

GC-MS 对 SF₆ 分解产物中 SOF₂ 检测条件的研究

陈希颖

云南电力试验研究院(集团)有限公司化学环保研究所, 云南 昆明 650000

[摘要] 氟化亚硫酸 SOF₂ 是电气设备中使用的六氟化硫分解产物中常见的中间产物。文中描述了利用气相色谱质谱联用仪对 SF₆ 气体在不同条件下均会分解出的中间产物氟化亚硫酸 SOF₂ 进行检测。通过改变进样口温度、柱箱温度、分流比及辅助加热区温度等试验条件, 对比目标组分谱图质量, 从而寻找出最佳的试验条件组合, 以更精确的利用气相色谱质谱联用仪对 SOF₂ 进行检测。

[关键词] 六氟化硫; SF₆; 分解产物; 保留原生下标; 氟化亚硫酸; SOF₂; 检测; 气相色谱质谱联用仪; GC-MS

DOI: 10.33142/hst.v5i2.5973

中图分类号: TM81

文献标识码: A

Study on the Detection Conditions of SOF₂ in SF₆ Decomposition Products by GC-MS

CHEN Xiying

Chemical Environmental Protection Research Institute of Yunnan Electric Power Test and Research Institute (Group) Co., Ltd.,
Kunming, Yunnan, 650000, China

Abstract: Sulfurous fluoride SOF₂ is a common intermediate in the decomposition products of sulfur hexafluoride used in electrical equipment. This paper describes the use of gas chromatography-mass spectrometry to detect the intermediate product sulfurous fluoride SOF₂, which will be decomposed by SF₆ gas under different conditions. By changing the test conditions such as sample inlet temperature, column box temperature, split ratio and auxiliary heating zone temperature, the quality of target component spectrum is compared, so as to find the best combination of test conditions, so as to detect SOF₂ more accurately by gas chromatography-mass spectrometry.

Keywords: sulfur hexafluoride; SF₆; decomposition products; retain native subscript; thionyl fluoride; SOF₂; testing; gas chromatography-mass spectrometry; GC-MS

引言

随着检测技术和分析仪器的不断发展和进步, 电力技术人员已经逐步把气体分析技术运用到充六氟化硫电气设备的各类故障诊断中。不同设备内的放电类型, 由于放电能量的高低不同, 会导致六氟化硫气体分解产生不同种类的分解产物, 根据这些分解产物的类型或各自的占比, 能够大概判断设备故障类型及故障程度。氟化亚硫酸(SOF₂)作为六氟化硫气体分解产物的主要组分, 能够对其进行准确的定性及定量检测, 对六氟化硫分解产物分析有着重要的作用。

云南电力试验研究院(集团)有限公司化环所能够利用 GC-MS。SOF₂ 是 SF₆ 气体分解产物中存在的重要分解中间产物, SOF₂ 的检出对判断充 SF₆ 气体电气设备内的故障类型及故障趋势有着重要的指导意义。因此, 利用目前实验室 SF₆ 气体分解产物现有的检测设备, 探究出 SOF₂ 的检测方法, 才能提高实验室 SF₆ 气体分解产物的检测能力, 进一步完善 SF₆ 气体分解产物的检测项目。

1 六氟化硫电气设备放电类型

1.1 电弧放电

断路器在正常开、断操作下会产生电弧。若气室内产生短路故障也会发生电弧放电。电弧电流大小不同, 对应

的放电能量也不同^[1]。

1.2 火花放电

火花放电是一种气隙间极短时间的电容性放电, 能量较低。火花放电常发生在隔离开关开断操作中或高压试验中出现闪络时^[2]。

1.3 电晕放电

电晕放电或局部放电的产生, 是由于在六氟化硫气体绝缘设备中, 当某些部件处于悬浮电位时, 会导致电场强度局部升高, 此时设备中的金属杂质和绝缘子中存在的气泡导致电晕放电或局部放电^[3]。

