



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103336070 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 16

(21) 申请号 201310236536. 9

(22) 申请日 2013. 06. 17

(73) 专利权人 广东电网公司电力科学研究院

地址 510080 广东省广州市越秀区东风东路
水均岗 8 号粤电大厦

(72) 发明人 唐念 周永言 李丽 王宇
黎晓淀

(74) 专利代理机构 广州知友专利商标代理有限公司 44104

代理人 周克佑 马赞斋

(51) Int. Cl.

G01N 30/02(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102353737 A, 2012. 02. 15, 全文.

CN 201319028 Y, 2009. 09. 30, 全文.

CN 101799458 A, 2010. 08. 11, 说明书第 3-4

页, 附图 2-4.

CN 203405450 U, 2014. 01. 22, 权利要求
1-5.

高建兵等. 液化石油气中硫化物的测定方法. 《分析仪器》. 2001, (第 1 期), 32-36.

韩丛碧等. 硫化学发光检测器-气相色谱法测定废气中挥发性硫化物. 《中国环境监测》. 2012, 第 28 卷 (第 3 期), 93-96.

王征等. GC-FID-SCD 联用技术同时测定汽油单体烃和硫化物分布的分析方法研究. 《分析仪器》. 2009, (第 6 期), 62-65.

审查员 李香波

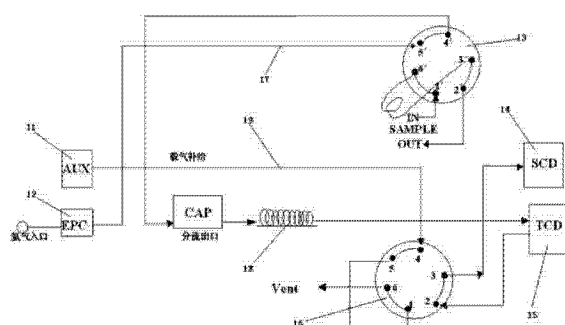
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

一种定量检测六氟化硫电气设备中含硫故障
气体组分的检测装置及方法

(57) 摘要

本发明公开了一种定量检测六氟化硫电气设备故障气体组分的检测装置, 包括分离色谱柱、热导检测器和硫化学发光检测器, 所述分离色谱柱与热导检测器相连, 热导检测器通过一个六通阀与硫化学发光检测器连接, 所述热导检测器的试样出口端与六通阀的通口 2 连接, 所述硫化学发光检测器的试样进口端与六通阀通口 3 连接, 控制六通阀的开关使其在进样时导通热导检测器和硫化学发光检测器的连接, 分离 SF₆ 时, 断开热导检测器和硫化学发光检测器的连接, 排放 SF₆。本发明还公开定量检测六氟化硫电气设备故障气体组分的方法。该装置和方法在进行 SF₆ 分解物检测前, 将 SF₆ 排出, 减少 SF₆ 对检测结果的影响, 提高 SF₆ 分解物的检测灵敏度。



1. 一种同时定量检测六氟化硫电气设备中含硫故障气体组分的方法,其特征在于,该方法使用的检测装置包括分离色谱柱、热导检测器和硫化学发光检测器,所述分离色谱柱与热导检测器相连,热导检测器通过一个六通阀与硫化学发光检测器连接,所述热导检测器的试样出口端与六通阀的通口 2 连接,所述硫化学发光检测器的试样进口端与六通阀通口 3 连接,控制六通阀的开关使其在进样时通口 2 和通口 3 连通,导通热导检测器和硫化学发光检测器的连接,分离 SF₆ 时,断开热导检测器和硫化学发光检测器连接,通口 2、通口 1、通口 5 和通口 6 依次连通构成 SF₆ 排放通道,排放 SF₆;

所述方法包括以下步骤:

(1) 分离气体组分:将待测六氟化硫电气设备故障气体通入分离色谱柱,以氦气为流动相,对气体组分进行气相色谱分离,色谱条件为:进样口温度:200℃,压力:25 psi,总流量:41.498 ml/min,隔垫吹扫流量:3 ml/min,分流模式:分流 10:1, gas-pro 毛细管色谱柱:J & W113-4362:260℃:60 m×320 μm×0 μm,柱箱温度:起始温度为 60℃,维持 6 min;以 10℃/min 的速度升至 150℃,维持 2 min;

(2) 排出六氟化硫:经分离的气体进入热导检测器中检测,热导检测器的检测温度为 200℃,以六氟化硫标准品的出峰时间及出峰时间区域作参考,当到达或接近六氟化硫的出峰时间时,开启六通阀,通口 2 和通口 3 断开连接,通口 2、通口 1、通口 5 和通口 6 依次连通,排出六氟化硫;

