

文章编号:1000-582X(2009)07-0798-06

GC-FTIR 技术在六氟化硫气体分解产物分析中的应用

姚强¹,常涛^{1,2},刘永¹,邱妮¹,张晓星²

(1. 重庆电力科学试验研究院, 重庆 400015;

2. 重庆大学输配电装备及系统安全与新技术国家重点实验室, 重庆 400030)

摘要:对六氟化硫气体分解产物的组成及其浓度进行及时地分析和测定与六氟化硫设备安全运行密切相关。应用气相色谱——傅里叶变换红外光谱联用技术,将六氟化硫分解气体通过气相色谱技术进行组分分离,再经红外光谱仪对分离组分进行定性分析,对谱图进行多次的差谱处理,检索相关谱图并确定气体的成分,生成了红外频谱-官能团吸收强度-气相色谱保留时间的三维图谱。通过单一气体分析和现场实测表明,该技术能够对分解气体组分进行定性和定量分析,利用气体组分浓度判断设备的故障情况和实际故障情况十分吻合,证明该方法可用于气体绝缘组合电器故障诊断。

关键词:六氟化硫气体;局部放电;分解产物

中图分类号:TM213

文献标志码:A

Application of GC-FTIR technology in the analysis of SF₆ decomposition products

YAO Qiang¹, CHANG Tao^{1,2}, LIU Yong¹, QIU Ni¹, ZHANG Xiao-xing²

(1. Chongqing Electric Power Test and Research Institute, Chongqing 400015, P. R. China;

2. State Key Laboratory of Power Transmission Equipment & System Security and New Technology, Chongqing University, Chongqing 400030, P. R. China)

Abstract: The composition of SF₆ decomposition products is directly associated with the safe operation of equipment. Through GC-FTIR coupling technique, the SF₆ decomposition products are divided, the qualitative analysis is made with FTIR to the outlier, and spectrogram was processed with subtract and searched the analogous one. Above data is used to generate the tridimensional atlas of infrared spectrum-absorbance-GC holding time. Single gas analysis is compared with local measurement, the foregoing method can make the qualitative analysis and quantitative analysis for the decomposition products, the fault features detected by gas composition and chroma is anastomotic with the actual fault, the result indicates that this method can be used in GIS fault diagnosis.

Key words: SF₆ gas; partial discharge; decomposition product

六氟化硫(SF₆)气体是一种非常理想的绝缘和灭弧介质,目前已经越来越广泛地应用于断路器、气

体绝缘组合电器、气体绝缘变压器、气体绝缘电缆等各种输变电设备中。纯六氟化硫气体是无色、无味、

收稿日期:2009-03-10

基金项目:重庆市科技攻关项目(CSTC,2007AC2041)

作者简介:姚强(1972-),男,重庆电力科学试验研究院高级工程师,主要从事绝缘化学分析方向的研究,

(E-mail)yaoqiang@cqep.com.cn。

欢迎访问重庆大学期刊社 <http://qks.cqu.edu.cn>

无毒和不可燃的,理化性质稳定,但在放电条件下,会生成一些有害的低氟化物,这些物质反应能力极强,当有水分和氧存在时,这些分解产物又会与电极材料、水分等进一步反应生成组分十分复杂的多种化合物。它不仅会使设备绝缘性能下降,而且会对电气设备和人身带来严重的不良后果^[1-6]。

对于 SF₆ 气体的分解产物,目前多采用气相色谱法或红外吸收光谱法单独进行分析。由于 SF₆ 及其分解产物在红外吸收区域内吸收峰很多,彼此干扰而影响测定,单独用红外吸收光谱对其进行扫描,很难辨识出分解产物的成分。而气相色谱技术是一种定量的半定性分析方法,确切地说,气相色谱是一种分离技术,因而在利用它对未知物进行定性分析时其局限性就明显地显示出来,因为仅仅利用保留时间这一特征进行定性显然是不够的^[7-10]。而采用气相色谱——傅里叶变换红外光谱(gas chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy, GC-FTIR)技术,先将待测组分通过色谱进行分离后再用红外光谱仪进行检测,能够将 2 种方法很好地结合起来,既很好地利用了色谱优良的分性能,又能发挥红外光谱准确性的特点。

