第一节	油中溶解气体在线监测的特点及在线监测仪的分类.....	121

第二节 取气方法及其比较..... 123

第三节 常用检测器..... 131

附录 A 色谱法在电气设备用介质检测中的应用..... 136

A.1 矿物绝缘油中痕量水分测定..... 136

A.2 绝缘油中含气量的测定..... 140

A.3 发电厂锅炉燃烧气和烟气成分的测定..... 143

A.4 气相色谱分析技术在发电机绝缘故障中的应用..... 145

A.5 SF₆ 气体湿度、纯度和分解产物的检测..... 149

附录 B 气相色谱相关知识..... 156

B.1 气相色谱分析用载气、燃气和助燃气的要求..... 156

B.2 气相色谱分析常用固定相..... 160

B.3 常用载体的性能..... 162

B.4 气相色谱分析常用气体的导热系数..... 163

B.5 常用气相色谱检测器的性能比较..... 163

B.6 气相色谱仪的故障分析与排除..... 164

参考文献..... 168

气相色谱分析技术基础

本章主要介绍气相色谱分析技术基本知识,为气相色谱法在电气设备绝缘监督中的应用打下理论基础。首先简介色谱法的产生、特点、术语、分类和气相色谱法的基本理论及气相色谱仪;然后讨论气相色谱的关键部分——检测器和色谱柱,以掌握常用检测器的使用和色谱柱选择原则;最后阐述定性、定量分析方法。

第一节 气相色谱基础

色谱法(chromatography)是一种高效的物理分离技术,亦称色层法、层析法。将这种分离技术应用于分析化学领域中,就是色谱分析法。气相色谱法是色谱法的一类。它以气体作为流动相,所以气相色谱法(gas chromatography)又称为气体色谱法、气相层析法。

一、色谱法的产生

色谱现象早在 1834 年就被发现,至 1903 年,俄国植物学家茨威特(Tswett)用一根充填碳酸钙的玻璃管(柱),以石油醚为流动相,根据碳酸钙对叶绿素中不同色素吸附能力的差别,在玻璃管中的植物叶色素沿石油醚流动方向分离成具有不同颜色的谱带,再按不同颜色对混合物进行鉴定分析。茨威特把这个方法称为色谱法,此方法一直沿用至今。经典的色谱法装置如图 1-1 所示。

自茨威特以后,经过许多色谱工作者的努力,色谱技术在各方面都有了很大的发展,色谱的对象也早已不再限于有色物质。

作为色谱柱,也不再限于管状柱,而发展了平面的纸色谱和薄层色谱;流动相也不限于液体,气体也用作流动相;色谱柱的填料已发展到千余种固定相,而且液体也可作固定相。鉴别物质的分离情况,也由最初的肉眼观察发展到如今使用灵敏度高,选择性好的各种检测器。不仅对有色物质进行检测,而且可检测无色的、痕量组分,从而大大扩展了色谱分析的适用范围。

二、色谱法的原理、特点及应用

1. 分离原理

色谱法是利用样品中各组分在流动相和固定相中被吸附和溶解度的不同,即分配系数不同进行分离的。当两相作相对运动时,样品各组分在两相间进行反复多次分配,不同分配系数的组分在色谱柱中运动速度不同,滞留时间也就不一样。分配系数小的组分会较快地流

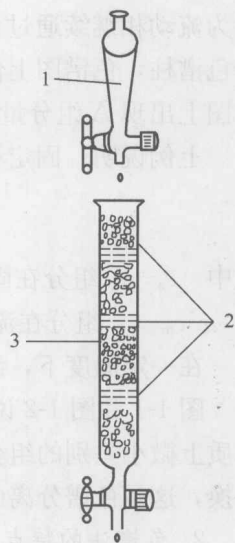


图 1-1 经典色谱法
装置示意图

1—石油醚; 2—谱带;
3—碳酸钙



出色谱柱；分配系数越大的组分就越易滞留在固定相内，流过色谱柱的速度越慢。这样，当流经一定柱长后，样品中各组分得到了分离。当分离后的各组分流出色谱柱进入检测器时，记录仪就记录出各组分的色谱峰。由于色谱柱中存在着分子扩散和传质阻力等原因，所记录的色谱峰并不以一条矩形的谱带出现，而是一条接近高斯分布的曲线。