(3) 含硫故障气体组分定量测定:当到达或接近六氟化硫出峰结束时间时,关闭六通阀,通口 2 和通口 3 连通,导通热导检测器和硫化学发光检测器的连接,所述热导检测器内的剩余气体通入硫化学发光检测器中进行定量检测,进而获得各含硫故障气体组分的含量,所述硫化学发光检测器的检测温度为 225℃,其中的离子体燃烧器温度 800℃,氢气 45 ml/min,空气 63 ml/min。

2. 根据权利要求 1 所述同时定量检测六氟化硫电气设备中含硫故障气体组分的方法,其特征在于,还包括载气源,用于载气补给,所述载气源与流通阀通口 4 连接。

3. 根据权利要求 1 所述同时定量检测六氟化硫电气设备中含硫故障气体组分的方法,其特征在于,还包括氦气源,该氦气源通过六通阀进样器与分离色谱柱连接,待测六氟化硫电气设备故障气体和氦气经六通阀进样器进入分离色谱柱进行气体分离。

4. 根据权利要求 1 所述的同时定量检测六氟化硫电气设备中含硫故障气体组分的方法,其特征在于,还包括测定六氟化硫及各含硫故障气体组分出峰时间区域的步骤,具体操作为:取六氟化硫及各含硫故障气体组分的标准品配成混合气体,然后进行气相色谱检测,从而获得六氟化硫及各含硫故障气体组分的出峰时间区域,用作后续步骤的参考,在该步骤中气相色谱的色谱条件与所述步骤 (1) 色谱条件相同。

一种定量检测六氟化硫电气设备中含硫故障气体组分的检测装置及方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种六氟化硫电气设备故障气体的检测装置,尤其涉及一种定量检测六氟化硫电气设备中含硫故障气体组分的检测装置。本发明还涉及采用该装置定量检测六氟化硫电气设备中含硫故障气体组分的方法。

背景技术

[0002] 六氟化硫(SF₆)在电气工业中用作高压开关、大变量变压器、高压电缆和气体的绝缘材料。当这些设备发生故障时,会发生放电,而六氟化硫气体在高温电弧作用下发生分解,其分解物包括含硫化合物及其他化合物等,含硫化合物包括硫酰氟(SO₂F₂)、羰基硫(COS)、硫化氢(H₂S)、二硫化碳(CS₂)、二氧化硫(SO₂)等,所以定量检测这些六氟化硫分解产物可用于诊断电气设备的故障和缺陷。

[0003] 目前,六氟化硫分解产物的定量检测方法还很不成熟,主要体现在:六氟化硫分解产物组成复杂,且各组分往往浓度很低,而六氟化硫背景值很高,给六氟化硫分解产物如硫酰氟(SO₂F₂)、羰基硫(COS)、硫化氢(H₂S)、二硫化碳(CS₂)、二氧化硫(SO₂)等的分离和定性定量带来很大难度。

[0004] 当前,应用于六氟化硫电气设备故障气体的分析方法主要有气相色谱法、气相色谱-质谱联用法、红外光谱法、电化学分析法,检测管法等。

[0005] 1. 检测管法

[0006] 检测管法主要是针对SO₂和HF进行检测,SO₂和HF都是强酸性物质,它们可与NaOH发生反应,同时SO₂又可以与碘发生化学反应促使指示剂改变颜色,变色的长度与相应的物质浓度成正比,所以其浓度值很容易的从检测管的表面刻度或标带上读出。由于HF采用酸碱反应,SO₂采用氧化还原反应,两者反应机理不同,所以这两种物质不需要进行分离。但这种方法容易受到温度、湿度和存放时间的影响,并且对其它主要分解气体没有检测作用,不能全面反应SF₆放电分解气体组分情况。

[0007] 2. 气体传感器法

[0008] 该方法主要是利用化学气敏器件检测气体组分。化学气敏传感器是利用对被测气体的形状或分子结构具有选择性俘获的功能(接受器功能)和将俘获的化学量有效转化为电信号的功能(转换器功能)来工作的。当被测气体被吸附到气敏半导体表面时,其电阻值会发生变化,从而获得该气体的含量。气体传感法具有检测速度快,效率高,可以与计算机配合使用从而实现自动在线检测诊断等突出优点,但也存在检测气体组分单一等缺点。目前,国内外用气体传感器法可以检测的气体主要是比较常见的气体如SO₂、HF和H₂S,而对重要的气体组分SO₂F₂、SOF₂、SF₄、SOF₄和CF₄则无能为力。另外,它存在组分间的干扰问题如:H₂S传感器会对SO₂有效应以及HF传感器使用寿命短等问题。