1 傅里叶变换红外光谱分析平台

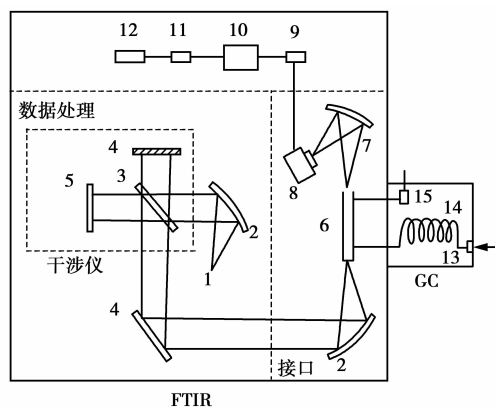
GC-FTIR 由一台气相色谱仪通过光管接口与一台傅里叶变换红外光谱仪连接而成,如图 1 所示。它是由气相色谱系统将样品各组分分离,各组分按分离顺序通过接口后由红外系统进行扫描,得到各组分的系列红外光谱图,再由计算机进行处理,从而得到各组分的红外信息,对混合物进行准确定性分析。

1.1 傅里叶变换红外光谱

美国热电尼高力公司的 Nicolet6700 型傅里叶红外光谱仪(FTIR),它由光源、干涉仪、检测器、数据处理系统和谱图检索系统组成。采用动态调整迈克尔逊干涉仪,具有多通道、大容量、扫描速度快、检测灵敏度高等特点。最高分辨率可达 0.1 cm⁻¹,光谱范围为 7 800~350 cm⁻¹,扫描速度最快 65 张/s,具有计算机识谱、计算机检索、计算机差谱等功能。FTIR 和 GC 模块采用镀金光管连接,MCT 检测器,用液氮进行冷却,光管和传输线温度可控。

1.2 气相色谱

美国 Agilent6890N 气相色谱仪,色谱柱采用长约 1.83 m、内径约 3.18 mm 的 Porapak-QS 特氟龙填充柱。联用时,用毛细传输管将色谱柱出口和光管入口接通,光管出口再用毛细管柱连接在气相色



1. 光源;2. 抛物面镜;3. 分束器;4. 固定镜;5. 移动镜;
6. 光管;7. 椭圆面镜;8. 红外检测器;9. A/D 转换器;
10. 计算机;11. D/A 转换器;12. 绘图仪;
13. 样品汽化室;14. 色谱柱;15. 色谱检测器。

图 1 GC-FTIR 联用仪示意图

谱热导检测器上。

1.3 实验条件

红外光谱仪:动镜速度为 0.632 9 cm/s,扫描次数为 16,谱图分辨率为 4 cm⁻¹,光谱范围为 4 000~650 cm⁻¹,光管温度设定为 50 °C,传输线温度为 55 °C,检测器采用 MCT。气相色谱仪:载气为 He 气,进样口温度为 100 °C,检测器温度为 160 °C,恒温,流量为 10 mL/min,采用阀进样,检测器采用 TCD。

2 单一气体分析

运行中的 SF₆ 气体分解产物成分主要包括生产过程或充装过程中混入的气体,如 CF₄、CO、CO₂、H₂O 等,以及 SF₆ 在电气设备中经电晕、火花和电弧放电分解产生各种分解产物,如 C₂F₆、SOF₂、SO₂F₂、SF₄、SOF₄、SO₂ 等(见表 1)。

表 1 SF₆ 及其分解产物的红外特征吸收峰

气体名称	波数/cm ⁻¹
SO ₂ F ₂	1 501, 1 269, 885
C ₃ F ₈	1 249, 1 116
C ₂ F ₆	1 348, 1 261, 1 208, 1 153, 1 006, 732
CF ₄	1 278
SOF ₂	1 339, 808, 746
SF ₄	872, 730
SO ₂	1 371, 1 350, 1 151, 1 134
SF ₆	946

