

ICS 27.100

F 24

备案号: 40031-2013

168-2

DL

中华人民共和国电力行业标准

DL / T 1205 — 2013

六氟化硫电气设备分解产物试验方法

Detection method of decomposition products in
sulfur hexafluoride electrical equipment

2013-03-07 发布

2013-08-01 实施

国家能源局 发布

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 采样	2
5 检测方法	2
6 安全防护	7
附录 A (资料性附录) 六氟化硫中的 CO ₂ 、CF ₄ 、空气、C ₃ F ₈ 、SO ₂ 、H ₂ S、SOF ₂ 含量 气相色谱测量	8

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》给出的规则起草。

本标准由中国电力企业联合会提出。

本标准由全国电气化学标准化技术委员会（TC322）归口。

本标准起草单位：福建省电力有限公司电力科学研究院、湖南省电力公司、厦门加华电力科技有限公司。

本方法主要起草人：郑东升、李喜桂、游荣文、胡旭、连鸿松、刘卫东、林芬、李哲文、谭雪春。

本标准 2013 年 3 月 7 日首次发布。

本标准在执行过程中的意见或建议反馈至中国电力企业联合会标准化管理中心（北京市白广路二条一号，100761）。

六氟化硫电气设备分解产物试验方法

1 范围

本标准规定了六氟化硫电气设备中分解产物的电化学传感器法、气体检测管法和气相色谱法的现场试验方法。

本标准中电化学传感器法和气体检测管法适用于检测 H_2S 、 SO_2 、 CO 、 HF ；气相色谱法适用于检测 CF_4 、 CO 、 CO_2 、 SO_2F_2 、 SOF_2 、 SO_2 、 C_3F_8 、 H_2S 等组分。

实验室检测可参考本标准。

2 规范性引用文件

下列文件对本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 7230 气体检测管装置

GB/T 18867 电子工业用气体 六氟化硫

DL/T 639 六氟化硫电气设备运行、试验及检修人员安全防护细则

DL/T 920 六氟化硫气体中空气、四氟化碳的气相色谱测定法

DL/T 1032 电气设备用六氟化硫（ SF_6 ）气体采样方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

六氟化硫电气设备 sulfur hexafluoride electrical equipment

以六氟化硫气体作为主要绝缘介质的电气设备，主要有变压器、断路器、气体绝缘金属封闭开关设备、互感器、套管、电容器和避雷器等。

3.2

分解产物 decomposition products

六氟化硫电气设备中的六氟化硫气体或固体绝缘材料，发生化学反应产生的 SO_2 、 HF 、 H_2S 、 CF_4 、 CO 、 CO_2 、 C_3F_8 、 SO_2F_2 和 SOF_2 等气体产物。

3.3

电化学传感器 electrochemical sensor

利用被测的电化学反应，将被测气体的浓度变化转换成电位变化、电流变化或者电导率变化的传感器，简称传感器。

3.4

气体检测管 gaseous detection tube

填充涂有化学试剂的载体（以上两者合称指示粉）的透明管子，利用指示粉在化学反应中产生的颜色变化测定气体的浓度或种类，简称检测管。

3.5

便携式气相色谱仪 portable gas chromatograph

便于携带至现场，利用色谱原理对混合气体中不同组分进行分析检测的仪器，简称色谱仪。

4 采样

六氟化硫气体采样参照 DL/T 1032, 六氟化硫电气设备内的气体采集后, 应迅速检测, 采样系统的管材宜采用聚四氟乙烯。

5 检测方法

5.1 电化学传感器法

5.1.1 原理

电化学传感器法的检测原理为: 被测气体透过电化学传感器气体过滤膜, 在传感器内发生化学反应, 产生与被测气体浓度成比例的电信号, 经对信号处理后得到被测气体浓度。