[0009] 3. 电化学法

[0010] 利用电化学方法,使用电极与电解液对气体进行检测,但仅能测定裂解气体中可

水解氟化物及酸度,对分解物的类型和浓度无法判断。且仪器存在零点漂移,稳定性差,影响检测结果。

[0011] 4. 红外光谱法

[0012] 红外光谱法是基于气体对红外光的吸收的检测方法。其定性是依据物质对红外光吸收的波数及波形,其定量的依据是物质对红外光吸收的程度。除了单原子分子及同核分子,如 O_2 、 N_2 、 Ne 等之外,几乎所有的化学物质都在红外光区有吸收。该方法与气相色谱法及气相色谱-质谱联用法相比,分析速度快、不破坏样气、能实现常温下检测。但在六氟化硫电气设备故障气体组分的分析时,六氟化硫的红外吸收峰与其分解产物,如 SO_2 、 F_2 、 CF_4 、 SO_2 的红外吸收峰存在重叠,存在相互干扰,所以定量方法复杂,而且检出限也在 ppm 级,一般只能达到 $5\mu L/L \sim 10\mu L/L$,检测灵敏度满足不了六氟化硫电气设备中含硫故障气体组分的检测要求。

[0013] 5. 气相色谱-质谱联用法

[0014] 质谱是对纯物质鉴定的最有力的方法之一。气相色谱-质谱联用法是利用色谱方法对组分复杂的样气进行分离并定量,再通过质谱对各组分进行定性分析。该方法结合了气相色谱在定量上的优势及质谱在定性上的优势。但由于质谱系统主要是针对纯物质的分析,且其信号值极其不稳定,需经常校正,工作较为繁琐。

[0015] 6. 气相色谱法

[0016] 气相色谱法可以分析和分离复杂的多组分混合物,而且能与多种分析仪器联用,是一种有力的分析手段,具有广阔前景,也是目前分析六氟化硫电气设备中含硫故障气体组分的热门方法。

[0017] 用气相色谱法分析六氟化硫电气设备故障气体组分的优势在于,它是一种先分离后检测的方法,可以有效避免各种组分的交叉干扰。另外,气相色谱能与多种分析仪器联用,如质谱联用(GC-MS)、气相色谱与傅里叶红外光谱联用(GC-FTIR),可以综合各种分析仪器的优点进行较为全面的分析。

[0018] 应用于六氟化硫电气设备中含硫故障气体组分检测的气相色谱法,按照检测器的种类进行分类,主要有热导(TCD)法、氦离子化检测器(PDD)法及热导-火焰光度串联(TCD-FPD)法等。

[0019] ① 热导(TCD)法:采用热导检测器(TCD)对气相色谱分离的气体进行检测。热导检测器几乎对所有物质都有响应,通用性好,线性范围宽。其定量原理是基于不同物质具有不同的热导系数,定量方法简单,主要适用于六氟化硫新气的检测。但该检测方法灵敏度较低,特别是对 H_2S 、 SO_2 、 SO_2F_2 等气体检测信号较弱。而根据目前的经验,这几种气体的检测对于六氟化硫电气设备的故障或潜伏性故障的判断都起着重要作用。

[0020] ② 热导-火焰光度串联(TCD-FPD):即串联使用热导检测器(TCD)及火焰光度检测器(FPD)。火焰光度检测器(FPD)是一种对磷、硫化合物具有高选择性和高灵敏度的质量型检测器。TCD-FPD 法引入了 FPD,克服单纯使用 TCD 时对 H_2S 、 SO_2 及 SO_2F_2 等硫化物灵敏度不高的缺点,但相对于氦离子化检测器及硫化学发光检测器而言,其灵敏度仍不高。而且 FPD 的响应为非线性响应,定量方法较为复杂。

[0021] ③ 氦离子化检测器(PDD)法:氦离子化检测器(PDD)能对绝大多数的物质响应,并且随着固定电流的增加对固定气体的响应是正面的,通用性好。同时氦离子化检测器具

有高灵敏度,能在低 ppb 级的范围内进行测试。在测量最小检测量 5 个数量级的浓度时,结果依然为线性,有很好的线性范围。但其在定量 SF₆ 为底气的 SO₂F₂、COS 和 H₂S 时, SF₆ 的峰形严重影响这几种物质的峰形,其定量结果让人怀疑。

[0022] 综上所述,气相色谱法热导检测器灵敏度不高,火焰光度检测器响应非线性,灵敏度不能满足故障分解物检测要求;氦离子化检测器无法准确定量 SF₆ 为底气的 SO₂F₂、COS 和 H₂S 气体。

发明内容

[0023] 本发明的目的之一在于提供一种定量检测六氟化硫电气设备中含硫故障气体组分的检测装置。该装置对六氟化硫 (SF₆) 背景下的各含硫故障气体组分有较好的分离效果,而且能够在进行定量检测前,将 SF₆ 排出,减少 SF₆ 对含硫故障气体组分,即 COS、H₂S、SO₂F₂、CS₂、SO₂及其他含硫组分的检测结果影响,提高含硫故障气体组分的检测灵敏度。

