

# SF<sub>6</sub> 新气痕量杂质气相色谱分析新方法 与电力行业 SF<sub>6</sub> 新气推荐标准

裘吟君, 陈晓琳, 姜宏仁  
(海南电力试验研究所, 海口 570203)

**摘要:** 介绍了一种 SF<sub>6</sub> 新气痕量杂质气相色谱分析的新方法。与 DL/T 920—2005《六氟化硫中空气、四氟化碳的气相色谱分析方法》相比较, 新方法可以从 SF<sub>6</sub> 新气中检出更多的痕量杂质, 甚至多达 17 种, 且方法高度智能化并便于普及。考虑到 SF<sub>6</sub> 新气中某些杂质会影响有关电力设备的使用寿命, 提出了电力行业 SF<sub>6</sub> 新气推荐标准的方案。

**关键词:** SF<sub>6</sub> 新气; 痕量杂质; 色谱方法; 标准

## A New Trace Impurity Gas Chromatography Analysis Method for SF<sub>6</sub> New Gas and Recommended Standard of SF<sub>6</sub> New Gas for Electric Power Industry

QIU Yinjun, CHEN Xiaolin, JIANG Hongren

(Hainan Electric Power Test and Research institute, Haikou, Hainan 570203, China;)

**Abstract:** A new chromatography analysis method of trace impurity in SF<sub>6</sub> new gas is introduced. In comparison with the method given in the DLT/920-2005, this new method can detect more kinds of trace impurity from SF<sub>6</sub> new gas, even up to 17, and it is intellectualized highly and easy to be popularized. Considering the fact that some kinds of trace impurity in SF<sub>6</sub> new gas endangers the lifespan of the power devices involved in SF<sub>6</sub>, the paper puts forward a scheme of recommendation standards of SF<sub>6</sub> new gas for the electric power industry.

**Key words:** SF<sub>6</sub> new gas; trace impurity; chromatograph method; standard

目前国内 SF<sub>6</sub> 新气生产与使用企业, 对 SF<sub>6</sub> 气体杂质的分析普遍采用 DL/T 920—2005《六氟化硫中空气、四氟化碳的气相色谱分析方法》<sup>[1]</sup>。

该方法受色谱柱、检测器选择限制, 无法直接检测到当前国内 SF<sub>6</sub> 新气中普遍含有的碳氟烷烃、碳氟硫化物、硫酰等多种有害杂质, 只是通过“酸度”和“可水解氟化物”的测定, 简单判断其中部分氟硫化物的含量。

因此, 导致了 SF<sub>6</sub> 新气生产企业对于 SF<sub>6</sub> 新气生产流程控制、产品质量等监督不到位, 也给 SF<sub>6</sub> 新气使用企业带来了一系列的问题。

### 1 SF<sub>6</sub> 新气气相色谱试验方法

鉴于 SF<sub>6</sub> 气体中某些杂质会影响有关电力设备的使用寿命<sup>[2]</sup>, 我们进行了电力行业 SF<sub>6</sub> 新气推荐标准的方案的研究。

#### 1.1 仪器配置

岛津 2010 气相色谱仪、并联 TCD、串联 TCD、FPD 检测器、色谱柱 (GASPRO-60m)、十通阀、惰性六通阀、惰性进样口、惰性喷嘴、惰性管线等。气路图详见图 1。

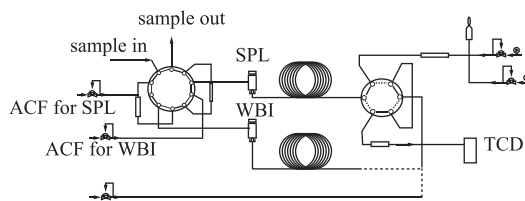


图 1 气相色谱气路配置图

Fig. 1 Configuration of Gas Route for Gas Chromatography

#### 1.2 试验参数

柱流, 2 mL/min; 进样口, 100 °C; TCD, 100 °C;