5.1.2 仪器要求

仪器应符合下列基本要求。

- a) 检测组分: 宜配置 SO_2 、 H_2S 、 CO 和 HF 四种传感器。
- b) 检测限: SO_2 、 H_2S 、 CO 和 HF 不大于 $0.5\mu\text{L/L}$ 。
- c) 量程:
 - SO_2 、 H_2S 宜为 $0\mu\text{L/L}\sim 100\mu\text{L/L}$;
 - HF 宜为 $0\mu\text{L/L}\sim 10\mu\text{L/L}$;
 - CO 宜为 $0\mu\text{L/L}\sim 500\mu\text{L/L}$ 。
- d) 示值误差:
 - SO_2 、 H_2S 含量在 $0\mu\text{L/L}\sim 10\mu\text{L/L}$ 时, 误差不大于 $1\mu\text{L/L}$;
 - SO_2 、 H_2S 含量在 $10\mu\text{L/L}\sim 100\mu\text{L/L}$ 时, 相对误差不大于 10%;
 - CO 含量在 $0\mu\text{L/L}\sim 50\mu\text{L/L}$ 时, 误差不大于 $3\mu\text{L/L}$;
 - CO 含量在 $50\mu\text{L/L}\sim 500\mu\text{L/L}$ 时, 相对误差不大于 6%;
 - HF 含量在 $0\mu\text{L/L}\sim 10\mu\text{L/L}$ 时, 误差不大于 $1\mu\text{L/L}$ 。
- e) 重复性:
 - SO_2 、 H_2S 含量在 $0\mu\text{L/L}\sim 10\mu\text{L/L}$ 时, 偏差不大于 $0.3\mu\text{L/L}$;
 - SO_2 、 H_2S 含量在 $10\mu\text{L/L}\sim 100\mu\text{L/L}$ 时, 相对偏差不大于 3%;
 - CO 含量在 $0\mu\text{L/L}\sim 50\mu\text{L/L}$ 时, 偏差不大于 $1.5\mu\text{L/L}$;
 - CO 含量在 $50\mu\text{L/L}\sim 500\mu\text{L/L}$ 时, 相对偏差不大于 3%;
 - HF 含量在 $0\mu\text{L/L}\sim 10\mu\text{L/L}$ 时, 偏差不大于 $0.5\mu\text{L/L}$ 。
- f) 检测气体流量: $150\text{mL/min}\sim 300\text{mL/min}$ 为宜。
- g) 工作电源: 交直流两用。

5.1.3 操作步骤

- a) 开启仪器电源, 启动气泵使用洁净空气清洗气路, 传感器复零后进行相关项目的选择和设置。
- b) 确认仪器进气口针形阀处于关闭状态, 将尾气收集袋与仪器排气口相连。
- c) 卸下被测电气设备充放气口封板, 先将导气管出气端与仪器进气口相连, 将导气管进气端接上相应的转接头后, 与设备充放气口相连。
- d) 缓慢打开被测电气设备排气阀, 打开仪器进气口针形阀将流量调节至设置范围, 冲洗气路管道 $3\text{min}\sim 5\text{min}$ 后启动检测, 待检测数据稳定后, 记录检测结果, 重复检测一次。当检测出分解物含量超标时, 应对仪器内部气路进行清洗, 待传感器复零后, 方可进行下一次检测。
- e) 检测结束后, 应使用洁净空气清洗管道和仪器, 待传感器复零后关闭仪器电源开关, 将进气口针形阀旋至关闭状态。将被测电气设备充放气口复原, 用便携式六氟化硫气体检漏仪对其

进行检漏，确保密封良好。

f) 将尾气收集袋中气体进行回收处理。

5.1.4 仪器标定

仪器标定应符合下列要求：

- 仪器应按时进行校准，校准周期不宜超过 1 年。
- 使用前宜用标气进行验证，确保检测数据准确。

5.1.5 检测结果处理

检测结果应符合下列要求：

- 检测结果用体积分数表示，单位为 $\mu\text{L/L}$ 。
- 取两次检测结果的算术平均值作为检测结果。

5.2 气体检测管法

5.2.1 原理

样品气中待测定的组分与检测管内的填充物发生化学反应，使检测管颜色发生变化，检测管的变色长度与流过检测管气体的浓度和体积成比例，控制待测气体流过检测管的总体积和测量检测管的变色长度，便可计算出待测组分的含量。