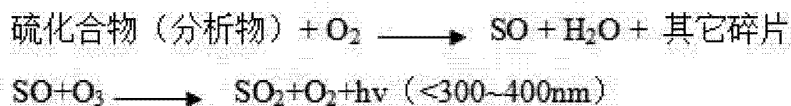
[0024] 本发明的目的之二在于提供采用上述装置定量检测六氟化硫电气设备中含硫故障气体组分的方法。该方法能准确定量含硫故障气体中的 COS、H₂S、SO₂F₂、CS₂、SO₂及其他含硫组分。

[0025] 本发明的第一个目的通过以下技术方案来实现:一种定量检测六氟化硫电气设备中含硫故障气体组分的检测装置,其包括分离色谱柱、热导检测器和硫化学发光检测器,所述分离色谱柱与热导检测器相连,热导检测器通过一个六通阀与硫化学发光检测器连接,所述热导检测器的试样出口端与六通阀的通口 2 连接,所述硫化学发光检测器的试验进口端与六通阀通口 3 连接,控制六通阀的开关使其在进样时通口 2 和通口 3 连通,导通热导检测器和硫化学发光检测器的连接,分离 SF₆ 时断开热导检测器和硫化学发光检测器连接,通口 2、通口 1、通口 5 和通口 6 依次连通构成 SF₆ 排放通道,排放 SF₆。

[0026] 本发明所述进样时是指六氟化硫电气设备故障气体进样过程中和含硫故障气体组分向硫化学发光检测器进样时。所述分离 SF₆ 时是指需要将 SF₆ 分离出去时,即排放 SF₆ 时。

[0027] 本发明使用的硫化学发光检测器 (SCD) 对硫化物呈等摩尔线性响应 (对应于硫原子),不受大多样品基质的干扰,具有较高的灵敏度 (<0.5 pg S/sec) 和超过 1×10^4 线性。其包括臭氧发生器、低压反应池、双等离子体控制器、双等离子体燃烧室和气相色谱检测器,将燃烧产物抽吸到一个低压反应池,在此处加入过量的臭氧,后续反应发出的光通过光学滤光片由蓝敏光电倍增管检测并放大,然后显示或输出给数据处理系统。其原理基于含硫化合物燃烧产生的一氧化硫 (SO) 与臭氧发生反应发生的化学发光反应:

[0028]



[0029] 本发明还包括载气源,用于载气补给,所述载气源与六通阀的通口 4 连接。

[0030] 本发明还包括氦气源,该氦气源通过六通阀进样器与分离色谱柱连接,待测定的气体试样和氦气经六通阀进样器进入分离色谱柱进行气体分离。

[0031] 本发明所述分离色谱柱采用目前已有的可用于六氟化硫电气设备故障气体分离

的分离色谱柱,包括毛细管柱。作为本发明的一个实施例,所述分离色谱柱采用色谱柱为口径 0.32 mm,长度为 60 m 的 gas-pro 毛细管柱,如 J&W113-4362。

[0032] 本发明的第二个目的是通过以下技术方案实现:一种定量检测六氟化硫电气设备中含硫故障气体组分的方法,包括以下步骤:

[0033] (1) 分离气体组分:将待测六氟化硫电气设备故障气体通入分离色谱柱,以氦气为流动相,对气体组分进行气相色谱分离;

[0034] (2) 排出六氟化硫:经分离的气体进入热导检测器中检测,以六氟化硫标准品的出峰时间及出峰时间区域作参考,当到达或接近六氟化硫的出峰时间时,开启六通阀,通口 2 和通口 3 断开连接,通口 2、通口 1、通口 5 和通口 6 依次连通,排出六氟化硫;

[0035] (3) 含硫故障气体组分定量测定:当到达或接近六氟化硫出峰结束时间时,关闭六通阀,通口 2 和通口 3 连通,导通热导检测器和硫化学发光检测器的连接,所述热导检测器内的剩余气体通入硫化学发光检测器中进行定量检测,进而获得各含硫故障气体组分的含量。