为进一步阐明分离原理，以 AB 两组分混合物的分离过程为例，用图 1-2 将整个连续的分

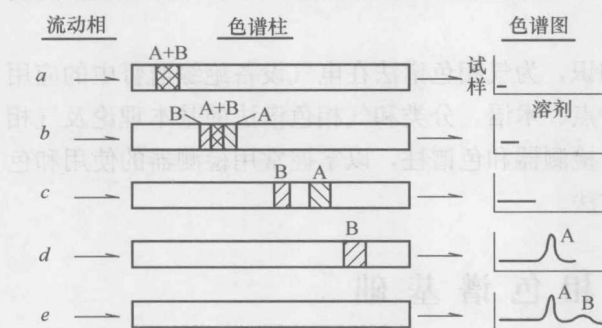


图 1-2 柱中试样分离示意图

图 1-2 中：箭头方向为流动相方向；柱中 A、B 代表混合试样中的两个不同组分；色谱图反映组分在柱后的流出量与溶剂消耗量之间的关系。a、b、c、d、e 为色谱分离的五个典型阶段：a 阶段为试样刚进入色谱柱，就立刻被柱填料所吸附，并与流动相形成吸附—解吸平衡，柱上呈现 A+B 混合带，在色谱图上呈现进样信号；b 阶段为流动相流过色谱柱，

由于固定相对试样中 A、B 两组分的吸附强弱程度不一样，A、B 两组分在柱内移动速度不一样，吸附弱的组分（即分配系数小的）A 移动速度快，吸附强的组分（即分配系数大的）B 移动速度慢，使 A 在 B 前面，此阶段 A 和 B 开始分离，但还存在 A+B 未分离区域；c 阶段为流动相继续通过色谱柱，A、B 两组分在柱上已全部分离，呈现两个谱带，但还没有离开色谱柱，色谱图上依然为空白信号；d 阶段为流动相继续通过色谱柱，A 组分流出现，在色谱图上出现 A 组分量变化信号；e 阶段 B 组分流出现，色谱图上出现 B 组分量变化信号。

上例说明：固定相对试样中各组分吸附的强弱可用吸附分配系数 K_a 定量地表示如下

$$K_a = \frac{c_s}{c_m} \quad (1-1)$$

式中 c_s ——组分在固定相上的浓度；

c_m ——组分在流动相上的浓度。

在一定温度下，组分的分配系数与吸附剂的性质和流动相的性质有关。

图 1-1 和图 1-2 说明，不同组分性质上的微小差别是色谱分离的根本，即必要条件；而性质上微小差别的组分能得到分离是因为它们在两相之间进行了上千次甚至上百万次的质量交换，这是色谱分离的充分条件。因此，色谱分离原理就是两相分配原理。

2. 色谱法的特点

色谱法的最大特点在于能将一个复杂的混合物分离为各个有关的组成，并逐个检测出来。它是成分分析和结构测定的重要手段。

根据上述色谱分离原理的剖析，可发现色谱法具有以下特点：

(1) 分离效能高。这是因为它在工作过程中进行了成千上万次的质量交换，能使性质上仅有微小差别的组分得以分离。如在气相色谱法中，填充柱一般具有相当于数千块塔板的分馏塔（柱）的分离效能，而毛细管柱甚至有 10^6 块塔板的分离效能，因而可使沸点十分相近的组分和极为复杂的多组分混合物获得分离，亦可使性质十分相似的组分获得分离。

(2) 分析速度快。因为组分在两相间的交换速度很快，通常仅千分之几秒，一个复杂的样品仅需几分钟到几十分钟，某些快速分析则只需花几秒即可完成分离，这是一般化学分析法所达不到的。

(3) 检测灵敏度高，样品用量少。一般以微克（ μg ）计，有时仅以克（ g ）计即可，因为采用近代光学或电子学的先进手段制作高灵敏度检测器，可以检测出 $10^{-11} \sim 10^{-13} \text{ g}$ 的物质。

(4) 选择性好。可选择对样品组分有不同作用力的液体、固体作为固定相，在适当的操作温度下，使组分的分配系数有较大差异，从而将物理、化学性质相近的组分分离开，如将恒沸混合物、沸点相近物质、同位素等物质分离开。

(5) 难于直接定性。必须用已知物及将数据与相应的色谱峰进行对比，或借助于质谱、红外光谱的联用，才能获得可靠的定性结果。在定量时，常需要对检测器输出的信号进行校正。这是色谱法的缺点。