5.2.2 仪器和材料

- 气体检测管：内径为 3mm~4mm 两端熔封的玻璃管里紧密地填充可与被测气体反应并显色的试剂，在其表面标有浓度刻度和检测范围，并附有使用时要求的额定气体流速、采样体积、颜色变化和有效期等参数。典型的气体检测管见图 1。

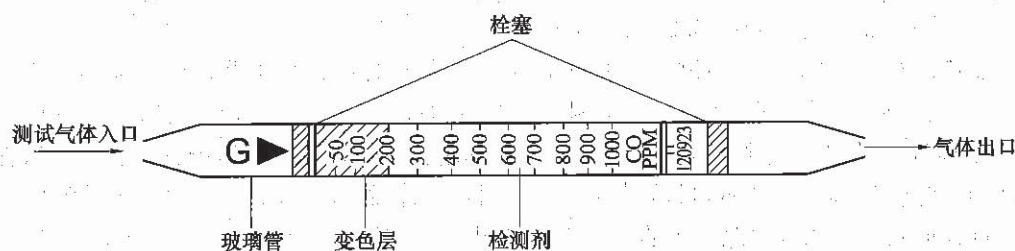


图 1 气体检测管

气体检测管应满足 GB/T 7230 的要求；对于 HF、SO₂、H₂S 气体检测管检测限不大于 0.1 $\mu\text{L/L}$ ，CO 气体检测管检测限不大于 0.5 $\mu\text{L/L}$ 。

- 气体检测装置：应具有体积和流速控制功能，一般由稳压阀、电子流量计、电磁阀、单向阀等部件组成，气体采样体积误差为 $\pm 5\%$ ，气路流程示意图见图 2。

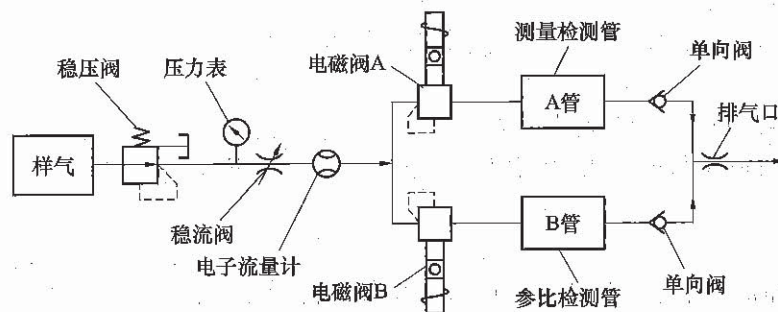


图 2 气体检测管法检测装置气路流程示意图

- 导气管：内径 3mm~5mm 壁厚不小于 1mm 的聚四氟乙烯管 3m。

5.2.3 检测步骤

- 检测前应对气体检测装置的气体流量和流过体积进行标定，用六氟化硫气体采用排水集气法分别标定出在一个大气压、20℃下流过 100mL、200mL、300mL 和 400mL 六氟化硫气体的实际体积读数。
- 按照图 3 所示的检测气路连接图，用聚四氟乙烯管把气体检测装置的进气口与待测电气设备的充放气口连接好，将尾气收集袋与仪器排气口相连，检查气路应密封良好。
- 取相同两根量程最小（检测限最低）的检测管 A 和 B：A 管为测量检测管；B 管为参比检测管，用来调节气体流速（可以用使用过的同类管）。割断两端封头，按照检测管标注的气体流动方向将它们分别插入检测装置的连接头并固定密封。

