



**КГЭУ**

КАЗАНСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

50 ЛЕТ ДВИЖЕНИЯ  
ВПЕРЕД

**В.Ф. НОВИКОВ, А.А. КАРТАШОВА, А.В. ТАНЕЕВА**

## **ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

**В трех частях**

**Часть III**

**ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ  
ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В ЭНЕРГЕТИКЕ**



**Казань 2018**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

В.Ф. НОВИКОВ, А.А. КАРТАШОВА, А.В. ТАНЕЕВА

## ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В трех частях

Часть III

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ  
ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В ЭНЕРГЕТИКЕ

Монография

Под редакцией профессора В.Ф. Новикова

Казань  
2018

УДК 614.543.3

ББК 20.1:24.4

H99

РФФИ

Издание осуществлено при финансовой поддержке Российского фонда  
фундаментальных исследований по проекту 18-18-00036 Д.

Издания РФФИ не подлежат продаже

Рецензенты:

д-р хим. наук, профессор Казанского государственного  
архитектурно-строительного университета Л.И. Лаптева;

д-р хим. наук, профессор Казанского национального  
исследовательского технологического университета Р.А. Юсупов;

д-р техн. наук, профессор Казанского государственного  
энергетического университета В.К. Ильин

H99

**Новиков В.Ф., Карташова А.А., Танеева А.В.**

Инструментальные методы анализа. В трех ч. Ч. III. Газохроматографический контроль производственных процессов в энергетике: монография / В.Ф. Новиков, А.А. Карташова, А.В. Танеева; под ред. проф. В.Ф. Новикова. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2018. – 328 с.

ISBN 978-5-89873-530-2

Рассмотрены теоретические основы газохроматографического разделения сорбатов и приведены физико-химические свойства наиболее распространенных сорбентов. Большое внимание уделяется использованию газохроматографических методов для диагностики маслонаполненного электрооборудования энергетических установок. Приведены сведения о технических характеристиках силовых трансформаторов и дефектов, возникающих в процессе их эксплуатации.

Предназначена для широкого круга специалистов энергетических предприятий, студентов и аспирантов, использующих газохроматографические методы анализа для контроля технологических процессов в заводских лабораториях, а также для проведения научно-исследовательских работ.

УДК 614.543.3

ББК 20.1:24.4

ISBN 978-5-89873-530-2

© Новиков В.Ф., Карташова А.А., Танеева А.В., 2018

© Казанский государственный энергетический  
университет, 2018

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                     |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Предисловие .....                                                                   | 6         |
| Введение .....                                                                      | 7         |
| <b>Глава 1. Основы теории газовой хроматографии .....</b>                           | <b>12</b> |
| 1.1. Классификация хроматографических методов анализа .....                         | 12        |
| 1.2. Физико-химические основы процесса хроматографического разделения .....         | 17        |
| 1.2.1. Сорбционные процессы в газовой хроматографии.....                            | 20        |
| 1.2.2. Понятие о теоретической тарелке.....                                         | 24        |
| 1.3. Элюационные характеристики удерживания сорбатов .....                          | 30        |
| 1.3.1. Абсолютные характеристики удержания.....                                     | 34        |
| 1.3.2. Относительные характеристики удержания.....                                  | 36        |
| 1.4. Селективность неподвижных жидкых фаз .....                                     | 37        |
| 1.5. Полярность неподвижных жидкых фаз .....                                        | 42        |
| 1.5.1. Оценка неподвижных фаз на основе условной хроматографической полярности..... | 42        |
| 1.5.2. Оценка неподвижных фаз на основе треугольной системы координат.....          | 43        |
| 1.5.3. Оценка неподвижных жидких фаз на основе трехмерного пространства.....        | 52        |
| 1.5.4. Оценка неподвижных фаз на основе пятимерного пространства.....               | 58        |
| 1.5.5. Термодинамическая оценка полярности и селективности неподвижных фаз.....     | 60        |
| 1.5.6. Влияние температуры на селективные свойства сорбентов....                    | 67        |
| 1.6. Газохроматографическая идентификация анализируемых веществ....                 | 68        |
| 1.6.1. Индивидуальная идентификация анализируемых веществ.....                      | 69        |
| 1.6.2. Групповая идентификация анализируемых веществ.....                           | 69        |
| 1.6.3. Многоступенчатые методы идентификации.....                                   | 72        |
| 1.6.4. Идентификация на основе химических превращений вещества...                   | 73        |
| <b>Глава 2. Сорбенты и твердые носители для газовой хроматографии....</b>           | <b>76</b> |
| 2.1. Твердые носители для газовой хроматографии.....                                | 76        |
| 2.1.1. Диатомитовые твердые носители.....                                           | 76        |
| 2.1.2. Полимерные твердые носители.....                                             | 78        |
| 2.1.3. Пористые стекла.....                                                         | 78        |