3. 色谱法的应用

色谱法的应用范围广，可以分析气体和易挥发或可转化为易挥发的液体和固体。目前广泛应用在石油、化工、环保、医药、轻工、农业、电力等行业。

在电力行业中，电气设备绝缘监督是保障电气设备安全经济运行的重要工作。色谱法则是电力系统电气设备绝缘监督的重要技术手段。

三、色谱法的分类

根据流动相的不同，色谱法大致分为气相色谱法、液相色谱法和超临界流体色谱法。

气相色谱法一般可分为气固色谱法和气液色谱法两类。其主要区别见表 1-1。

表 1-1 气相色谱法分类

名 称	固定相的物态	分离机理	应用范围
气液色谱法（分配色谱）	液体，被涂渍在物体表面上使用	溶解作用	挥发性的液体、固体和部分气体
气固色谱法（吸附色谱）	固体，一般为吸附剂	吸附作用	一般适用于气体

气相色谱法的其他分类方法见表 1-2。

表 1-2 气相色谱法的其他分类方法

分类方法	名 称
按固定相状态	气固色谱、气液色谱
按固定相性质和分布状态	填充柱色谱、毛细管柱色谱
按分离过程的物理化学原理	吸附色谱、分配色谱
按动力学	冲洗法、迎头法、顶替法
按柱温	高温色谱、低温色谱、程序升温色谱
按压力	高压色谱、低压色谱
按流速	程序流速色谱
按样品处理方法	顶空色谱、衍生色谱、裂解色谱

也有的将气液色谱和气固色谱的优点结合起来以改善固定相的分离能力，称为气液固色谱。当然随着气相色谱技术的发展，还会有许多新的分支和分类方法。



四、气相色谱基本理论

为研究复杂的色谱过程,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。

气相色谱分析首先要求把各组分分离,然后对分离后的单组分进行定性定量分析。色谱分离主要基于组分与固定相间的吸附或溶解作用,两峰间的距离是由组分在两相间的分配系数决定的,这就与色谱热力学有关,即需要研究高选择性色谱柱的工作机理;而色谱峰的宽窄与组分在色谱柱的扩散速度有关,涉及色谱动力学问题,需要开发更高效能的色谱柱。

气相色谱理论近年来有很大发展,主要有塔板理论、速率理论、非平衡理论和质量平衡理论。其中塔板理论和速率理论具有适用价值。依据这些理论便能得出色谱流出曲线的数学表达式——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。

1. 塔板理论

塔板理论把色谱柱比作一个分馏塔,在每个塔板高度间隔内,样品混合物在气液两相达成分配平衡,挥发度大的最先由塔顶(即柱后)逸出,最后挥发度大的组分与挥发度小的组分彼此分离。尽管这个概念并不完全符合色谱柱内的分离过程,但是这个比喻形象、简明。一般可用这个理论来评价色谱柱的效能指标,即塔片数与塔板高度。这里不介绍色谱过程的动力学模型,也不作严格的数学推导,只是从实用角度出发,给出理论讨论结果。

理论塔片数的计算式为

$$n = 16 \left(\frac{t_R}{Y_b} \right)^2 = 5.54 \left(\frac{t_R}{Y_{1/2}} \right)^2 \quad (1-2)$$

有效塔片数的计算式为

$$n_{\text{eff}} = 16 \left(\frac{t'_R}{Y_b} \right)^2 = 5.54 \left(\frac{t'_R}{Y_{1/2}} \right)^2 \quad (1-3)$$

n 与 n_{eff} 的关系为

$$n_{\text{eff}} = n \left(\frac{t'_R}{t_R} \right)^2 \quad (1-4)$$

理论塔板高度的计算式为

$$H = \frac{L}{n} \quad (1-5)$$

有效塔板高度的计算式为

$$H_{\text{eff}} = \frac{L}{n_{\text{eff}}} \quad (1-6)$$

式中 n ——理论塔片数;

n_{eff} ——有效塔片数;

t_R ——保留时间;

t'_R ——校正保留时间;

Y_b ——峰底宽;

$Y_{1/2}$ ——半峰高处峰宽;

H ——理论塔板高度;

H_{eff} ——有效塔板高度;



L ——柱长。

由于峰宽可采用不同的方式表示，所以理论塔片数的计算公式也有多种表示形式，见表 1-3。

表 1-3 理论塔片数计算公式

公 式	提出者	备 注
$n=8\ln_2\left(\frac{t_R}{Y_{1/2}}\right)^2$ 或 $=8\ln_2\left(\frac{V_R}{Y_{1/2}}\right)^2$	立德华特 (A. B. Little wood) 1958 年提出	$Y_{1/2}$ 为半峰宽符号表示, $Y_{1/2}=2.354\sigma$
$n=16\left(\frac{t_R}{Y_b}\right)^2$	戴丝特 (D. H. Desty) 1957 年提出	Y_b 为峰基宽, $Y_b=4\sigma$
$n=\left(\frac{t_R}{\sigma}\right)^2$ 或 $=4\left(\frac{t_R}{2\sigma}\right)^2$	詹姆斯 (A. T. James) 和 马丁 (J. P. Martin) 1952 年提出	