[0036] 将以 SF₆ 为基底的六氟化硫电气设备故障气体通入分离色谱柱中对 SF₆、COS、H₂S、SO₂F₂、CS₂ 和 SO₂ 等气体组分进行气相色谱分离。而在组分中, SF₆ 的出峰时间最早,因此可以通过开关六通阀改变气体的通路,放出 SF₆ 气体,再将剩余气体通入硫化学发光检测器(SCD)中进行检测。由于在进入 SCD 前,已将 SF₆ 气体完全或大部分去除,使得 SF₆ 的背景值对其他气体组分的信号值的影响降到相对较低的水平,保证了硫化学发光检测器(SCD)对各含硫故障气体组分的定量检测结果的准确性。在关闭六通阀时所产生的冲力使得分离 COS、H₂S、SO₂F₂、CS₂、SO₂ 及其他含硫组分等含硫故障气体组分的保留时间延后,进一步保证了 SF₆ 的背景值和各含硫故障气体组分峰形的分离,大大提高了各含硫故障气体组分的定量检测结果的准确性。

[0037] 本发明所述步骤(1)中气相色谱柱的色谱条件采用目前已有的用于分离六氟化硫电气设备故障气体中的气体组分的色谱条件即可。为提高六氟化硫电气设备故障气体的气体组分的分离效果,作为本发明的一个实施例,所述分离色谱柱的色谱条件为:进样口温度:200℃,压力:25 psi,总流量:41.498 ml/min,隔垫吹扫流量:3 ml/min,分流模式:分流 10:1,色谱柱:J & W113-4362:260℃:60 m×320 μm×0 μm,柱箱温度:起始温度为 60℃,维持 6 min;以 10℃/min 的速度升至 150℃,维持 2 min。

[0038] 本发明所述步骤(2)中热导检测器的工作参数采用已知的检测六氟化硫电气设备故障气体中的气体组分的工作参数即可。作为本发明的一个实施例,所述热导检测器的检测温度为 200℃。

[0039] 本发明所述步骤(3)硫化学发光检测器的工作参数采用已知的检测六氟化硫电气设备故障气体中的气体组分的工作参数即可。作为本发明的一个实施例,所述硫化学发光检测器的检测温度为 225℃,其中的 SCD 离子体燃烧器温度 800℃,氢气 45 ml/min,空气 63 ml/min。

[0040] 本发明还包括测定六氟化硫及各含硫故障气体组分出峰时间区域的步骤,具体操作为:取六氟化硫及各含硫故障气体组分的标准品配成混合气体,然后进行气相色谱检测,从而获得六氟化硫及各含硫故障气体组分的出峰时间区域,用作后续步骤的参考。在该步骤中气相色谱的色谱条件与所述步骤(1)色谱条件相同。

[0041] 本发明与现有技术相比,具有如下有益效果:

[0042] (1) 检测准确性高

[0043] 本发明提供的检测装置对六氟化硫(SF₆)背景下的各含硫故障气体组分有较好的分离效果。而且装置中热导检测器通过六通阀与硫化学发光检测器连接,使两者间的气体通路可以改变。由于SF₆气体出现的时间最早,可以通过改变气体通路将其排出,减少其对COS、H₂S、SO₂F₂、CS₂、SO₂及其他含硫组分的峰形的影响,大大地提高了定量检测结果的准确性。

[0044] (2) 检测灵敏度高

[0045] 本发明在热导检测器后,进一步采用硫化学发光检测器进行检测,而硫化学发光检测器的灵敏度为ppb级别,检出限最低可达0.01μL/L。而且,在进入硫化学发光检测器前,SF₆气体已被去除或大部分去除,没有了SF₆气体的干扰,更能大大提高了检测灵敏度。

[0046] (3) 线性响应

[0047] 本发明采用硫化学发光检测器和热导检测器均是线性反应,线性范围宽。

附图说明

[0048] 图1是本发明所采用的装置图。

[0049] 图2是六通阀2的阀门的开启状态示意图。

[0050] 图3是六通阀2的阀门的关闭状态示意图。

[0051] 图4是六氟化硫电气设备故障气体中各气体组分的TCD检测谱图。

[0052] 图5是各含硫故障气体组分的SCD检测谱图(去除六氟化硫后)。

具体实施方式

[0053] 下面列举一部分具体实例对本发明进行说明,有必要在此指出的是以下具体实施例只用于对本发明作进一步说明,不代表对本发明保护范围的限制。其他人根据本发明做出的一些非本质的修改和调整仍属于本发明的保护范围。

[0054] 实施例一:检测装置

[0055] 如图1所示的一种定量检测六氟化硫电气设备中含硫故障气体组分的检测装置是本发明的一个实施例,包括六通阀进样器13、分离色谱柱18、六通阀16、热导检测器15和硫化学发光检测器14。六通阀进样器13的通口1'为进样口,通口2'废气出口、通口5'为流动相进口。通口4'与分离色谱柱18的进样端连接,通口5'则与流动相输送管路19连接,流动相输送管路19的进气口用于与氦气源连接,该管路上设有电子压力控制器12。分离色谱柱18的出样端与热导检测器15连接,热导检测器15则通过六通阀16和硫化学发光检测器14。其中,六通阀16的通口2为进样口,通口3为出样口,通口4为载气进口,通口6为气体排放口。热导检测器15的出样端与通口2连接,通口3与硫化学发光检测器14的进样端连接,通口4与载气管路17连接,载气管路10进气端设用于与载气源连接的接口。