通过阀进样,用联机方法通过对单一纯物质进行扫描,可以得到该物质的气相色谱图、红外光谱图以及红外频谱-官能团吸收强度-气相色谱保留时间的三维谱图。气相色谱图主要用于定量分析,红外光谱图和红外色谱图主要用于定性鉴别。通过红外扫描 SO_2F_2 可以发现其特征吸收峰在 $1\ 501$ 、 $1\ 269$ 、 $885\ \text{cm}^{-1}$ 处(见图 2),从三维谱图(见图 3)能够更清楚直观地展示三者的关系。

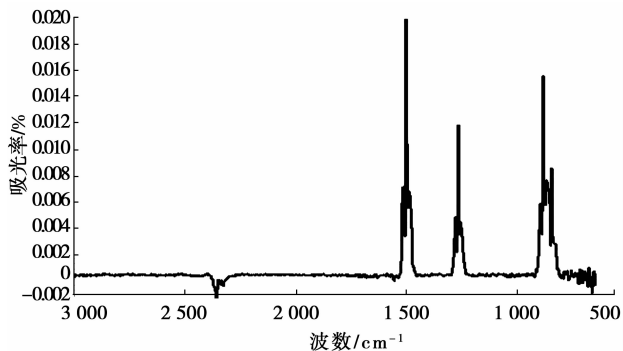


图 2 SO_2F_2 红外光谱图

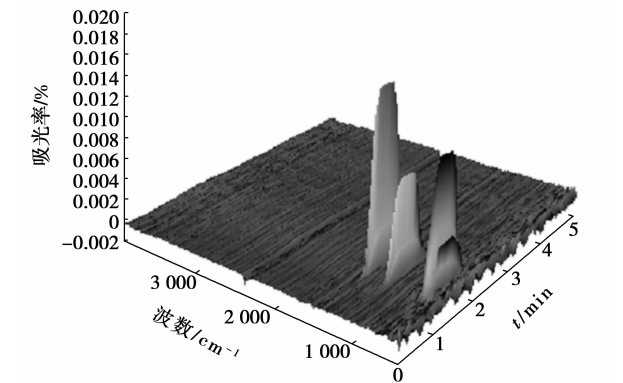


图 3 三维谱图

采用同样的方法可得出 SOF_2 、 SF_4 、 SO_2 、 CF_4 等分解产物的红外特征吸收谱图(见图 4-7)。

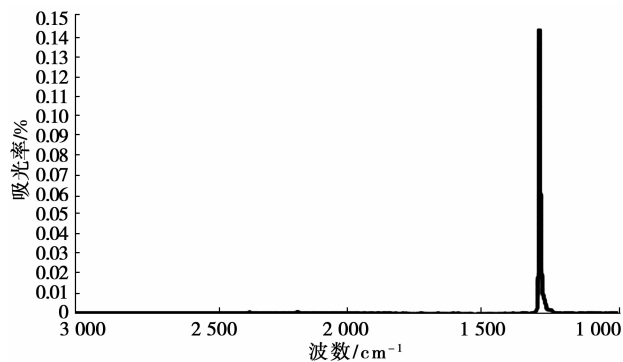


图 4 CF_4 红外光谱图

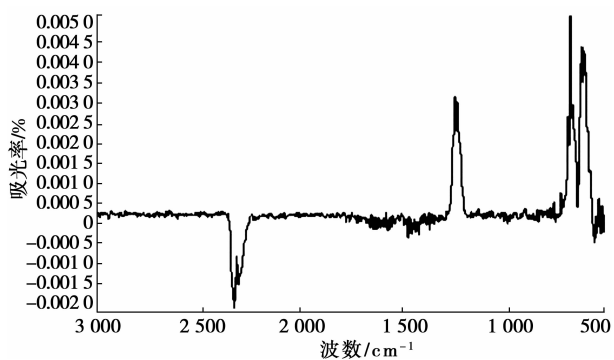


图 5 SOF_2 红外光谱图

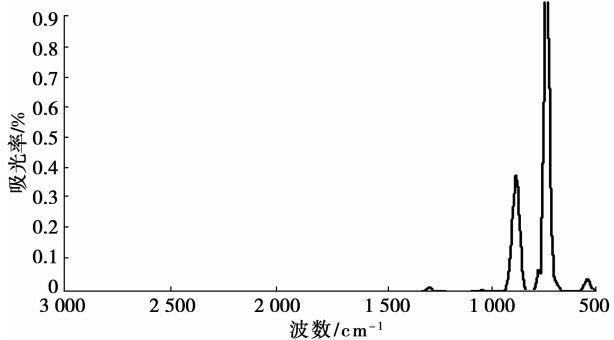


图 6 SF_4 红外光谱图

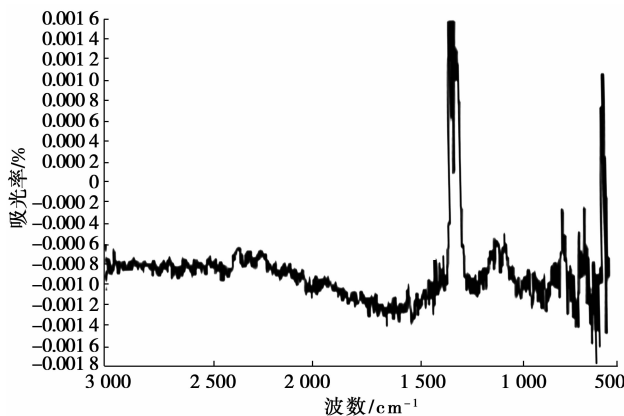


图 7 SO_2 红外光谱图

3 故障实例分析

