

光电子电离质谱在线监测 SF₆ 气体分解物

唐彬¹, 赵无垚², 朱立平¹, 侯可勇², 黄云光¹, 李海洋²

(1. 广西电网公司电力科学研究院, 广西南宁 530023;

2. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023)

摘要: 电气设备内部放电故障的原因与其中 SF₆ 杂质气体的种类和含量相关。本工作设计了一套基于光电子电离飞行时间质谱的在线监测系统, 通过对电气设备腔体内 SF₆ 气体组分的实时监测, 实现电气设备放电故障的诊断。同时, 结合实验室研制的 SF₆ 气体低压放电系统, 研究了不同掺杂气的 SF₆ 气体放电产物谱图和动力学监测曲线, 初步探讨了不同条件下 SF₆ 放电产物的产生机理。该技术有望实现在线质谱分析技术进入电力生产现场和及时监控 SF₆ 电气设备内部故障情况。

关键词: 光电子电离; 质谱; SF₆; 气体分解物; 在线监测

中图分类号: O657.63 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-2997(2015)05-0454-06

doi: 10.7538/zpxb.2015.36.05.0454

Online Monitoring the Discharging Products of SF₆ with Photoelectron Ionization Mass Spectrometry

TANG Bin¹, ZHAO Wu-duo², ZHU Li-ping¹, HOU Ke-yong²,
HUANG Yun-guang¹, LI Hai-yang²

(1. *Electric Power Research Institute, Guangxi Power Grid Corporation, Nanning 530023, China;*

2. *Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China*)

Abstract: Sulfur hexafluoride (SF₆) is a gas used in electrical substations at electric power plants as an insulator in circuit breakers and switchgear. SF₆ gas can generate a variety of decomposed products due to discharge or overheat inside the high-voltage devices. The discharging fault inside of the electric device insulated by SF₆ is closely related to the composition and content of SF₆ gas discharge products. Some of the byproducts are active and unstable, which create difficulties on testing them and have to be analyzed through a variety of testing methods. Gas chromatography, gas chromatography-mass spectrometry and infrared spectrometry have been developed to rapidly analyze the discharge products, but these methods are time-consuming and very hard to realize the in situ analysis and on-line diagnostics. An online monitoring system for discharging products of SF₆ with photoelectron ionization (PEI) time-of-flight mass spectrometry was developed in this paper. It can be used for diagnosis of discharging fault inside of

收稿日期: 2014-12-08; 修回日期: 2015-03-18

基金项目: 南方电网科技项目(K-GX-2013-016)资助

作者简介: 唐彬(1984—), 男(汉族), 湖北襄阳人, 工程师, 从事电力用油(气)研究。E-mail: 17737738@qq.com

the electric device by real-time monitoring for discharging products of SF₆. The mass spectrum of SF₆ gas discharge products and the kinetics were investigated using a gas discharging study with home-made low direct current voltage system. The main byproducts of SO₂F₂, SOF₂, SO₂ and SF₄ can be clearly detected. This method is expected to provide the power production field with online mass spectrometry monitoring and track the fault inside of the SF₆ electrical equipment on its running condition.

Key words: photoelectron ionization; mass spectrometry; SF₆; discharging products; online monitoring

六氟化硫(SF₆)在常温、常压下是一种无色、无嗅、无毒、不可燃的惰性气体,不溶于水和变压器油,其绝缘水平约为空气的3倍,灭弧性能是空气的100倍,因此SF₆气体被广泛应用于气体绝缘组合器、气体绝缘断路器、变压器、互感器等电气设备中,以保证高压电器设备的正常运行。纯净的SF₆是一种高绝缘性气体,但是具有杂质的SF₆绝缘性能就会大幅下降。当设备长时间连续运行后,在内部存在电弧或者高温的情况下,SF₆气体本身或者其与设备内部的绝缘材料相互作用会产生一定种类和数量的杂质。例如,在电弧高温作用下,微量的SF₆会分解为有毒的SF₂、SF₃、SF₄和S₂F₁₀等,电弧熄灭后,大部分又可还原,仅有极少部分在重新结合的过程中与游离的金属原子及水发生化学反应,产生SO₂、SO₂F₂、SOF₂、SOF₄、S₂OF₁₀、金属氟化物以及HF等有毒性和腐蚀性的物质。因此,SF₆气体分解物的分析检测是电气设备故障诊断的一种重要手段^[1-7]。