2 氟化亚硫酸 SOF₂ 的产生

大量的研究表明, 在电弧放电中, SOF₂ 是六氟化硫主要的分解产物, 通常它是由最初分解产物 SF₄ 和水分作用后形成的。一般 SO₂ 是由 SOF₂ 与水分作用而生成的。在火花放电中, SOF₂ 也是六氟化硫的主要分解产物。但与电弧放电相比的, 火花放电中测得的 SO₂F₂/SOF₂ 比值有所增加。在电晕放电中, SOF₂ 同样也是六氟化硫主要的分解产物。但是 SO₂F₂/SOF₂ 比值远比电弧放电情况下的比值高, 在一定程度上也比火花放电中的比值高^[4]。

在没有放电存在时, 六氟化硫气体也可能发生热分解, 热分解产物可检测到 SOF₂^[5]。

3 利用 GC-MS 研究 SOF₂ 的检测方法

3.1 概述

选择气相色谱质谱联用仪(GC-MS),结合两者的优点,既能利用质谱图将浓度较低的 SOF₂ 准确性,又能够让各组分在适当的条件下充分的分离出峰,准确定量。

3.2 色谱柱及试验设备的型号及参数

化环所采用的色谱柱参数为:安捷伦色谱柱 AgilentGS-GASPRO60 m × 0.320 mm0.0 Micron-80 ~ 260/300℃;

使用的检测仪器 GC-MS 型号为:安捷伦 Agilent7890A-5975C。

利用 GC-MS 对 SF₆ 气体分解产物检测主要设置的仪器参数有:GC 进样口温度、GC 柱箱温度、GC 辅助加热区、GC 气体分流比、GC 气体流量、MS 离子源温度、MS 四级杆温度、EI 电压值。

3.3 设备相关参数的设置

3.3.1 固定参数

EI 电压值:选择设置“相对值”,即采用设备自动调谐时的 EI 电压值;

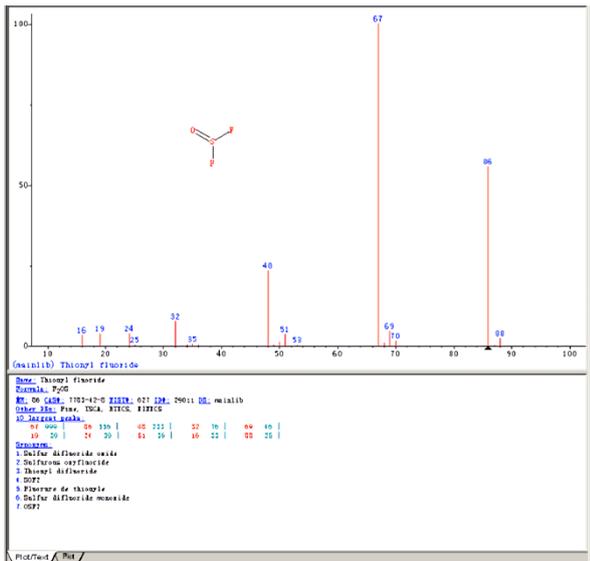


图 1 SOF₂ 的标准质谱图

离子源温度:230 ℃;四级杆温度:150 ℃。

采集质谱数据时同时采用全扫描及选择离子扫描模式对质谱图进行扫描。图 2 为美国国家科学技术研究所出版,收有 64K 张标准质谱图的 NIST 库中检索出的 SOF₂ 的标准质谱图。图 2 为全扫描模式参数设置表;图 2 为选择离子扫描模式参数设置表。

图 2 表明, SOF₂ 的标准质谱图中特征分子离子峰,相对强度由高到低分别为:67、86、48、32。由于质荷比为 32 的分子离子峰和 SO₂ 其中一个特征分子离子峰重合,因此不将 32 作为 SOF₂ 的特征分子离子峰。图 2 表明,考虑应将目前能够检测的分解产物的特征离子质量数都包括

在内,故将检测方法的质量数扫描范围定为大范围:29.0 amu~150.0 amu。图 3 表明,根据图 1 中显示的 SOF₂ 的标准质谱图中特征分子离子峰,特将质荷比为 67、86、48 这三个质量数设定为选择离子扫描模式的特征分子离子峰的质量数,以提高仪器对特定物质的灵敏度,确保能够准确对低浓度的 SOF₂ 进行定性。