2. 速率理论

在色谱分析的过程中，由于存在气体的流动、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，塔板理论并不能完全解释色谱柱的柱现象与柱效能。如塔板理论无法说明影响塔片高度的物理因素是什么，也不能解释为什么在不同的流速下测得不同的理论塔片数这一实验事实。但塔板理论所提出的“塔板”概念是形象的，“理论塔板高度”的计算是简便的，所得到的色谱流出曲线方程式是符合实验事实的。根据色谱过程中的动力学与传质原理，在继承塔板理论的基础上，提出了速率理论。

速率理论阐明了影响色谱峰宽的物理、化学因素，并指明了提高与改进色谱柱柱效的方向。速率理论（即范底姆特方程，又称范氏方程）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条件。

在速率理论发展进程中，首先由格雷科夫 (E. Glueckauf) 提出影响色谱动力学过程的四个因素，即在流动相内与流速方向一致的扩散、在流动相内的纵向扩散、在颗粒间的扩散和颗粒大小。由范底姆特 (J. J. Van Deemter) 在物料平衡理论模型的基础上提出了在色谱柱内溶质的分布用物料平衡偏微分方程式来表示，并且设定柱内区带展宽是由于溶质在两相间的有限传质速率、溶质沿着流动相流动方向的扩散和流动相的流动性质决定的，从而得到偏微分方程的近似解，即范底姆特方程式。之后，琪丁 (Giddings) 提出了随机行走模型，采用统计处理方法，得到了与范底姆特方程同样的结果。其导出过程简单，不像解范底姆特方程那样需要复杂的数学运算，同时采用统计方法所提出的某些物理概念对理解色谱动力学过程是有益的。由此建立了非平衡理论，它更加精确地描述了色谱的扩散过程。这些研究对气相色谱及近代色谱的发展都起到了巨大的推动作用。这里不详细介绍各模型的提出、理论的建立、方程的推导过程，只需要了解对气相色谱来说，扩散是重要的。描述扩散现象的是菲克 (Fick) 定律，可用式 (1-7) 表示，即

$$\frac{dN}{dt} = -DA \frac{dc}{dx} \tag{1-7}$$

式中 dN/dt ——单位时间内，通过截面积的溶质质量迁移数；

D ——扩散系数， cm^2/s ；



A ——单位截面积；

dc/dx ——在 x 方向上溶质分子浓度的变化。

同时根据色谱过程的速率理论，导出经典范底姆特方程式为

$$H = A + B/\bar{U} + C\bar{U}$$

$$= A + B/\bar{U} + (C_g + C_l)\bar{U} \quad (1-8)$$

式中 H ——塔板高度；

A ——涡流扩散项；

$B/\bar{U}$ ——分子扩散项；

$C\bar{U}$ ——传质阻力项；

C_g ——气相传质阻力系数；

C_l ——液相传质阻力系数；

$\bar{U}$ ——载气平均线速度，也可用载气体积流速进行计算。

把不同流速 $\bar{U}$ 与所对应的 H 作图，得到图 1-3 所示的双曲线形关系图，称为范底姆特图。曲线最低点所对应的 H 值为最小， $\bar{U}$ 值为最佳。

在经典的范氏方程中，涡流扩散 A 项与流速无关，而研究发现，涡流扩散和气相传质这两项的影响是互相抑制而减弱的。因此把 A 项和 C_g 项合并为耦合项。根据耦合项所提出的范氏简化方程式为

$$H = \frac{B}{\bar{U}} + C_l\bar{U} + \left(\frac{1}{A} + \frac{1}{C_g\bar{U}}\right)^{-1} \quad (1-9)$$