2008 年 1 月 15 日重庆水碾变电站 220 kV 气体绝缘组合电器母差保护动作, #263 间隔发生故障,但当时故障具体部位及原因不明,工作人员首先用检测管技术对故障进行了定位,然后用钢瓶采集了故障间隔内 2 个独立气室 #2631、#2632 的气体带回实验室进行分析,分析结果判定 #2631 是发生故障的气室, #2632 是正常的气室。

对故障气体采用 GC-FTIR 法对其进行了分析。样品气体经气相色谱分离后,依次通过光管进入红外光谱仪,通过光谱仪的同步扫描,可以从得到的红外色谱图的不同时间提取不同物质对应的红外光谱图,对其进行谱图分析。

图 8 中的谱图 b 是从红外色谱图的 1.033 min 处提取一张红外光谱图,在谱图 b 中不仅有 SF_6 在 946 cm^{-1} 处的强吸收,而且还存在其他物质的吸收峰,无法通过计算机检索对其进行识别,但是通过比对在 $1\ 249$ 、 $1\ 116\text{ cm}^{-1}$ 处找到了与 C_2F_6 相同的吸收峰(谱图 a),证明在样品中存在 C_2F_6 分解产物。

图 9 中的谱图 c 是从红外色谱图的 2.68 min 处提取一张红外光谱图,虽然经过色谱分离,但仍然

有 SF_6 及部分分解产物的吸收峰,对其进行 2 次差谱及其他优化处理得到谱图 b,将其同 SOF_2 的标准谱图 a 进行比较,能够很清楚地看出二者有相同地吸收峰,同时用计算机进行检索,可以确定该样品中存在 SOF_2 分解产物。

图 10 中的谱图 c 是从红外色谱图的 2.79 min 处提取一张红外光谱图,同样使用差谱对其进行处理能够得到谱图 b,将其同 C_3F_8 的标准谱图 a 进行比较,发现二者有相同的吸收峰,可以确定该样品中也存在 C_3F_8 分解产物。