目前,SF₆的分析检测方法主要有色谱法、红外光谱法(FTIR)、电化学法等^[8-10]。法国工业电气试验中心曾采用制备色谱对SF₆分解产物进行分离制备,然后分别用气相色谱、红外分光光度计定性鉴定出10余种杂质组分;德国的研究人员通过红外分光光度计与模拟开关电弧放电直接连接测量的方法进行了SF₆分解产物的红外分析,并研制出检测杂质总浓度的动态离子仪。红外光谱可以大概地判断气体中杂质含量的变化情况,但是对于测定杂质具体的组成和含量则无能为力。解决这一问题可以用气相色谱和红外光谱联用技术,即先将SF₆中的气体杂质组分通过气相色谱进行分离,然后采用快速傅里叶变换红外光谱仪对杂质进行定性和定量分析,然而红外光谱仪存在灵敏度较低的缺点。日本、法国、美国都曾采用色谱-

质谱联用技术成功的实现了近20种杂质组分的定性分析。电化学传感器也可以用来检测HF、H₂S以及SO₂,但是传感器寿命短,存在信号漂移和杂质间相互干扰的问题。

目前,运行中的SF₆绝缘电气设备在现场一般只进行水分以及压力检测,内部气体成分诊断比较困难。在线质谱技术分辨率高,灵敏度好,可以实现快速分析,是SF₆气体分解物在线检测的优秀的潜在技术之一^[11-14]。李海洋课题组利用光电效应产生的光电子通过电场加速后对样品进行电离,研制了光电子电离源(photoelectron ionization, PEI)在线质谱^[15]。相对于传统的电子轰击(EI)电离源的热电子发射,PEI的冷电子发射允许该电离源在较高的气压下运行,从而可以通过增大进样量来提高质谱仪的灵敏度^[16]。并且,冷电子发射能检测氧化性化合物,克服了传统EI电离源灯丝易被氧化的缺点。

本工作采用自主研发的PEI电离源飞行时间质谱,通过模拟放电实验,研究不同掺杂气的SF₆气体放电产物谱图和动力学监测曲线,并对该在线监测技术的可行性进行论证。

1 实验部分

1.1 主要仪器与装置

自行研制的飞行时间质谱仪整体示意图示于图1。在线质谱采用垂直加速反射式飞行时间质谱质量分析器,电离源采用自行研制的光电子电离源。质量分析器内的真空系统采用一台10 L/s和一台80 L/s的分子泵(德国Pfeiffer公司产品),将真空度维持在10⁻³~10⁻⁴ Pa之间,两台分子泵共用一台前级膜片泵。脉冲频率为25 kHz,分辨率为400。在线质谱采用24 V直流供电,外接电脑,尺寸为40 cm×31 cm×29 cm,质量为30 kg。

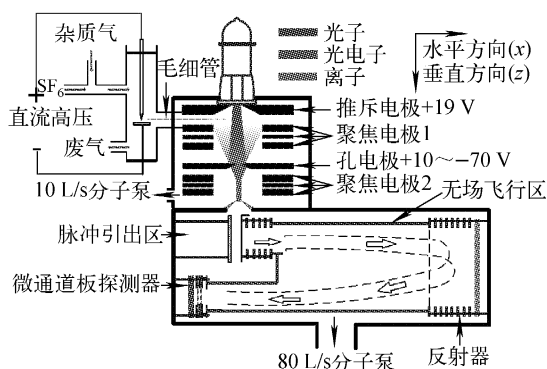


图1 光电子电离源结构以及 SF_6 放电装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the photoelectron ionization source time-of-flight mass spectrometry and the SF_6 discharging devices