[0056] 如图2所示,通口1和通口2、通口3和通口4以及通口5和通口6分别连通时,通口2和通口3断开连接,六通阀16处于开启状态,通口2、通口1、通口5和通口6依次连通,构成SF₆排放通道,而载气管路17与硫化学发光检测器14连通。如图3所示,通口2

与通口 3、通口 4 与通口 5、通口 6 与通口 1 分别连通,六通阀 16 处于关闭状态,热导检测器 15 和硫化学发光检测器 14 连接,通口 4、通口 5、通口 1 和通口 6 依次连通,构成载气排放通道。

[0057] 本实施例中,分离色谱柱采用色谱柱为口径 0.32 mm,长度为 60 m 的 gas-pro 毛细管柱,具体采用 J & W113-4362:260℃ :60 m×320 μm×0 μm。

[0058] 本实施例还可包括载气源,载气源与载气管路 17 的接口连接。

[0059] 本实施例还可包括氦气源,氦气源与通口 5' 则与流动相输送管路 19 连接。

[0060] 实施例二:检测方法

[0061] 1. 确定六氟化硫及各含硫故障气体组分的出峰时间及出峰时间区域

[0062] 取六氟化硫(SF₆)及部分含硫故障气体组分的标准品混合成混合气体,其中部分含硫故障气体组分包括硫酰氟(SO₂F₂),羰基硫(COS)、硫化氢(H₂S)、二硫化碳(CS₂)和二氧化硫(SO₂),其中 SF₆ 为平衡气体, SO₂F₂:COS:H₂S:CS₂:SO₂=20:10:9.65:3.78:10,然后取 0.1ml 进行检测,获得 SF₆、SO₂F₂、COS、H₂S、CS₂ 和 SO₂ 的出峰时间以及出峰时间区域。由图 4 可见, SF₆ 是最早出现的气体组分,其出峰时间在 3.2min 左右,出峰结束时间在 4min 左右,出峰时间区域在 3.0~4.2min 之间, SO₂F₂、COS、H₂S、CS₂ 和 SO₂ 的出峰时间分别为 4.598 min,5.003 min,5.087 min,9.007 min 和 10.675 min。

[0063] 气相色谱的色谱条件为:进样口温度:200℃,压力:25 psi,总流量:41.498 ml/min,隔垫吹扫流量:3 ml/min,分流模式:分流 10:1,色谱柱:J & W113-4362:260℃ :60 m×320 μm×0 μm,柱箱温度:起始温度为 60℃,维持 6 min;以 10℃/min 的速度升至 150℃,维持 2 min。

[0064] 热导检测器 15 的检测温度为 200℃。

[0065] 待测六氟化硫电气设备故障气体中的气体组分定量检测

[0066] (1) 分离气体组分:将待测六氟化硫电气设备故障气体通入分离色谱柱,以氦气为流动相,对六氟化硫及各含硫故障气体组分进行气相色谱分离。

[0067] 经六通阀进样器 13 的通口 5' 注入氦气,作为流动相,经六通阀进样器 13 的通口 1' 注入六氟化硫电气设备故障气体,进样量为 0.1ml。

[0068] 气相色谱的色谱条件为:进样口温度:200℃,压力:25 psi,总流量:41.498 ml/min,隔垫吹扫流量:3 ml/min,分流模式:分流 10:1,色谱柱:J & W113-4362:260℃ :60 m×320 μm×0 μm,柱箱温度:起始温度为 60℃,维持 6 min;以 10℃/min 的速度升至 150℃,维持 2 min。

[0069] (2) 排出六氟化硫:经分离的气体进入热导检测器中检测,热导检测器 15 的检测温度为 200℃,以六氟化硫标准品的出峰时间区域作参考,当到达或接近六氟化硫的出峰时间时,即接近或到达 3.0min 时,开启六通阀,通口 1 和通口 2、通口 3 和通口 4 以及通口 5 和通口 6 分别连通,通口 2 和通口 3 断开连接,通口 2、通口 1、通口 5 和通口 6 依次连通构成 SF₆ 排放通道,样品气体顺序经过分离色谱柱 18、热导检测器 15、通口 2、通口 1、通口 5、通口 6 排出,最后被放空,不进入硫化学发光检测器中进行检测。

[0070] (3) 含硫故障气体组分定量测定:当到达或接近六氟化硫出峰结束时间时,即到达或接近 4.2min 时,关闭六通阀,通口 1 和通口 6、通口 2 和通口 3 以及通口 3 和通口 5 分别连通,通口 2 和通口 3 连通,导通热导检测器和硫化学发光检测器的连接,通口 4、通口 5、