FPD, 250 °C; 分流进样方式, 分流比 2; 程序升温, 40 °C 保持 6 min, 按 15 °C/min 升至 220 °C, 保持 2 min; 进样量 300  $\mu$ L。

### 1.3 SF<sub>6</sub> 气体杂质气相色谱谱图

采用 TCD、FPD 检测器检测, SF<sub>6</sub> 气体杂质及分解产物 TCD、FPD 谱图, 详见图 2、图 3, 各物质出峰顺序与保留时间详见表 1。

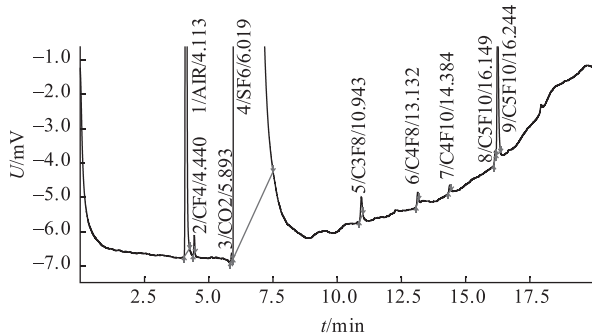


图 2 SF<sub>6</sub> 分解产物 TCD 色谱图

Fig. 2 SF<sub>6</sub> Decomposition Product TCD Chromatogram

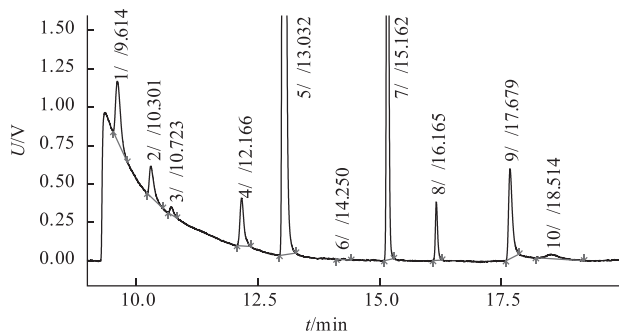


图 3 SF<sub>6</sub> 分解产物 FPD 色谱图

Fig. 3 SF<sub>6</sub> Decomposition Product FPD Chromatogram

表 1 TCD、FPD 出峰顺序与保留时间表

Tab. 1 TCD, FPD Timetable for the Peak-to-Order and Reservation

检测器	峰号	样品名称	保留时间 /min	检测器	峰号	样品名称	保留时间 /min
	1	COS	9.660		1	AIR	4.107
	2	H <sub>2</sub> S	10.301		2	CF <sub>4</sub>	4.44
	3	SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	10.769		3	CO <sub>2</sub>	5.973
	4	CF <sub>8</sub> S <sup>*</sup>	12.171		4	SF <sub>6</sub>	6.216
FPD	5	SF <sub>5</sub> OSO <sub>2</sub> F <sup>*</sup>	13.033	TCD	5	C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>	10.877
	6	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> S <sub>2</sub> <sup>*</sup>	14.228		6	C <sub>4</sub> F <sub>10</sub>	13.071
	7	CS <sub>2</sub>	15.162		7	C <sub>5</sub> F <sub>10</sub>	14.306
	8	SF <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	16.165		8	C <sub>6</sub> F <sub>12</sub>	16.097
	9	SO <sub>2</sub>	17.679				

\* 由于没有标样, 其定性有待进一步的确定。

其中, 图 2 的样气来自某厂 SF<sub>6</sub> 新气样品, 图 3 中 FPD 混合样气为在某厂 SF<sub>6</sub> 新气样品中再加入 SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、COS、CS<sub>2</sub> 的混合气样 (混合后的体积分数依次为 12.2×10<sup>-6</sup>, 30×10<sup>-6</sup>, 7.0×10<sup>-6</sup>, 27.2×10<sup>-6</sup>, 11.4×10<sup>-6</sup>)。