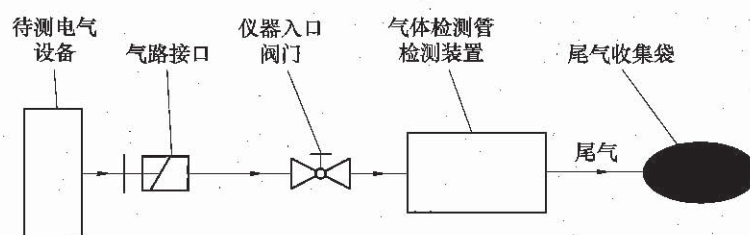


图 3 检测气路连接图

- 开启检测装置电源，使仪器通过自检进入待测状态，分别打开待测电气设备的充放气阀门、检测装置的稳压阀和电磁阀 B，调节稳压阀使通过参比检测管 B 的气体流速达到检测管测试时所要求的流速值，冲洗气路管道 5min 以上。
- 按照检测管 A 要求设定被测气体通过检测管 A 的总体积，按下开始键，检测装置自动关闭电磁阀 B，同时打开电磁阀 A，开始测量流过检测管 A 气体总体积，观察被测气体流过检测管 A 的流速、体积和检测管变色情况。应注意选用合适量程范围的检测管，若被测气体浓度大于所用检测管量程，必要时可根据检测管说明书提供检测气体体积与浓度刻度读数的修正系数，允许采取减少检测气体总体积的方法进行检测，否则应对被测气体进行稀释后，再进行检测。
- 测试完毕，关闭电气设备的充放气阀门，卸下转接头，用洁净气体把进气管和气体检测装置气路冲洗干净后，关闭气体检测装置电源。用便携式 SF₆ 气体检漏仪对设备充放气口进行检测，确保密封良好。

5.2.4 检测结果处理

- 按照检测管说明书要求，根据检测时的采样气体体积、气体温度、大气压力和被测气体湿度等参数对测试得到的检测管读数进行换算，计算出被测气体浓度，用体积分数表示，单位为 μL/L。
- 取两次重复检测结果的算术平均值作为最终检测结果，所得结果保留 2 位有效数字。

5.2.5 精密度

- 重复性：两次测定结果相对误差为 ±15%。
- 再现性：不同检测设备给出的测定结果相对误差为 ±25%。

5.3 气相色谱法

5.3.1 检测原理

选择合适的气路流程采用一根或多根色谱柱分离六氟化硫气体中空气、CF₄、CO、CO₂、SOF₂、SO₂F₂、C₃F₈、H₂S、SO₂ 等组分。应用热导检测器（TCD）、火焰光度检测器（FPD）或氢离子检测器（PDD）对分离出组分气体进行检测。

5.3.2 仪器设备、材料

- 便携式气相色谱仪：宜配有 TCD、FPD 或 PDD，六通进样阀和自动切换阀，仪器检测限要

求: H_2S 、 SOF_2 、 SO_2F_2 、 SO_2 、 C_3F_8 : 不大于 $0.2\mu\text{L/L}$; CO_2 、空气、 CF_4 : 不大于 $5\mu\text{L/L}$ 。常用气路流程见表 1。

表 1 气路流程

序号	流程图	说明
1		该流程适合检测六氟化硫中的空气、 CF_4 、 CO_2 (详见 DL/T 920)
2		该流程由 TCD 先检测六氟化硫中的空气、 CF_4 、 CO_2 , 待六氟化硫峰出完后, 切换阀动作切换到 FPD 检测 SOF_2 、 SO_2F_2 (详见 GB/T 18867 附录 A)
3		该流程由色谱柱 1 分离空气、 CF_4 、 CO_2 、 SOF_2 、 C_3F_8 等, 色谱柱 2 分离 SO_2 、 H_2S , TCD 检测空气、 CO_2 、 CF_4 、 C_3F_8 , FPD 检测 SO_2 、 H_2S 、 SOF_2 。通过自动切换阀实现六氟化硫气体排空和 TCD 和 FPD 来回切换 (具体操作步骤见本标准附录 A)
4		该流程由色谱柱 1 预切, 色谱柱 2、3 分离, 可分离空气、 CF_4 、 CO 、 CO_2 、 SOF_2 、 SO_2F_2 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 H_2S 、 SO_2 ; 通过自动切换阀实现六氟化硫气体排空和 PDD 检测