PEI 电离源包括真空紫外灯, 离子引出区和传输区 3 部分。真空紫外灯使用商品化的低压放电氙灯, 通过 O 型圈进行压紧固定, 并由 $-1\ 500\ \text{V}$ 左右的直流高压电源模块供电, 产生 $10.6\ \text{eV}$ 的光子, 光通量约 1×10^{11} 光子/秒。离子引出区由排斥电极、聚焦电极和孔电极 (skimmer 电极) 构成。第 1 块电极为排斥电极, 施加 $27\ \text{V}$ 电压, 将产生的离子向下排斥。向下 3 块为聚焦电极, 每块电极的内径为 $10\ \text{mm}$, 厚度分别为 $2, 1, 2\ \text{mm}$ 。其中, 第 1 块电极与排斥电极的距离为 $4\ \text{mm}$, 其他电极之间相距 $2\ \text{mm}$ 。在离子引出区的 3 块聚焦电极上分别施加 $24, 22, 21\ \text{V}$ 电压。聚焦电极后紧接孔电极, 小孔内径为 $1.5\ \text{mm}$, 电离区的气压保持在 $0.2\ \text{Pa}$ 。当孔电极电压为 $14\ \text{V}$ 时, 电子从电场中获取的能量低, 此时的主要电离模式为单光子电离模式; 当孔电极电压高于 $14\ \text{V}$ 时, 电子从电场中获得的能量可以将分子电离, 此时的电离模式为光电子电离模式。在单光子电离模式下, 电离区气压约为 $17\ \text{Pa}$; 在光电子电离模式下, 电离区气压为 $0.2\ \text{Pa}$ 。离子经过引出区后进入下一级离子传输区, 传输区由 3 块孔电极组成, 第 1 块传输电极与孔电极的距离为 $3\ \text{mm}$, 每块电极的内径为 $10\ \text{mm}$, 厚度分别为 $2, 1, 2\ \text{mm}$, 间距为 $2\ \text{mm}$, 施加电压分别为 $20, 120, 40\ \text{V}$ 。离子经传输区后进入到垂直加速区, 然后进入到带有反射器的质量分析器中。本电离源的总功耗低于 $1.5\ \text{W}$, 灯功耗为 $0.3\ \text{W}$, 远低于传统 EI 电离源 $20 \sim 50\ \text{W}$ 的功

耗。低功耗性能可以满足微型移动式质谱仪对电离源功率的要求。

放电装置采用具有 3 路气体接口的石英玻璃管作为放电气体混合与放电产物承载装置。采用 $5\ 000\ \text{V}$ 直流高压电源, 针尖对平面的放电方式, 对石英管内添加有杂质的气体样品进行放电。石英管两端为进样口, 通过流量计控制二者之间的流量比值, 得到添加物浓度为 20% 的 SF_6 气体; 将由流量计控制的 SF_6 气体通入含水的 dopant 瓶中, 得到含有水汽的杂质气样品。气体样品在进入放电腔混合均匀后, 停止进样, 对两放电电极间施加高压直流电场, 当击穿间隙放电后, 逐渐产生放电产物。进样时, 将毛细管进样口一端置于放电区, 出气口一端直接探于电离区 VUV 灯光窗下, 其中进样毛细管采用可加热的熔融石英毛细管 (内径 $50\ \mu\text{m}$, 长度 $100\ \text{cm}$), 并用硅胶垫压紧的方式与质谱腔体进行密封。

1.2 主要材料与试剂

SF_6 气体 (纯度为 99.999%)、 $100\ \mu\text{L/L}$ BTX (苯, 甲苯, 二甲苯) 标准气; 均为大连大特气体有限公司产品。

2 结果与讨论

2.1 Skimmer 电压对信号强度的影响

PEI 电离源中孔电极具有传输与调节光电子能量的作用。将氮气稀释的 $100\ \mu\text{L/L}$ BTX 气体样品作为分析物, 当孔电极与灯头排斥电极之间的压差为 $9\ \text{V}$ 时, PEI 电离能较弱, BTX 信号主要来自于 SPI, 结果示于图 2。因 BTX 信号峰同时来自于 SPI 与 PEI, 氮气的信号峰非常弱; 当压差由 $9\ \text{V}$ 逐渐升高至 $79\ \text{V}$ 时, BTX 的信号强度未见明显提高, 但是氮气的信号 ($m/z\ 28$) 处, 离子峰在压差为 $29 \sim 39\ \text{V}$ 之间急剧增加, 可见, 提高光电子电离能量对于电离能高于 $10.6\ \text{eV}$ 的化合物信号增强更有效。