图 2 全扫描模式参数



图 3 选择离子扫描模式参数

3.3.2 变量参数

GC 进样口温度、GC 柱箱温度、GC 辅助加热区、GC 气体分流比。

通过调整这些可变量参数进行试验,找到 SOF₂ 最佳的检测所需设置的参数条件,要求峰形好,出峰时间与其他组分不重叠。

3.4 对各变量参数的设定的探究

利用 SOF₂ 标准气体进样,经过反复多次的调整各变量参数,总结如下:

(1)在分流比不变的情况下(以分流比 10:1 为例),将进样口、柱箱温度由 50 ℃增加至 90 ℃。两者的温度均会影响 SOF₂ 的出峰时间。两者温度均升高,相应的

出峰时间就会相对提前。相对于进样口温度的改变影响，柱温箱温度的变化对出峰时间的影响更明显。如图 4~图 6 及表 1。

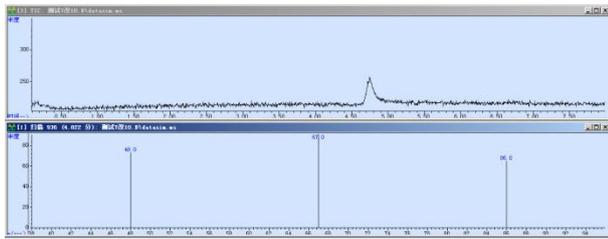


图 4 进样口 50℃，柱温箱 50℃

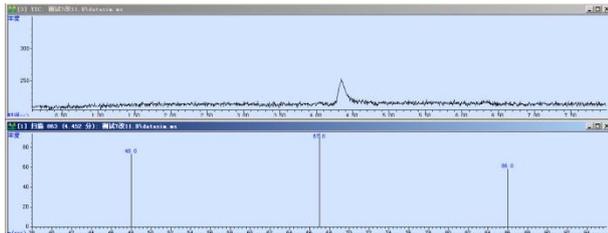


图 5 进样口 50℃，柱温箱 60℃

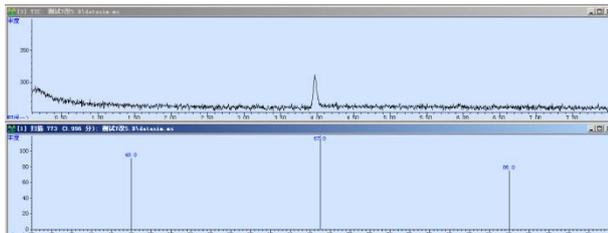


图 6 进样口 90℃，柱温箱 90℃

表 1 温度对出峰的影响

进样口温度 ℃	柱箱温度 ℃	分流比	出峰时间 min	相应信号 (峰面积)
50	50	10 : 1	4.746	262
50	60		4.346	205
90	90		3.966	176

(2) 在进样口、柱温箱温度保持不变的情况下，只对进样分流比进行调整。进样分流比改变，气体总流量随之改变。若气体总流量变小，则会导致 SO₂ 的色谱峰型明显变差，有拖尾的现象。如图 7~图 13 及表 2。用分流比为 2: 1 时的峰型和分流比为 8: 1 的峰型进行比较，前者的色谱峰有明显的拖尾现象，峰型不对称。