b) 色谱柱: 对所检测组分的分离度应满足定量分析要求, 常用的色谱柱见表 2, 新的色谱柱在使用前应通载气老化处理至少 4h。

表 2 常用的色谱柱

种 类	型 号	适合粒度 目	柱长 m	柱内径 mm	主要分析对象
硅胶	涂癸二酸二异辛酯	30~60	3~4	3	空气、 CO_2 、 CF_4
高分子多孔小球	Porapak Q	40~60	3	3	空气、 CO_2 、 CF_4 、 SOF_2 、 C_3F_8

表 2 (续)

种 类	型 号	适合粒度 目	柱长 m	柱内径 mm	主要分析对象
高分子多孔小球	Porapak R	40~60	3	2	空气、CO ₂ 、CF ₄ 、SOF ₂ 、SO ₂ F ₂
毛细柱	PLOT Q	—	30~50	0.53	CF ₄ 、CO ₂ 、C ₂ F ₆ 、C ₃ F ₈ 、 H ₂ S、CS ₂
毛细柱	GasPro	—	30~50	0.3	SO ₂ 、H ₂ S、SOF ₂ 、SO ₂ F ₂

c) 载气: He (或 H₂), 纯度 99.999%。

d) 无油压缩空气: 纯度 99.99%。

e) 标准气体: 应由国家计量部门授权的单位配制, 组分含量与被测组分含量接近, 底气为载气, 具有检验合格证及有效使用期。

f) 气体取样接头: 根据现场不同型号设备配置。

g) 聚四氟乙烯管: 内径 $\phi 3$ mm。

h) 色谱工作站。

5.3.3 色谱仪操作条件

参照仪器说明书进行设定。

5.3.4 操作步骤

a) 打开载气阀门, 接通主机电源, 启动色谱工作站, 调节合适的气体流量, 设置色谱仪工作参数, 等待色谱仪处于稳定备用状态。

b) 色谱仪的标定: 每次开机仪器稳定后, 应采用外标法对色谱仪进行定量标定; 仪器标定工况应与检测时条件相同, 两次标定的重复性应在其平均值的 $\pm 5\%$ 以内。

c) 样气检测: 卸下被测电气设备充放气口封板, 用导气管出气端与色谱仪进样口相连, 进气端与设备充放气口相连, 打开充放气阀门, 按色谱仪说明书进行测试。平行测试至少 2 次, 记录色谱响应值, 直至相邻两次测定值的相对偏差不大于 10%。

d) 测试完毕, 关闭电气设备的充放气阀门, 卸下转接头, 关闭色谱仪电源后, 关闭各气源。用便携式六氟化硫气体检漏仪对被测电气设备充放气口进行检漏, 确保密封良好。

5.3.5 检测结果处理

a) TCD 和 PDD 检测组分结果计算: 检测结果计算采用外标定量法。各组分含量按式 (1) 计算

$$C_i = \frac{A_i}{A_s} \times C_s \quad (1)$$

式中:

C_i ——试样中被测组分 i 的含量, $\mu\text{L/L}$;

A_i ——试样中被测组分 i 的峰面积, $\mu\text{V} \cdot \text{s}$;

C_s ——标气中被测组分 i 的含量, $\mu\text{L/L}$;

A_s ——标气中被测组分 i 的峰面积, $\mu\text{V} \cdot \text{s}$ 。

b) FPD 检测组分结果计算: 检测结果计算采用外标定量法。各组分含量按式 (2) 计算

$$C_i = \frac{\sqrt{A_i}}{\sqrt{A_s}} \times C_s \quad (2)$$

式中:

C_i ——试样中被测组分 i 的含量, $\mu\text{L/L}$;

A_i ——试样中被测组分 i 的峰面积, $\text{pA} \cdot \text{s}$;