通过样品的三维谱图(图 11)分析,能够比较清楚地看出 SF_6 气体及其中的分解产物在不同时间和波数处的变化。

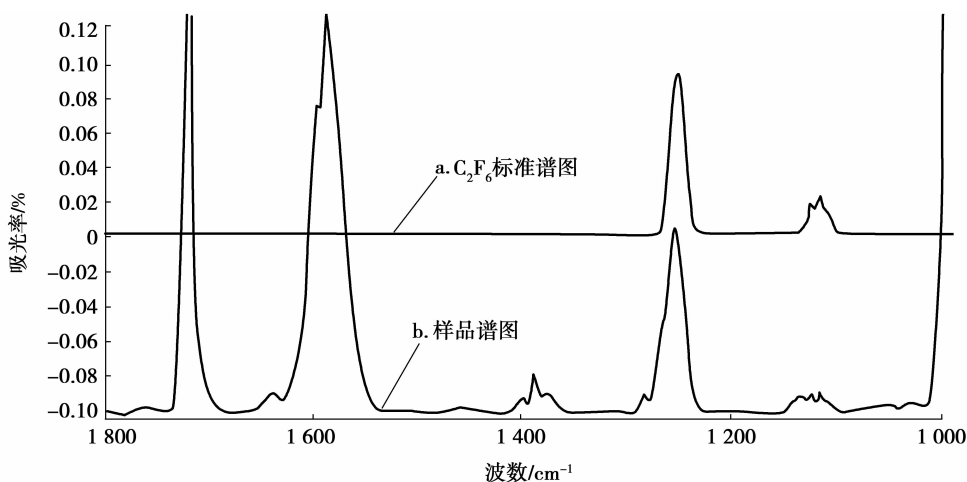


图 8 C_2F_6 标准谱图与混合样品谱图

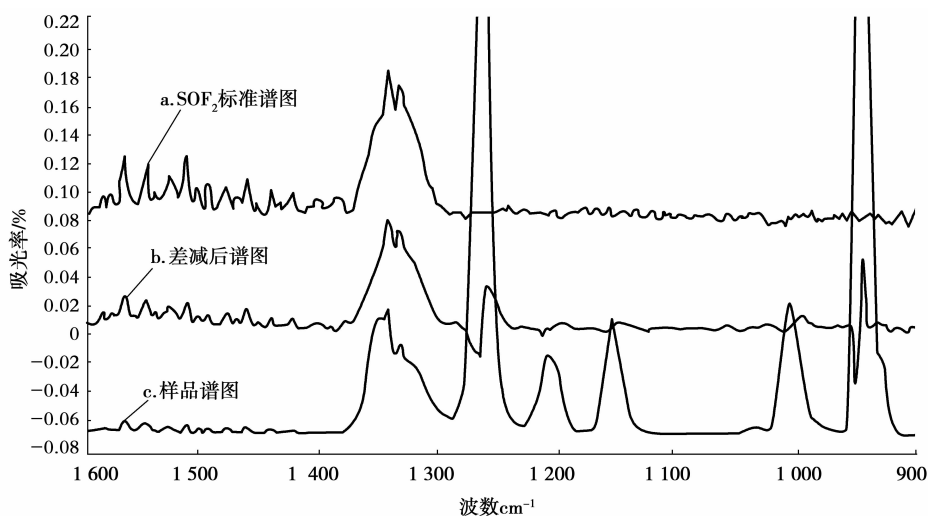


图 9 SOF_2 标准谱图与混合样品谱图

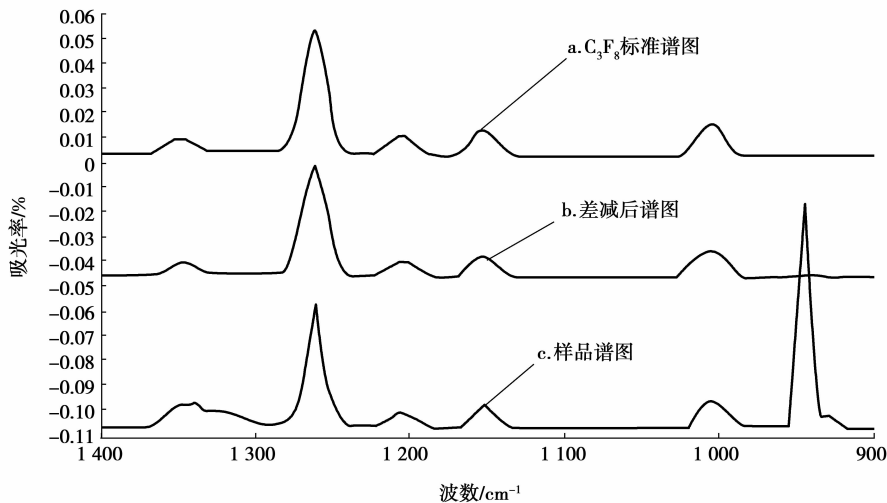
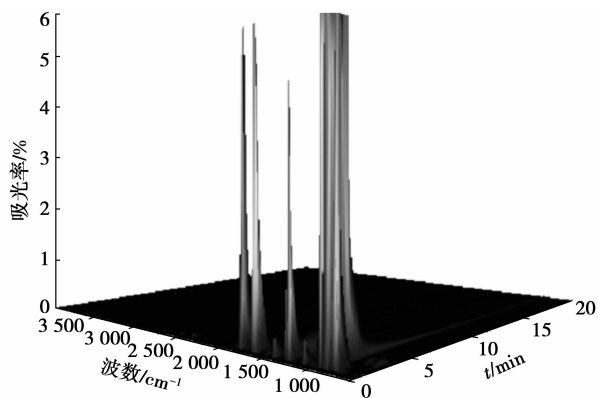
图 10 C_3F_8 标准谱图与混合样品谱图

图 11 混合样品的三维谱图

笔者利用气相色谱对这些分解产物进行定量分析。分析结果见表 2。

从表 2 中可以看到,正常运行的设备中 CO_2 、 CF_4 、 C_3F_8 的含量很小, CO 、 SO_2 、 SOF_2 、 SO_2F_2 的含量都为 0,但是发生故障后 CO_2 、 CF_4 、 C_3F_8 及 SOF_2 的含量都有明显的大幅增加,特别是 SOF_2 的含量变化很大。结合红外光谱的扫描结果分析,判断该设备发生了严重的涉及固体绝缘材料的电弧放电故障^[11-15]。通过对故障设备的解体,发现故障气室内发生了严重电弧放电故障,盆式绝缘子严重烧毁,最后认定是 #263 间隔内置式 CT 气室低位 A 相静触头触座上的屏蔽罩对地击穿放电。与用气体分析技术作出的故障性质判断是相符的。

表 2 气相色谱测试数据

组分	正常气室 #2632	故障气室 #2631
CF_4	6.0	591.8
CO	0	65.4
CO_2	10.0	234.4
C_3F_8	188.5	1 237.4
SOF_2	0	3 774.2
SO_2F_2	0	0
SO_2	0	0

4 结 语

准确对 SF_6 分解产物进行定性定量分析是判断设备故障的重要依据,由于 SF_6 气体分解产物的组分比较复杂, SF_6 气体对分解产物的影响较大,有些物质的保留时间也十分接近,用气相色谱法定性比较困难。通过 GC-FTIR 联用技术成功将 SF_6 气体分解产物进行了有效分离,并通过红外扫描对其进行准确定性,为故障判断提供了可靠依据,表明该技术在 SF_6 气体分解产物定性分析中是有效可行的。

参考文献:

- [1] 朱芳菲,孟玉蝉,郑铤. 六氟化硫气体分析技术[M]. 北京:兵器工业出版社,1998.
- [2] 黄晓晖. SF₆ 气体分析判断 500 kV TA 故障[J]. 高电压技术,2007(10):224-226.
HUANG XIAO-HUI. Judge 500 kV TA breakdown by analysis of SF₆[J]. High Voltage Engineering, 2007(10):224-226.
- [3] BEYWE C, KLOCKOW D, JENETT H. Influence of reactive SF_x gases on electrode surfaces after electrical discharges under SF₆ atmosphere[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2000, 17(2): 234-240.
- [4] YIALIZIS A, MALIK N H, QURWSHI A H, et al. Impulse breakdown and corona characteristics for Rod-Plane gaps in mixtures of SF₆ and nitrogen with less than 1% of SF₆ content[J]. IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems, 1979, 99(5): 1832-1840.
- [5] 卢立秋,郭军科,张桂贤. 放电故障的 SF₆ 设备分解产物总量分析[J]. 华北电力技术,2007(S1):150-152.
LU LI-QIU, GUO JUN-KE, ZHANG GUI-XIAN. Analyzing amount of SF₆ facilities decomposition product by electric discharge fault[J]. North China Electric Power, 2007(S1):150-152.
- [6] 张晓星,姚尧,唐炬,等. SF₆ 放电分解气体组分分析的现状和发展[J]. 高电压技术,2008,34(4):664-669.
ZHANG XIAO-XING, YAO YAO, TANG JU, et al. The actuality and perspective of proximate analysis of SF₆ decomposed products under partial discharge [J]. High Voltage Engineering, 2008,34(4):664-669.
- [7] VELA R, KRILE J T, NEUBER A A, et al. Pulsed volume and surface discharges in an SF₆ environment [C] // 2007 IEEE Pulse Power and Plasma Science Conference, June 17-22, 2007, Albuquerque, New Mexico USA. [S. l.]: IEEE, 2007:1831-1835.
- [8] 何华,倪坤仪. 现代色谱分析[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [9] 胡红红,姚唯建,王伟坚. 浅谈运行中六氟化硫全封闭组合电器的气体监督检测[J]. 广东电力,2007, 20(10):75-78.
HU HONG-HONG, YAO WEI-JIAN, WANG WEI-JIAN. On gas supervisory detection for sulphur hexafluoride gas-insulated metal-enclosed switchgear in operation[J]. Guangdong Electric Power, 2007,20(10): 75-78.
- [10] 肖登明,李旭光,秦松林. 特高压输变电系统中 GIS 气体放电特性[J]. 高电压技术,2007,33(6):11-13.
XIAO DENG-MING, LI XU-GUANG, QIN SONG-LIN. Gas discharge properties in GIS in UHV power transmission engineering[J]. High Voltage Engineering, 2007,33(6):11-13.
- [11] 钟山. GC-FTIR 联用分析数据处理技术比较[C] // 傅里叶变换红外光谱仪技术应用论文集. 北京: [出版者不详],2004:121-125.
- [12] SMEETS R P P, KERTESZ V, DUFOUMET D, et al. Interaction of a vacuum arc with an SF₆ arc in a hybrid circuit breaker during high-current interruption [J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2007, 35(4): 933-938.
- [13] International Electrotechnical Commission. IEC 60480—2004 Guidelines for the checking and treatment of sulfur hexafluoride(SF₆) taken from electrical equipment and specification for its re-use[S]. [S. l.]: International Electrotechnical Commission, 2005.
- [14] LINDQUIST T M, BERTLING L, ERIKSSON R. Circuit breaker failure data and reliability modelling [J]. Generation, Transmission & Distribution, IET, 2008, 2(6): 813-820.
- [15] 沈燕,黄丽,张仁熙,等. 介质阻挡放电降解 SF₆ 的研究[J]. 环境化学,2007(3):8-12.
SHEN YAN, HUANG LI, ZHANG REN-XI, et al. Decomposition of SF₆ by dielectric barriers discharge [J]. Environmental Chemistry, 2007(3): 8-12.

(编辑 李胜春)