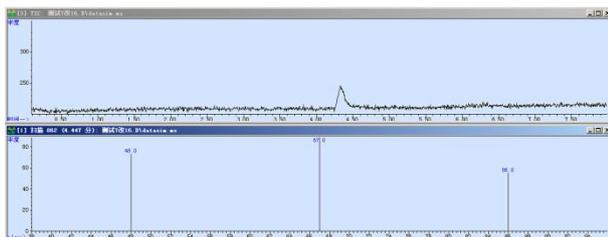


图 7 分流比 5: 1

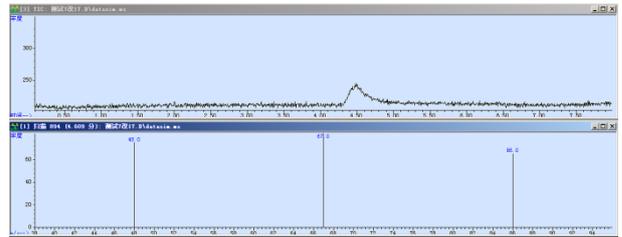


图 8 分流比 2: 1

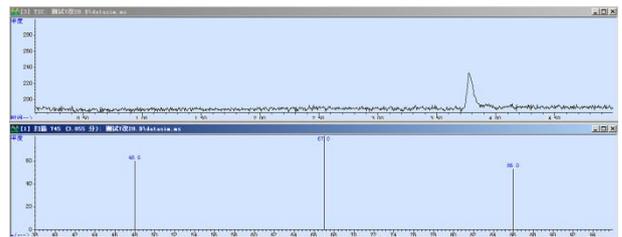


图 9 分流比 8: 1

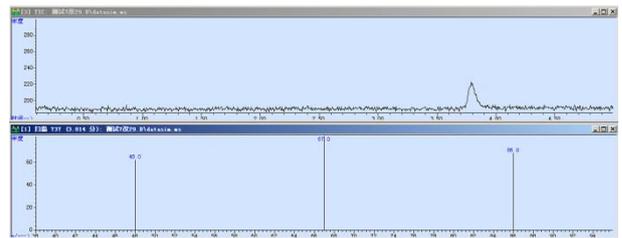


图 10 分流比 7: 1

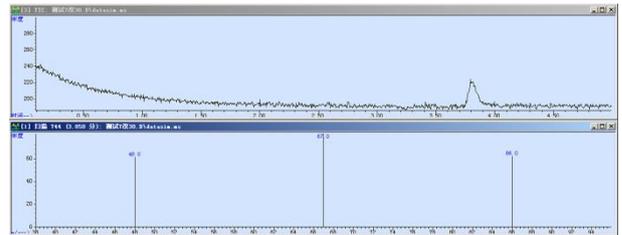


图 11 分流比 6: 1

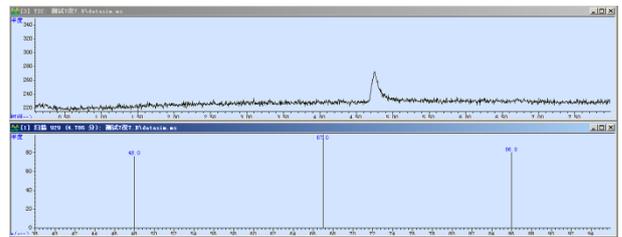


图 12 分流比 5: 1

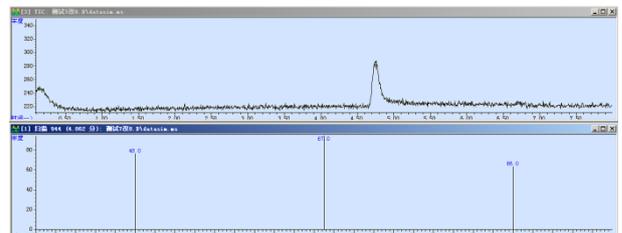
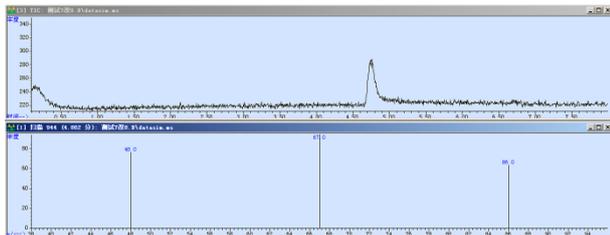
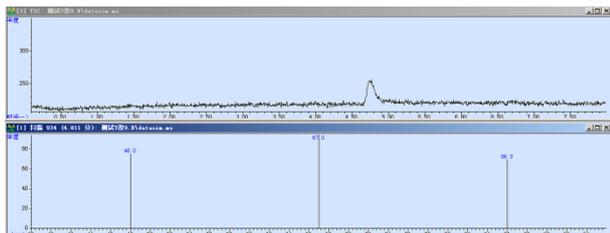
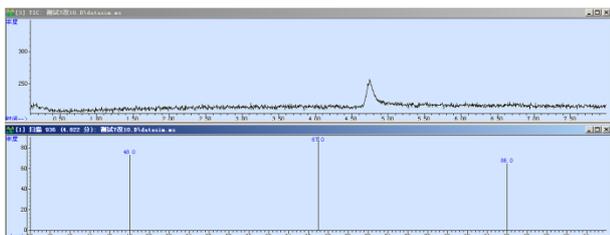