C_s ——标气中被测组分 i 的含量, $\mu\text{L/L}$;

A_s ——标气中被测组分 i 的峰面积, $\text{pA} \cdot \text{s}$ 。

c) 取平行两次检测结果的算术平均值作为检测结果。

6 安全防护

6.1 应严格执行有关安全规程, 防止压力突变造成管道、检测仪器损坏。

6.2 在检测过程中, 应监视被测电气设备内的压力变化, 防止压力过低造成设备告警或闭锁。

6.3 试验人员的安全防护按照 DL/T 639 规定执行。

6.4 使用便携式六氟化硫气体检漏仪对被测设备进行检漏时, 必须与带电部位保持足够的安全距离。

6.5 检测仪器的尾部排气应回收处理。

附录 A (资料性附录)

六氟化硫中的 CO_2 、 CF_4 、空气、 C_3F_8 、 SO_2 、 H_2S 、 SOF_2 含量气相色谱测量

A.1 仪器

采用配有热导检测器 (TCD)、火焰光度检测器 (FPD) 的气相色谱仪对六氟化硫中的 CO_2 、 CF_4 、空气、 C_3F_8 、 SO_2 、 H_2S 、 SOF_2 含量进行测量。

A.2 原理

采用双柱双检测器相互切换气路流程, 用色谱柱 1 分离空气、 CF_4 、 CO_2 、 SOF_2 、 SO_2F_2 、 C_3F_8 ; 色谱柱 2 分离 H_2S 、 SO_2 。热导检测器检测空气、 CF_4 、 CO_2 、 C_3F_8 , 火焰光度检测器检测 H_2S 、 SO_2 、 SOF_2 、 SO_2F_2 , 实现对六氟化硫气体中分解物检测。参考的气路流程示意图见图 A.1。

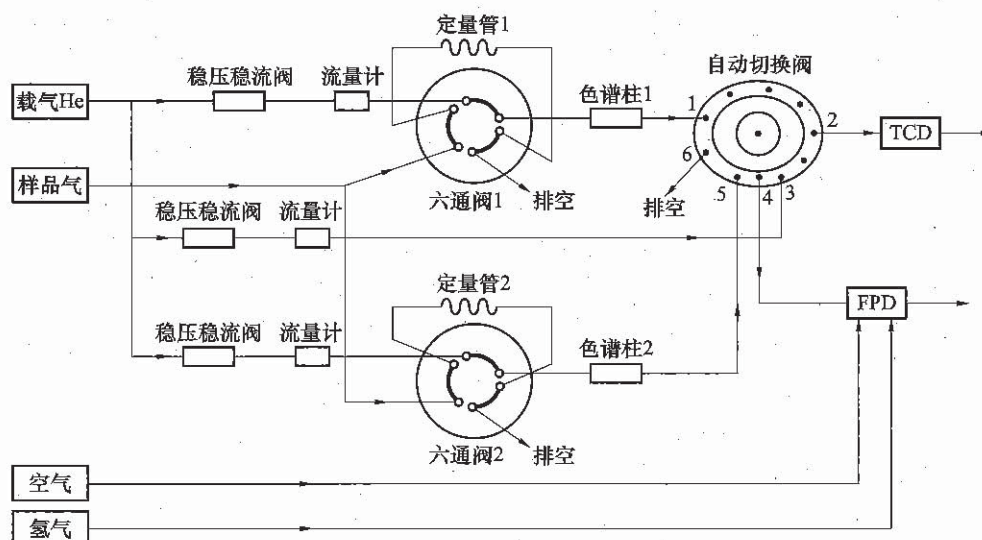


图 A.1 色谱气路流程示意图

A.3 材料

A.3.1 载气: He, 纯度 99.999%。

A.3.2 无油压缩空气: 纯度 99.99%。

A.3.3 燃烧气: H_2 , 纯度 99.99%。

A.3.4 色谱柱: 色谱柱 1 分离空气、 CO_2 、 CF_4 、 C_3F_8 、 SOF_2 、 SO_2F_2 , 可选择硅胶 (30~50 目)、高分子多孔微球 (40~60 目) Porapak Q 填充柱或其他等效色谱柱。色谱柱 2 分离 SO_2 、 H_2S 。GasPro 系列毛细柱或其他等效色谱柱。新的色谱柱在使用前应在 120°C 下通载气老化处理至少 4h。