图 1-4 示出范氏方程、耦合方程的板高、线速关系，即 $H-\bar{U}$ 关系。

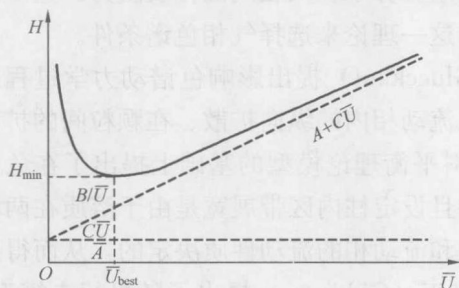


图 1-3 H 与 $\bar{U}$ 的关系图

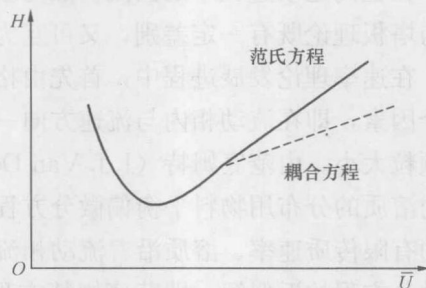


图 1-4 范氏方程、耦合方程的 $H-\bar{U}$ 关系图

图 1-4 说明，耦合板高比范氏板高要低，线速增快，板高趋于平滑，更接近实际板高线速图。在毛细管柱中，因无 A 项，故两方程相同。在理论上，它比经典的范氏方程更全面，现已被普遍接受。

范氏方程提出了影响塔板高度的各种物理、化学因素，把这些因素与柱效率联系起来，无论对操作条件的选择还是对柱的改进，都具有指导意义。但这一方程仍然存在着许多问题，有待完善，如塔板高度与柱长的关系， A 项与流速、压力降、柱温、载气种类、试样性质等因素的关系，又如公式中 B 项仅与试样在气相中的扩散系数有关，而实际发现，它与其他参数均有联系，再如液相、气相传质仅是纯理论推测，尚未用实验来验证等。



五、气相色谱基本术语

为便于理解、学习有关气相色谱知识，这里集中介绍部分气相色谱法基本术语。

1. 色谱图

被分析样品从进样开始仪器记录下的经色谱分离到组分全部流过检测器后，检测器响应信号随时间或载气流出体积而分布的曲线图，称为色谱图。分离过程为冲洗式的色谱分析，经常使用微分型检测器进行组分测定和长图记录器作记录，得到如图 1-5 所示的色谱图。

2. 色谱流出曲线

色谱图中，检测器随时间绘出的响应信号曲线为色谱流出曲线。即以组分的浓度变化（信号）作为纵坐标，以流出时间（或相应流出物的体积）作为横坐标，所绘出的曲线，如图 1-5 所示。

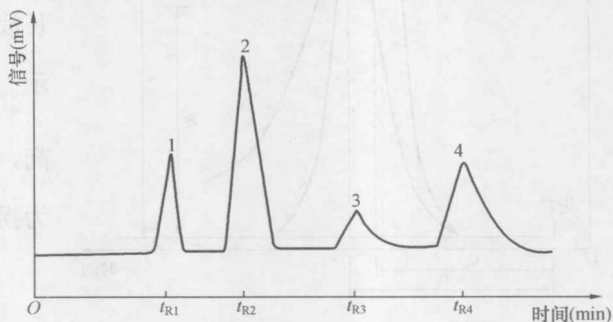


图 1-5 色谱流出曲线

3. 基线

在操作条件下，当没有组分进入检测器时，反映仪器噪声随时间变化的曲线（即在正常操作条件下，仅有载气通过检测器时所产生的响应信号曲线）称为基线，见图 1-6。操作条件稳定时，常可得到如同一条直线的稳定基线。

4. 色谱峰

在操作条件下，当有组分进入检测器时，色谱流出曲线就会偏离基线。这时检测器输出的信号随检测器中组分的浓度而改变，直至组分全部离开检测器，所绘出的曲线称为色谱峰，即色谱柱流出组分通过检测系统时所产生的响应信号的微分曲线。一般来说，从进样开始（此作零点），随着时间的推移，组分的浓度不断地发生变化，当组分浓度达到极大值时，曲线上出现最高点。每一个组分在流出曲线上都有一个相对应的色谱峰，如图 1-6 所示。