图 13 分流比 10: 1

表2 分流比对出峰的影响

进样口温度 ℃	柱箱温度 ℃	分流比	出峰时间 min	相应信号 (峰面积)
80	50	5: 1	4.330	243
80	50	2: 1	4.477	387
90	80	8: 1	3.774	145
90	80	7: 1	3.789	112
90	80	6: 1	3.794	139
50	50	5: 1	4.751	304
50	50	10: 1	4.756	460

在进样口、柱温箱温度及分流比保持不变的情况下,对辅助加热区温度进行调整。所谓的辅助加热区,即色谱柱从色谱仪端进入到质谱端的这一段柱子仪器另行增加的温度控制区。如图14~图16及表3。辅助加热区的温度变化对于SO₂的色谱峰出峰时间影响不大。


图14 辅助加热区温度: 80℃

图15 辅助加热区温度: 100℃

图16 辅助加热区温度: 60℃
表3 辅助加热区温度对出峰的影响

进样口 温度 ℃	柱箱 温度 ℃	分流比	辅助 加热区 ℃	出峰时间 min	相应信号 (峰面积)
50	50	10:1	80	4.756	460
			100	4.766	263
			60	4.746	262

通常情况下, SF₆气体分解产物中的 SO₂浓度是比较小的。要检测此类低浓度的组分就需要把仪器的各参数配比到最合适状态,否则会影响该组分的定性及定量。既要确保 SO₂色谱峰能够正常出峰,出峰时间不能和其他组分的出峰时间有交叉重叠的情况,同时也要保证该组分的色谱峰峰型正常,无异常峰型现象。

通过分析对比大量的 SO₂标准气体试验数据和与之匹配的色谱、质谱图,最终选择 SO₂的检测条件列于表4中。

表4 SO₂的检测条件

进样口温度 ℃	柱箱温度 ℃	分流比	辅助加热区 ℃	出峰时间 min
70	50	8:1	60	4.00~4.50

4 结束语

充 SF₆电气设备在运行过程中根据运行工况会发生很多极其复杂的化学方应,某些组分一经生成就参与到其他反应中而难以检测。

目前,无论是大量的理论研究、模拟实验还是 SF₆充气电气设备发生的实际故障缺陷案例都表明:在绝大多数情况下, SF₆气体产生的分解产物中都会存在 SO₂。SO₂既是 SF₆气体分解的最终产物,同时也是进一步参与其他复杂反应生成其余分解产物的中间产物。SO₂的检出结合其他能够检出的分解产物类型及含量是可以大致判断气室内的故障类型、程度及趋势的。因此,在 SF₆气体分解产物的检测工作中,对 SO₂的检测显得意义重大。

虽然 SF₆气体分解组分分析 SO₂及其在电力设备绝缘缺陷诊断中应用的研究还处于初步阶段,仍然存在很多值得深入研究的问题。在如今检测手段不断更新的背景下,利用现有的实验仪器,摸索适用于该仪器的方法条件来对某些重要物质进行检测,是实验室检测能力得到提高的重要表现之一,也是实验室应该具备的能力之一。

在摸索出 SO₂的检测方法后,对现有 SF₆气体分解产物的检测工作的精确度方面还有很大的提高空间,这也是后续实验室对 SF₆气体分解产物检测工作的重点。

【参考文献】

[1]孟玉婵,朱芳菲. 电气设备用六氟化硫的检测与监督[M]. 北京:中国电力出版社,2009.

[2]张利燕. 电力设备用 SF₆气体技术问答[M]. 北京:中国电力出版社,2011.

作者简介:陈希颖,(1986.4-),女,云南省,昆明市,汉族,本科,应用化学专业,工程师。