A.3.5 标准气体: 应由国家计量部门授权的单位配制, 组分含量与被测组分含量接近, 底气为载气, 具有检验合格证及有效使用期。

A.3.6 气体取样接头: 根据现场不同型号设备配置。

A.3.7 聚四氟乙烯管: 内径 $\phi 3\text{mm}$ 。

A.3.8 色谱工作站。

A.4 色谱仪操作条件

- a) 柱箱温度: $50^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$;
- b) TCD 温度: 60°C ;
- c) TCD 桥电流: 80mA ;
- d) TCD 载气流速: $10\text{mL/min} \sim 15\text{mL/min}$;
- e) FPD 温度: 150°C ;
- f) FPD 载气流速为 $10\text{mL/min} \sim 15\text{mL/min}$, 氢气流速为 40mL/min , 空气流速为 150mL/min 。

A.5 操作步骤

A.5.1 打开载气阀门, 接通主机电源, 启动色谱工作站, 调节合适的气体流量, 设置检测器、色谱柱温度、桥电流等工作参数, 待温度稳定后, 对 FPD 点火。观察基线, 确定色谱仪处于稳定备用状态。

A.5.2 色谱仪的标定。

- a) 采用外标法定量, 用六通阀取 0.5mL 或 1mL 标准气体自动进样, 进行仪器标定。
- b) 标定仪器应在仪器运行工况稳定且与检测相同的条件下进行, 两次标定的重复性应在其平均值的 $\pm 2\%$ 以内。

A.5.3 样气检测。

- a) 取样: 卸下被测设备充放气口封板, 用导气管使色谱仪进样口与待测设备充放气口相连, 设置色谱仪的六通阀 1、2 处于取样位置, 自动切换阀处于起始位置 (1 与 2 连通、3 与 4 连通、5 与 6 连通)。缓慢打开被测设备排气阀, 调节仪器针形阀将流量调节至设置范围, 用被测样气吹扫钝化六通阀 1、2 的定量管 5min , 排尽管道中的残留气体。
- b) 进样: 将六通阀 1 切换到进样位置, 样气进入色谱柱 1, 由 TCD 测量样气中的空气、 CF_4 、 CO_2 和 SF_6 ; 待 SF_6 峰出完后, 六通阀 2 启动切换到进样位置, 样气进入色谱柱 2, 分离出的 SF_6 气体从自动切换阀的排空口排出。
- c) 检测: 待色谱柱 2 中 SF_6 峰出完, 自动切换阀动作, 处于 1 位置 (5 与 4 连通、3 与 6 连通、1 与 2 连通), 色谱柱 2 分离出的 H_2S 和 SO_2 进入 FPD 检测器检测; 待 H_2S 和 SO_2 出峰完毕, 自动切换阀再次动作, 处于 2 位置 (1 与 4 连通、3 与 2 连通、5 与 6 连通), 把此时色谱柱 1 分离出的 SOF_2 、 SO_2F_2 引入 FPD 检测; 待 SOF_2 、 SO_2F_2 出峰完毕, 自动切换阀又次动作, 切回到 1 位置, 把色谱柱 1 分离出的 C_3F_8 引入 TCD 检测。
- d) 复位: 待所有峰出峰完毕, 六通阀 1、2 复位至取样位置、自动切换阀复位至起始位置, 测量完成。

重复上述操作, 平行测定样气至少两次记录色谱响应值, 直至相邻两次测定的响应值相对偏差不大于 10% 。

A.5.4 检测结果处理。

检测结果按本规程 5.3.5 规定进行处理。