根据色谱理论，色谱峰的流出曲线可近似地用高斯正态分布曲线表示。但在实际工作中测得的色谱峰都是非对称的拖尾峰，并非正态高斯分布，当柱效高时更是如此。因此，色谱

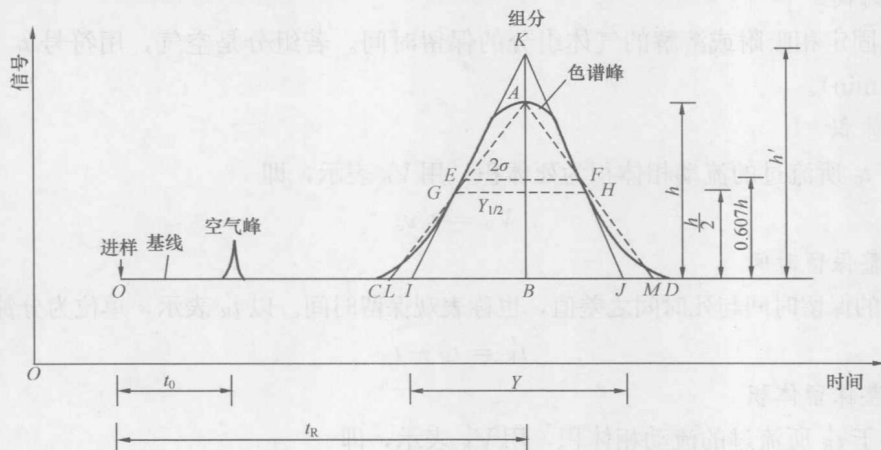


图 1-6 对称的色谱峰（用高斯峰表示）

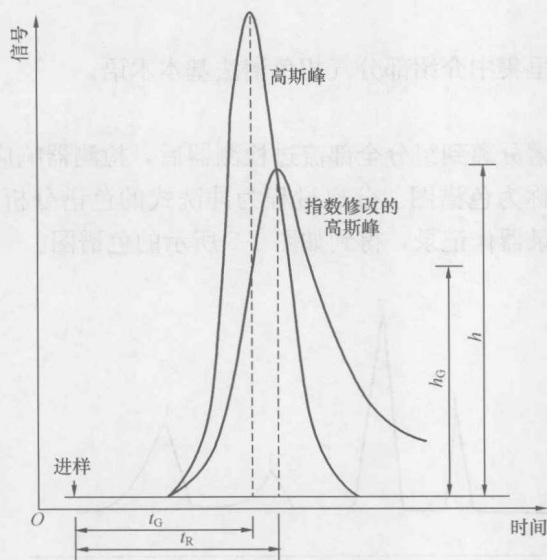


图 1-7 不对称的色谱峰 (用指数修改的高斯峰表示) 称为峰拐点。

t_G —对应于高斯函数最大点的保留时间; t_R —色谱峰浓度

最大点的保留时间; h —峰高; h_G —拐点峰高

工作者提出用指数修改的高斯曲线来表示色谱峰的流出曲线, 是比较实用的。

高斯峰与指数修改的高斯峰有如图 1-7 所示的关系。

5. 峰高

峰的顶点与峰底 (色谱峰下面的基线延长线) 之间的距离称为峰高, 常用符号 h 表示。从峰底向上至 $\frac{1}{2}$ 峰高处的峰高为半峰高, 以 $\frac{1}{2}h$ 表示; 而至 0.607 峰高处的峰高为拐点峰高, 以 $0.607h$ 表示。

6. 峰拐点

在组分流曲线上二阶导数等于零的点

7. 峰宽

沿色谱峰两侧拐点处所作的切线与峰底

相交两点之间的距离, 称为峰宽, 常用 Y 表示。在半峰高处的峰宽称为半峰宽, 常用 $Y_{1/2}$ 表示。在拐点峰高处的峰宽称为拐点峰宽, 常用 $Y_{0.6}$ 表示。

8. 保留时间

从组分进样起到出现峰最大值所需的时间称为该组分的保留时间。常用 t_R 表示, 单位为分钟 (min)。

9. 保留体积

对应于保留时间所流过的流动相体积称为保留体积, 常用 V_R 表示, 即

$$V_R = t_R v_e \quad (1-10)$$

式中 v_e ——常压和室温条件下柱出口处的载气体积流速。

10. 死时间

指不被固定相吸附或溶解的气体组分的保留时间。若组分是空气, 用符号 t_0 表示, 单位为分钟 (min)。

11. 死体积

对应于 t_0 所流过的流动相体积为死体积, 用 V_0 表示, 即

$$V_0 = t_0 v_e \quad (1-11)$$

12. 调整保留时间

指组分的保留时间与死时间之差值, 也称表观保留时间。以 t'_R 表示, 单位为分钟 (min)。

$$t'_R = t_R - t_0 \quad (1-12)$$

13. 调整保留体积

指对应于 t'_R 所流过的流动相体积, 用 V'_R 表示, 即

$$V'_R = t'_R v_e \quad (1-13)$$



14. 相对保留值

指某组分 i 的调整保留值与基准组分 s 的调整保留值之比, 用 r_{is} 表示, 即

$$r_{is} = \frac{t'_{Ri}}{t'_{Rs}} = \dots = \frac{V_{Ni}}{V_{Ns}} \quad (1-14)$$

式中 t'_{Ri} , t'_{Rs} ——组分 i 和 s 的调整保留时间;