通口 1 和通口 6 依次连通构成载气排放通道。此时,由于关闭六通阀 16 产生的冲力使得分离 COS、H₂S、SO₂F₂、CS₂、SO₂中部分气体的保留时间延后,在 4.595 min 出现 COS、5.003 min 出现 H₂S、5.067 min 出现 SO₂F₂、9.007 min 出现 CS₂和 10.675 min 出现 SO₂。样品气体通过色谱柱分离,经过热导检测器 15,进入到硫化学发光检测器 14 中进行检测,检测条件为:检测器温度 225 °C,双等离子体燃烧室温度 800 °C,氢气 45 ml/min,空气 63 ml/min,结果如图 5 所示。而建立的部分 SF₆ 分解组分的标准曲线,其参数如下表所示:

[0071]

气体	相关系数 R ²	线性范围	LOD	LOQ	最低浓度 RSD (%)
CS ₂	0.9922	0~18.4 ppm	0.254 ppm	0.762 ppm	4.91
SO ₂	0.9924	0~48.7 ppm	1.524 ppm	4.574 ppm	7.81
COS	0.9947	0~49 ppm	1.32 ppm	3.96 ppm	4.59
H ₂ S	0.9964	0~49 ppm	0.99 ppm	2.97 ppm	6.69
SO ₂ F ₂	0.9909	0~52.4 ppm	1.79 ppm	5.37 ppm	8.44

[0072] 本发明可用其他的不违背本发明的精神或主要特征的具体形式来概述。本发明的上述实施例和试验例都只能认为是对本发明的说明而不是限制,因此凡是依据本发明的实质技术对以上实施例所作的任何细微修改、等同变化与修饰,均属于本发明技术方案范围内。