### 1.4 SF<sub>6</sub> 杂质组分定性

SF<sub>6</sub> 气体杂质各组分的定性, 采用岛津 2010 GCMS 气质联用仪谱库检索与标准样品双定性方式, 其中 SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、COS、CS<sub>2</sub> 采用标准气样定性 (标气提供方为上海基量标准气体有限公司), C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>、C<sub>5</sub>F<sub>10</sub>、C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>、CF<sub>8</sub>S、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>S<sub>2</sub>、SF<sub>5</sub>OSO<sub>2</sub>F 采用 GCMS, NIST05 谱库定性, 其中 CF<sub>8</sub>S、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>S<sub>2</sub>、SF<sub>5</sub>OSO<sub>2</sub>F 相似度约为 80%~90%, 鉴于上述 3 种组分目前在国内尚无处获取标准样品, 故其定性的准确性还有待今后在获取标样或采用其他更高级别的分析仪器来加以进一步的定性; SF<sub>10</sub>O<sub>2</sub> 定性由 GCMS 离子碎片峰确定, 空气、CF<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、SF<sub>6</sub> 定性取自相关文献<sup>[3]</sup>。

### 1.5 定量分析

#### 1.5.1 FPD 定量

FPD 火焰光度检测器为非线性检测器, 定量测定时, 被测物质的响应和含硫化物的体积分数  $\varphi$  的关系成指数函数,  $A = a \times \varphi^n$  ( $n \leq 2$ ), 即

$$\ln A = n \ln \varphi + \ln a.$$

式中:  $A$  为峰面积;  $\varphi$  为硫化物的体积分数;  $a$  为比例系数, 在双对数坐标图上, 峰面积响应值  $A$  对含硫化物的体积分数  $\varphi$  作图得一直线。实验表明, 截距  $\ln a$  随硫化物不同而异, 反映 FPD 对不同硫化物的灵敏度不同, 斜率  $n$  也随硫化物不同而异, 反映不同硫化物其体积分数对 FPD 信号的衰减速率有别。

有标准样品的 SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、COS、H<sub>2</sub>S、CS<sub>2</sub>、SF<sub>6</sub>、SO<sub>2</sub>, 采用标准样品进行定量。对于 CF<sub>8</sub>S、S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>S<sub>2</sub> 的定量, 由于目前暂无处购置标样, 故采用 SF<sub>6</sub> 相对校正因子方式进行相对定量, 依相对校正因子定义。采用文献[4]结果, S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O 相对 SF<sub>6</sub> 校正因子为 7.0, CF<sub>8</sub>S、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>S<sub>2</sub> 因无相关文献支持, 校正因子数取值参考 S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O 即同样取 7.0, 待有标样后再行修正。

#### 1.5.2 TCD 定量

TCD 热导检测器为线性检测器, 定量测定时, 被测物质的响应和 SF<sub>6</sub>、CF<sub>4</sub>、空气、CO<sub>2</sub>、氟烷烃

的体积分数成线性关系。空气、CO<sub>2</sub>、SF<sub>6</sub>采用 IEC 60480 相对校正因子分别取 0.48, 0.56 和 1; CF<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> 采用标准气样定量(标气提供方为上海基量标准气体有限公司), C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>、C<sub>5</sub>F<sub>10</sub>、C<sub>6</sub>F<sub>12</sub> 因无相关参考文献,均采用相对 C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>,取校正因子为 1,即假定等面积的 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>、C<sub>5</sub>F<sub>10</sub>、C<sub>6</sub>F<sub>12</sub> 氟烷烃体积分数响应值等同于 C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> 的体积分数,一旦购入上述标样后再对该系数进行重新校准。

### 1.5.3 FPD 检测器方法最低检限

经对已有标物 SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、COS、H<sub>2</sub>S、CS<sub>2</sub>、SF<sub>6</sub>、SO<sub>2</sub> 反复多次测试,各硫化物方法最低检限  $\phi_{\text{lim}}$  (体积分数) 详见表 2。