V_{Ni} , V_{Ns} ——组分 i 和 s 的净保留体积。

15. 净保留体积

指经压力梯度校正因子 j 校正后的调整保留体积。

$$V_N = jV'_R \quad (1-15)$$

16. 相比率

指色谱柱内气相与吸附剂或固定液体积之比。它能反映各类色谱柱不同的特点, 常用符号 β 表示。

对于气固色谱

$$\beta = \frac{V_G}{V_S} \quad (1-16)$$

对于气—液色谱

$$\beta = \frac{V_G}{V_L} \quad (1-17)$$

式中 V_G ——色谱柱内气相空间, mL;

V_S ——色谱柱内吸附剂所占体积, mL;

V_L ——色谱柱内固定液所占体积, mL。

17. 分配系数

分配系数也称分配等温线, 指在平衡状态时组分在固定相中的浓度与在流动相中的浓度之比, 常用 K 表示。

$$K = \frac{Q_S/V_S}{Q_G/V_G} = \beta \frac{Q_S}{Q_G} \quad (1-18)$$

式中 Q_S ——组分在固定相中的量;

Q_G ——组分在流动相中的量。

第二节 气相色谱仪

气相色谱仪是完成气相色谱法的工具。根据用途, 可把气相色谱仪分为分析、制备和工艺过程控制监测三种。随着分析检测技术的不断发展和提高, 各种专用、联用新型色谱仪得以问世, 如填充柱色谱仪、毛细管型色谱仪、色谱—质谱联用仪、色谱—红外联用仪等。目前在电气设备绝缘监督中最常采用的是填充柱气相色谱仪。

一、气相色谱仪的基本组成

无论气相色谱仪的结构、外形如何变化, 其基本组成都是不变的, 从仪器构件而言, 基本可划分为气路系统和电路系统两大部分。气路系统由载气及其所流经的部件组成, 主要有



减压阀、净化器、稳压阀、稳流阀、流量计、压力表、六通阀、气化器、色谱柱、转化炉、检测器等；电路系统则由电源、温度控制器、热导控制器、微电流放大器、记录仪、数据处理装置等组成。其中色谱柱和检测器为关键部件，本章第三节、第四节将对其进行讨论。

一般气相色谱仪从组成来看，可分为五个基本部分，如图 1-8 所示。

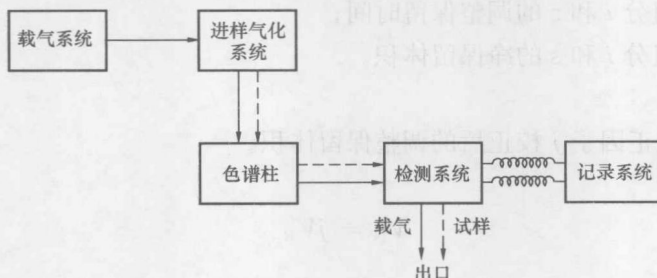


图 1-8 气相色谱仪基本组成示意图

气相色谱仪中各部件的功能见表 1-4。

表 1-4

气相色谱仪中各部件的功能

基本组成	部件名称	功 能
载气系统	气源钢瓶	采用高压钢瓶，提供载气气源
	净化器	装有分子筛或其他吸附剂的二通管，其作用为净化载气
	稳压阀	稳定柱的进口压，使载气的压力保持恒定
	针形阀	稳定柱的流量
	压力计	测定柱的进口压力，监测柱压的波动，一般采用压力表
	流量计（皂膜流量计）	显示载气的流量，监测流量的波动，一般用转子流量计指示载气流速，用皂膜流量计计量尾气流量
进样气化系统	进样器	为了引入试样，一般采用隔膜进样器或六通阀进样器
	气化室	为了使液态样品瞬间气化，一般采用电加热的热容量较大的金属块夹在试样进口的管路系统中
色谱柱	色谱柱	试样分离的主要场所，一般由柱管、柱内填充物组成。柱管一般采用金属管或玻璃管，也可用聚四氟乙烯管。色谱柱放置在柱恒温箱内进行工作
检测系统	检测器	用来鉴定和测量被分离的组分。常用的检测器有热导检测器和氢焰检测器两种。检测器安装在恒温室内
	热导桥路（或放大器）	控制检测器进行工作。一般为直流电桥或直流放大器
记录系统	记录仪	用来记录检测器的信号。一般采用电子电位差计

随着气相色谱法的发展，气相色谱仪也不断地有所革新和提高，除基本组成不变外，自动化程度不断提高。目前新型的气相色谱仪都有微型计算机的数据工作站，除可以处理色谱数据外，还可用于控制载气流量，进样、色谱柱、检测器的温度及自动进样等部件，这种新型色谱仪的原理框图如图 1-9 所示。