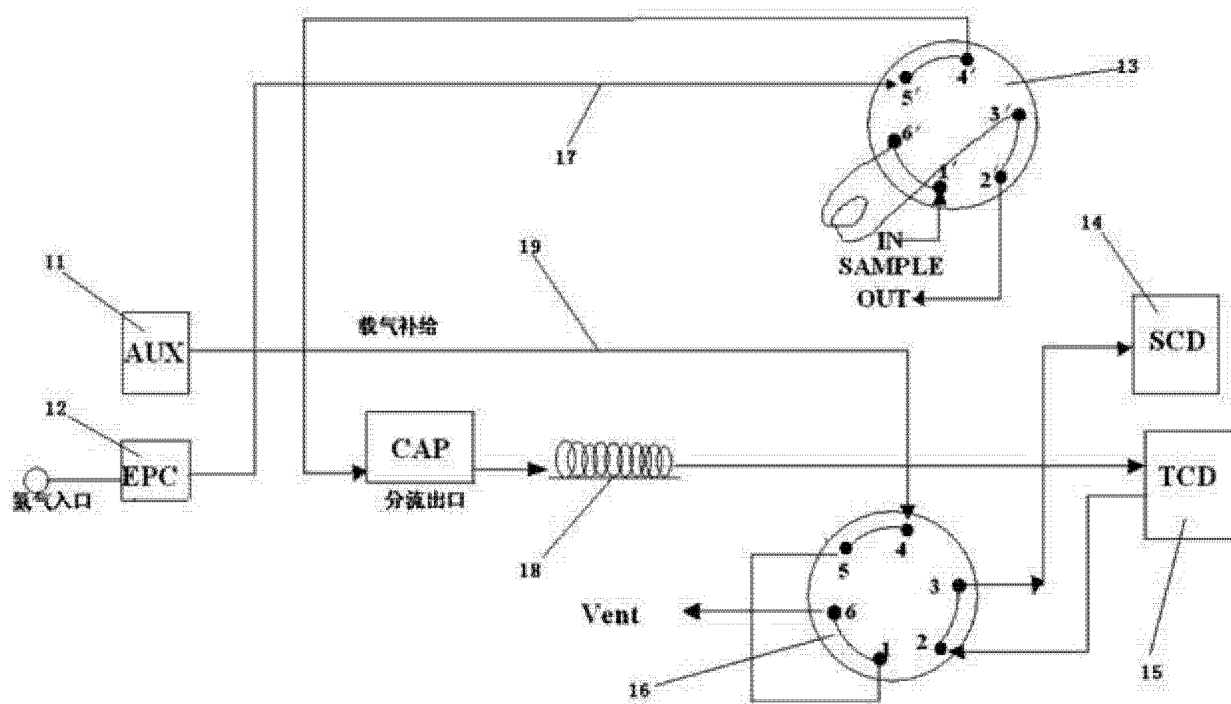


图 1

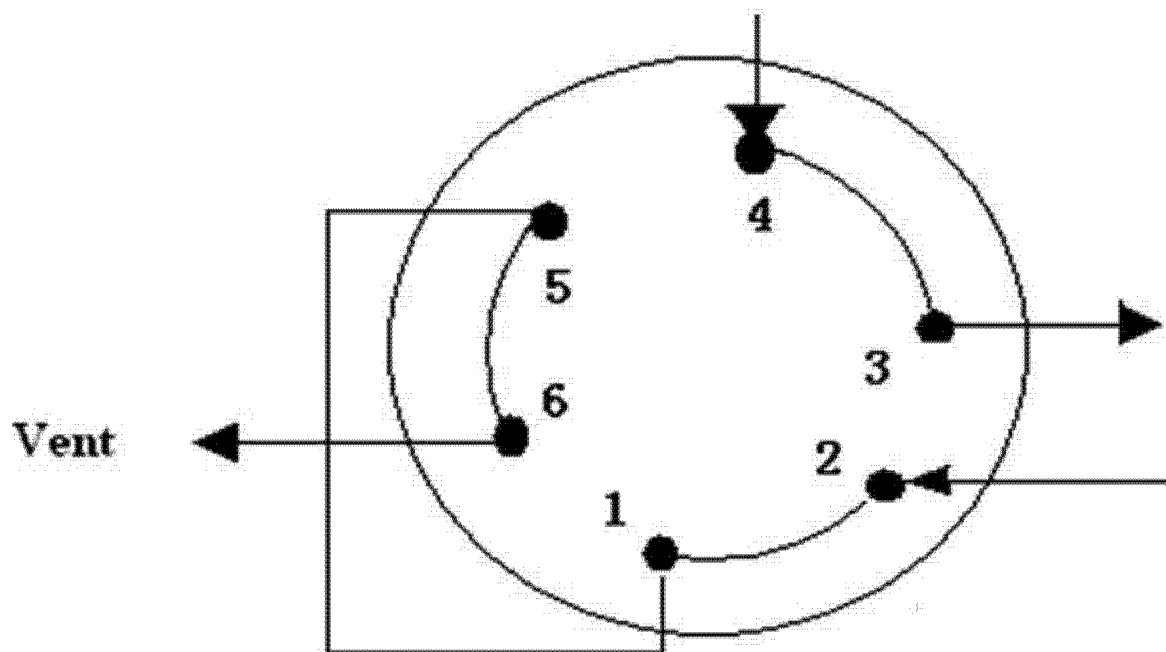


图 2

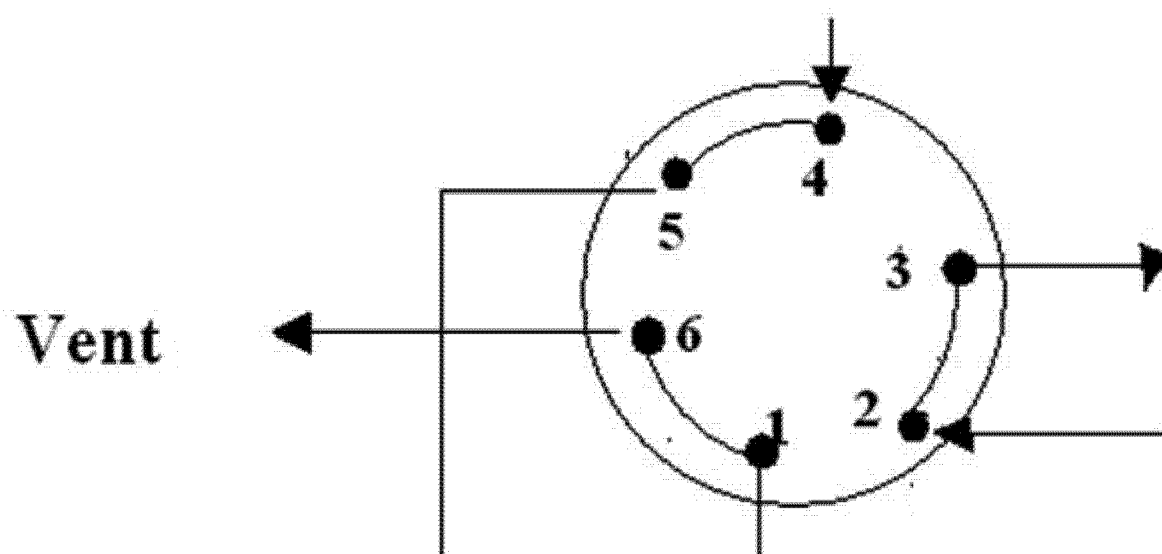


图 3