表 2 FPD 方法最低检限

Tab.2 FPD Method Minimum Detection Limit

气体组分	最低检限 $\phi_{\text{lim}}/10^{-6}$
SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	6
CO <sub>2</sub>	1
CS <sub>2</sub>	0.15
H <sub>2</sub> S	1.3
SF <sub>6</sub>	1.3
SO <sub>2</sub>	20

注: FPD 方法最低检限,指本试验方法可检测到的的各组分体积分数最低值。

### 1.5.4 FPD 检测器方法重现性

在相同的测试条件下,对 SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、COS、H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub>、CS<sub>2</sub> 进行重现试验,SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、COS、H<sub>2</sub>S、CS<sub>2</sub> 平均偏差分别为 0.4、0.22、0.08、0.04。其测试结果见表 3。

表 3 方法重现性试验结果与误差

Tab.3 Method Reproducibility Findings of Trials and Error

气体组分	测试体积分数 $\phi/10^{-6}$					平均值 $\bar{\phi}/10^{-6}$	平均偏差 $/10^{-6}$
	9.6	8.7	9.7	10.3	9.4		
SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	9.6	8.7	9.7	10.3	9.4	9.5	0.4
COS	2.3	2.6	2.6	2.1	2.0	2.3	0.22
H <sub>2</sub> S	1.4	1.3	1.6	1.3	1.4	1.4	0.08
CS <sub>2</sub>	2.0	2.0	1.9	1.9	1.9	1.9	0.04

## 2 SF<sub>6</sub> 新气杂质分析与试验结果

为查明目前 SF<sub>6</sub> 新气产品质量,对市场上的 SF<sub>6</sub> 新气进行气相色谱定性定量分析,同时对运行近 20 年的 ABB SF<sub>6</sub> 气体绝缘组合电器(含断路器)气室

中 SF<sub>6</sub> 气体杂质也进行检测,检测结果表明, SF<sub>6</sub> 新气中不同生产厂家,其 SF<sub>6</sub> 新气中杂质成分与体积分数有较大出入,现将具代表性气相色谱试验结果进行汇总,汇总结果详见表 4。

表 4 SF<sub>6</sub> 新气气相色谱数据汇总表

Tab.4 SF<sub>6</sub> New Gas Chromatography Data Summary Table

杂质	杂质的体积分数 $\phi/10^{-6}$					
	中核兰州 504 新气	中核红华新气	洛阳黎明 I 新气	洛阳黎明 II 新气	蓬莱站新气	ABB GIS SF <sub>6</sub> 断路器气体
SO <sub>4</sub> <sup>+</sup> SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0
CF <sub>4</sub>	602	185	182	149	198	157
C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>	102	34	678	233	952	21
CF <sub>3</sub> S*	2.15	0	3.2	0	6.45	0
SF <sub>5</sub> OSO <sub>2</sub> F*	12.78	2.3	14	5.42	26.02	0
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> S <sub>2</sub> *	0.55	0.24	2.17	0.45	1.76	0
CS <sub>2</sub>	0	0	0.47	0.34	0	0
C <sub>5</sub> F <sub>10</sub>	65	0	309	13	174	0
S <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O	13.12	0	89	1.03	26.97	0.18
C <sub>6</sub> F <sub>12</sub>	15	0	51	0	3.87	0.25
C <sub>4</sub> F <sub>10</sub>	83	35	320	48	214	34

\* 由于没有标样,其定性有待进一步的确定。

## 3 气相色谱定性定量分析与软件

在定性定量方法的基础上,我们还研究开发了定性定量分析方法软件,该软件对 SF<sub>6</sub> 杂质的分析,采用二针进样 TCD、FPD 分步检测,40 min 内 17 种组分定性定量同步完成,具有检测方便快捷、准确,高智能化等诸多优点。