|                                                                                                                                       |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 2.2. Сорбенты для газовой хроматографии.....                                                                                          | 79         |
| 2.3. Адсорбенты для газовой хроматографии.....                                                                                        | 80         |
| 2.3.1. Активированный уголь.....                                                                                                      | 82         |
| 2.3.2. Силикагели.....                                                                                                                | 86         |
| 2.3.3. Порасил В и С.....                                                                                                             | 89         |
| 2.3.4. Хромосил 310 и 330.....                                                                                                        | 89         |
| 2.3.5. Оксид аллюминия.....                                                                                                           | 89         |
| 2.3.6. Графитированная термическая сажа.....                                                                                          | 90         |
| 2.3.7. Молекулярные сита (цеолиты).....                                                                                               | 92         |
| 2.3.8. Пористые полимерные сорбенты.....                                                                                              | 98         |
| 2.3.9. Органические сорбенты.....                                                                                                     | 116        |
| 2.3.10. Способы приготовления сорбентов.....                                                                                          | 125        |
| <b>Глава 3. Анализ равновесного пара.....</b>                                                                                         | <b>127</b> |
| 3.1. Характерные особенности анализа равновесного пара.....                                                                           | 127        |
| 3.2. Теоретические основы анализа равновесного пара.....                                                                              | 128        |
| 3.3. Определение коэффициентов распределения вещества в системе парофазного анализа жидкость-газ.....                                 | 133        |
| 3.4. Статический вариант анализа равновесного пара.....                                                                               | 137        |
| 3.5. Динамические варианты анализа равновесного пара.....                                                                             | 143        |
| 3.6. Способы повышения чувствительности анализа равновесного пара...                                                                  | 146        |
| 3.7. Дозирование равновесной паровой фазы в хроматограф.....                                                                          | 148        |
| 3.8. Диагностика маслонаполненного электрооборудования с использованием анализа равновесной паровой фазы.....                         | 151        |
| 3.8.1. Основные сведения о силовых трансформаторах.....                                                                               | 152        |
| 3.8.2. Системы охлаждения силовых трансформаторов.....                                                                                | 155        |
| 3.8.3. Основные характеристики трансформаторного масла.....                                                                           | 160        |
| 3.8.4. Очистка и сушка трансформаторного масла.....                                                                                   | 165        |
| 3.8.5. Старение изоляции силовых трансформаторов.....                                                                                 | 168        |
| 3.8.6. Контроль технического состояния силовых трансформаторов...                                                                     | 171        |
| 3.8.7. Оценка технического состояния силовых трансформаторов...                                                                       | 175        |
| 3.9. Диагностика технического состояния силовых трансформаторов методом анализа равновесного пара.....                                | 182        |
| 3.9.1. Обработка результатов хроматографического анализа газов, растворенных в масле.....                                             | 206        |
| 3.9.2. Пример определения градуировочной характеристики хроматографического комплекса и ее метрологических параметров по $C_2H_4$ ... | 211        |

|                                                                                                          |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.9.3. Пример обработки результатов анализа растворенных в масле газов.....                              | 215        |
| 3.9.4. Определение фурановых соединений в трансформаторном масле методом тонкослойной хроматографии..... | 217        |
| 3.9.5. Определение ионола в трансформаторном масле методом тонкослойной хроматографии.....               | 222        |
| 3.9.6. Определение ионола в трансформаторном масле газохроматографическими методами.....                 | 225        |
| 3.9.7. Определение фурановых соединений в трансформаторном масле газохроматографическими методами.....   | 228        |
| <b>Глава 4. Количественный газохроматографический анализ.....</b>                                        | <b>231</b> |
| 4.1. Основные методы количественных расчетов.....                                                        | 233        |
| 4.1.1. Метод абсолютной градуировки.....                                                                 | 233        |
| 4.1.2. Метод внутренней нормализации.....                                                                | 234        |
| 4.1.3. Метод внутреннего стандарта.....                                                                  | 235        |
| 4.1.4. Метод контролируемого внутреннего стандарта.....                                                  | 236        |
| 4.1.5. Метод двойного внутреннего стандарта.....                                                         | 236        |
| 4.1.6. Метод добавки.....                                                                                | 237        |
| 4.1.7. Метод двойной добавки.....                                                                        | 237        |
| 4.1.8. Метод с асинхронным вводом пробы.....                                                             | 237        |
| 4.1.9. Градуировочный коэффициент.....                                                                   | 239        |
| <b>Глава 5. Газохроматографическая аппаратура.....</b>                                                   | <b>241</b> |
| 5.1. Устройство газового хроматографа.....                                                               | 241        |
| 5.1.1. Газовая схема хроматографа с детектором по теплопроводности.....                                  | 243        |
| 5.1.2. Газовая схема хроматографа с двумя детекторами.....                                               | 244        |
| 5.1.3. Газовая схема с двумя параллельными хроматографическими колонками.....                            | 247        |
| 5.1.4. Газовая схема с двумя последовательно соединенными хроматографическими колонками.....             | 249        |
| 5.1.5. Газовая схема с задерживающей хроматографической колонкой.....                                    | 250        |
| 5.1.6. Газовая схема хроматографа с обратной продувкой с двумя колонками.....                            | 253        |
| 5.1.7. Газовая схема хроматографа с обратной продувкой с одной колонкой.....                             | 253        |

|                                                                                                                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.1.8. Газовая схема хроматографа с полуобратной продувкой.....                                                                                              | 255 |
| 5.1.9. Газовая схема хроматографа с параллельной продувкой.....                                                                                              | 257 |
| 5.1.10. Газовая схема хроматографа с параллельной и полуобратной продувкой.....                                                                              | 257 |
| 5.2. Аналитический модуль хроматографа.....                                                                                                                  | 258 |
| 5.2.1. Термостат хроматографических колонок.....                                                                                                             | 258 |
| 5.2.2. Очистка газа-носителя.....                                                                                                                            | 262 |
| 5.2.3. Регулятор давления газа-носителя.....                                                                                                                 | 264 |
| 5.2.4. Регулирование и измерение расхода газа-носителя.....                                                                                                  | 266 |
| Приложение 1. Хроматографические растворители .....                                                                                                          | 271 |
| Приложение 2. Шкала полярности растворителей по Гильдебранту.....                                                                                            | 276 |
| Приложение 3. Жидкие диэлектрики в энергетики .....                                                                                                          | 278 |
| Приложение 4. Диагностика развивающихся дефектов трансформаторного оборудования по результатам хроматографического анализа газов, растворенных в масле ..... | 287 |
| Библиографический список .....                                                                                                                               | 301 |