二、气相色谱仪主要部件

（一）气路系统

气相色谱仪的气路系统是一个载气连续运行、管路密闭的系统。气路系统的气密性，载

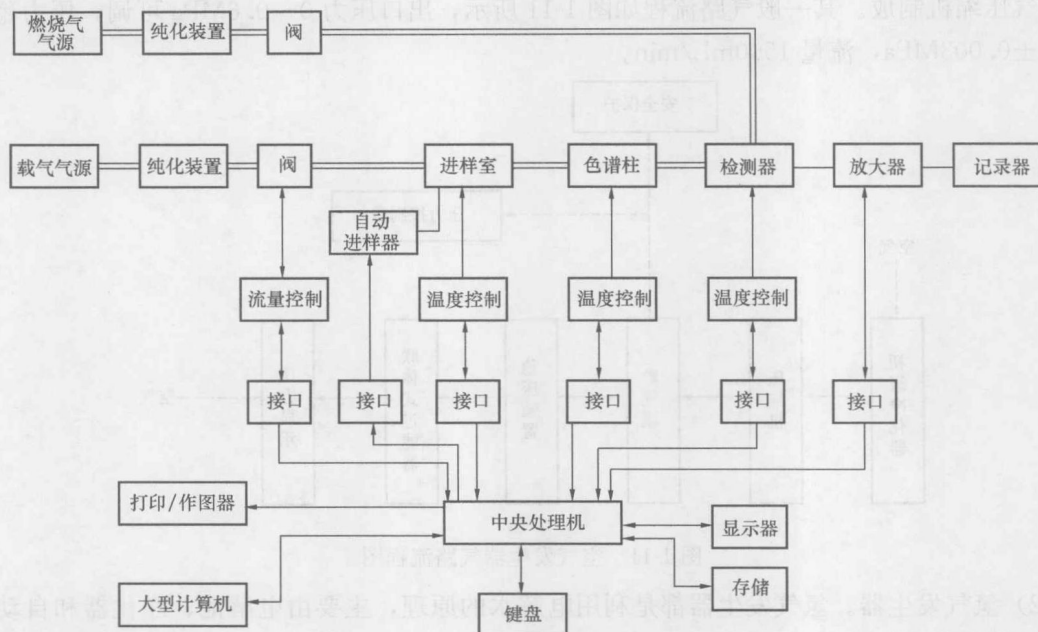


图 1-9 新型气相色谱仪原理框图

气流速的稳定性，以及流量测量的准确性都对色谱实验结果有影响，需要严格控制。

1. 载气

气相色谱仪常用的载气有氢气、氮气、氦气、氩气和空气等；常用的辅助气体是空气和氢气。这些高纯气体大多由高压钢瓶供给。出于安全需要，钢瓶应按规定漆上表示所贮气体种类的标记颜色和字样。也可采用实验室用的气体发生器供应气体，如空气发生器、氢气发生器、氮气发生器等。各种气体在接入色谱仪前都要经过减压、净化、稳压、稳流和控制，并测量流量。

(1) 载气的纯化。对于选用何种载气、如何纯化，主要取决于选用的检测器和其他因素。一般要求气体纯度在 99.99% 以上。气体中的杂质主要是水蒸气、碳氢化合物、氧气等，应除去。通常用变色硅胶或分子筛除去气体中的水蒸气；用活性炭除去气体中的碳氢化合物；用脱氧剂除去氮气中的氧气。

对于热导检测器，可用变色硅胶或分子筛净化；而氢火焰检测器，除要去除水蒸气外，还要用活性炭除去各种气体中的碳氢化合物；用电子捕获检测器时，则要除去气体中的氧气，必要时还要除去所含的卤素、硫、磷、铅等电负性特强的杂质。

常用的净化方法是吸附法。一般净化器的结构如图 1-10 所示，可用不锈钢或有机玻璃制作成直管形，直径约 45mm，长度约 300mm。

(2) 常用气体发生器。前文已提过，常用的气体发生器有空气发生器、氢气发生器和氮气发生器。

1) 空气发生器。市售空气发生器多采用无油空气压缩机或全封

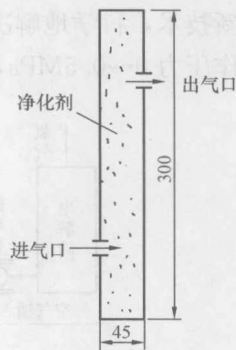


图 1-10 净化器结构示意图