## 4 电力 SF<sub>6</sub> 新气推荐(试用)标准

### 4.1 SF<sub>6</sub> 新气质量控制标准(推荐)

经对高杂质含量的 SF<sub>6</sub> 气体与低杂质含量的 SF<sub>6</sub> 在同一内部缺陷下,进行的比对模拟试验证明,当绝缘设备内 SF<sub>6</sub> 新气中含有全氟烷烃(C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>、C<sub>5</sub>F<sub>10</sub>、C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>)、氟化硫酰(S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O、SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)、碳硫化物(COS、CS<sub>2</sub>)及碳硫氟化物(CF<sub>3</sub>S、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>S<sub>2</sub>、SF<sub>5</sub>OSO<sub>2</sub>F)等多种杂质时,当气室内部发生电晕、火花等放电故障时,随着杂质体积分数总量的增加,放电分解产物 SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、SO<sub>4</sub>、SO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 快速增加,由于 SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、SO<sub>4</sub>、SO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 均为具酸性的腐蚀

性气体,又极容易水解,为此推断, SF<sub>6</sub> 新气中的杂质影响设备寿命,尤其是开断设备。

通过 SF<sub>6</sub> 新气的气相色谱分析抽查、考虑现有标准及推荐(试用)标准推出后的可操作性,初步提出 SF<sub>6</sub> 新气质量控制标准(推荐),详见表 5。

表 5 SF<sub>6</sub> 电气设备 SF<sub>6</sub> 新气质量控制标准(推荐)

Tab. 5 SF<sub>6</sub> Electrical Equipment SF<sub>6</sub> New Gas Quality Control Standards (Recommended)

SF <sub>6</sub> 电气设备	检测手段或方法	检测周期	新气杂质与分解产物限制指标 ( $\varphi$ 为体积分数, $w$ 为质量分数)	处理与故障判据
			$\varphi(\text{SO}_2\text{F}_2+\text{SOF}_4+\text{SO}_2+\text{SOF}_2) \leq 0.1 \times 10^{-6}$	
			SF <sub>6</sub> 新气中 $\varphi(\text{C}_3\text{F}_8+\text{C}_4\text{F}_8+\text{C}_4\text{F}_{10}+\text{C}_5\text{F}_{10}+\text{C}_6\text{F}_{12}) < 100 \times 10^{-6}$	指标超限, 建议限制入网。
SF <sub>6</sub> 新气	GC (TCD+FPD)	到货及使用前	$\varphi(\text{S}_2\text{F}_{10}\text{O}) < 20 \times 10^{-6}$ $\text{CF}_8\text{S}+\text{SF}_5\text{OSO}_2\text{F}+\text{C}_2\text{F}_6\text{S}_2 < 20 \times 10^{-6}$	
			$w(\text{SF}_6) \geq 99.9\%$ , $w_{\text{air}} \leq 0.04\%$ , $w(\text{CF}_4) \leq 0.03\%$ ; $\varphi_{\text{总杂质}} < 1\ 000 \times 10^{-6}$	

#### 4.2 SF<sub>6</sub> 新气指标制定说明

1)  $\varphi(\text{SO}_2\text{F}_2+\text{SOF}_4+\text{SO}_2+\text{SOF}_2) \leq 0.1 \times 10^{-6}$ 。鉴于  $\text{SO}_2\text{F}_2+\text{SOF}_4+\text{SO}_2+\text{SOF}_2$  是放电的主要特征指标,大部分 SF<sub>6</sub> 新气可以达到该标准。

2) SF<sub>6</sub> 新气中  $\varphi(\text{C}_3\text{F}_8+\text{C}_4\text{F}_8+\text{C}_4\text{F}_{10}+\text{C}_5\text{F}_{10}+\text{C}_6\text{F}_{12}) < 100 \times 10^{-6}$ 。结合 IEC 60480:2004 导则和 GB 12022—2006 标准规定<sup>[3,5]</sup>,  $w(\text{SF}_6) \geq 99.9\%$ , 新气中杂质体积分数总量不得超  $1\ 000 \times 10^{-6}$ , CF<sub>4</sub> 的质量分数  $w(\text{CF}_4) \leq 0.03\%$  及空气的质量分数  $w_{\text{air}} \leq 0.04\%$ , 该含量下用色谱检测 TCD 基本不出峰,定性方法也易限制进口气,国产红华气都可以达到该标准。

3)  $\varphi(\text{S}_2\text{F}_{10}\text{O}) < 20 \times 10^{-6}$ , FPD 出小峰,进口气,国产红华气可以达到该标准。

4)  $\varphi(\text{CF}_8\text{S}+\text{SF}_5\text{OSO}_2\text{F}+\text{C}_2\text{F}_6\text{S}_2) < 20 \times 10^{-6}$ , FPD 出小峰,进口气和国产红华气可以达到该标准。

5)  $w(\text{SF}_6) \geq 99.9\%$ ,  $w_{\text{air}} \leq 0.04\%$ , 与 IEC 60480:2004 和 GB 12022—2006 标准的规定相同。

## 5 结 语

1) 国家标准 GB 12022—2006《工业六氟化硫》

采用 DL/T 920—2005《六氟化硫中空气、四氟化碳的气相色谱分析方法》进行纯度检测,即使对于含有较高浓度的全氟烷烃、碳硫氟化物、氟化硫酰杂质的 SF<sub>6</sub> 新气,其纯度检测的结果也均合格。结果导致了 SF<sub>6</sub> 新气生产企业对于 SF<sub>6</sub> 新气生产流程控制、产品质量等监督不到位,给使用单位带来了一系列的问题。本文给出了 SF<sub>6</sub> 气体痕量杂质气相色谱、气相色谱质谱定性定量分析新方法与分析软件,该方法与软件可对 SF<sub>6</sub> 气体中所含的多达 17 种组分进行同步定性定量分析,提高了 SF<sub>6</sub> 气体组分检测的准确性和灵敏度,使 SF<sub>6</sub> 杂质分析高度智能化,方便普及推广。

2) 根据数千个 SF<sub>6</sub> 气体样品试验结果发现,目前国内的 SF<sub>6</sub> 气体质量有较大的差异。中低品 SF<sub>6</sub> 新气中含有全氟烷烃(C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>、C<sub>5</sub>F<sub>10</sub>、C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>)、氟化硫酰(S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>O、SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)、碳硫化物(COS、CS<sub>2</sub>)及碳硫氟化物(CF<sub>8</sub>S、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>S<sub>2</sub>、SF<sub>5</sub>OSO<sub>2</sub>F)等多种杂质。

3) 建议电力系统内推广全新的 SF<sub>6</sub> 电气设备 SF<sub>6</sub> 新气质量控制标准(推荐),这对电力行业节能减排安稳运行有重大意义,对规范 SF<sub>6</sub> 生产企业,督促其提高产品质量,保护其可持续发展均有深远意义。

#### 参考文献:

- [1] DL/T 920—2005, 六氟化硫中空气、四氟化碳的气相色谱分析方法[S].
- [2] SMĚKAL K. The Analysis of the Dissociation Products of SF<sub>6</sub> Formed by the Electrical Discharge [D]. Brno, Czech Republic: Faculty of Electrical Engineering and Communication (FEEC), Brno University of Technology, 2003.
- [3] IEC 60408:2004, Guidelines for the Checking and Treatment of Sulfur Hexafluoride (SF<sub>6</sub>) Take from Electrical Equipment and Specification for Its Re-Use [S].
- [4] 王立. 六氟化硫中痕量杂质的分析检测技术及其在电弧分解气净化处理中的应用研究[D]. 北京:北京市劳动保护科学研究所, 1983.
- [5] GB 12022—2006, 工业六氟化硫[S].

收稿日期: 2009-05-21

作者简介:

袁吟君(1962),女,浙江宁波人,高级工程师,学士,长期从事电力化学分析与绝缘研究工作(e-mail) qiuyj@hn.csg.cn;

陈晓琳(1984),女,海南人,助理工程师,学士,从事电力化学分析工作;

姜宏仁(1955),女,吉林人,工程师,长期从事电力化学工作。