当通入 SF_6 气体时, 调节压差分别为 $9, 29, 69\ \text{V}$ 所得到的同一浓度放电产物质谱图示于图 3。当电压差为 $9\ \text{V}$ 时, 为 SPI 模式, 没有离子峰出现; 当电压差升高至 $29\ \text{V}$ 时, 为低能 PEI 模式, 放电产物离子峰 SO_2F^+ ($m/z\ 83$)、 SiF_3^+ ($m/z\ 85$)、 SOF_2^+ ($m/z\ 86$)、 SO_2F_2^+ 或者 S_2F_2^+ ($m/z\ 102$)、 SOF_3^+ ($m/z\ 105$) 出现,

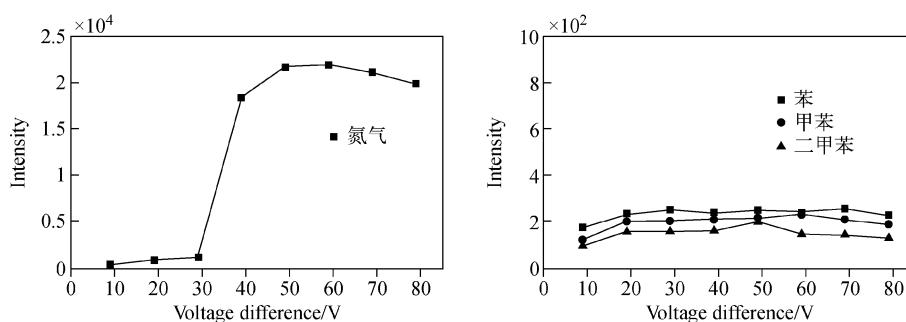


图 2 PEI 中光电子能量对于样品信号强度的影响

Fig. 2 Influence of photoelectron energy on the intensities of the analytes

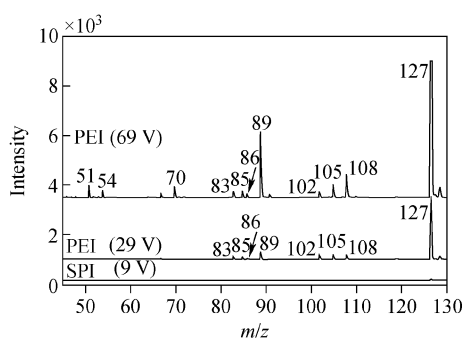


图 3 不同光电子能量下的样品谱图

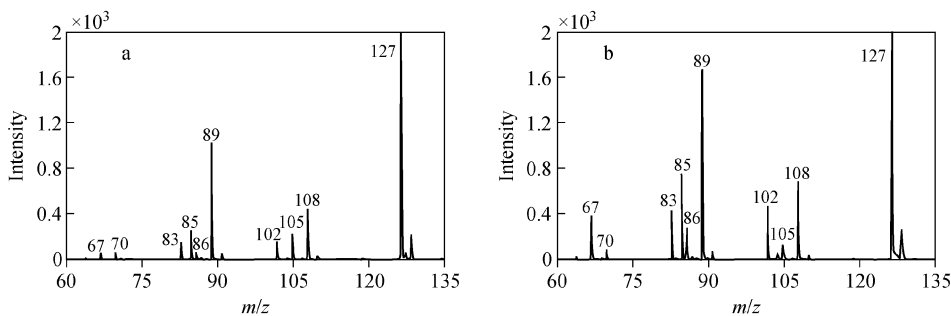
Fig. 3 Spectra of discharging products with 9 V, 29 V and 69 V photoelectron energy, respectively

SF₆ 产物离子与碎片离子 SF₅⁺ (*m/z* 127)、SF₄⁺ (*m/z* 108)、SF₃⁺ (*m/z* 89) 出现, 碎片较少; 但当电压继续升高至 69 V 时, 为高能 PEI 模式, 出现了 SF⁺ (*m/z* 51)、OF₂⁺ (*m/z* 54)、SF₂⁺ (*m/z* 70) 碎片离子, 离子峰强度只提高了 1~3 倍。低能 PEI 模式下, 信号强度略低于高能模式, 但其在减少碎片离子方面却具有明显优势。为了简化谱图, 在实验中设置 skimmer

电压为 -10 V, 电子获得的最大能量为 29 eV, 以进行低能 PEI 电离。

2.2 不同杂质气对产物含量的影响

在 SF₆ 放电实验中添加空气和水气作为杂质气体进行模拟放电研究, 为了在低电压下得到 SF₆ 气体放电产物, 将空气与水汽含量提高到 20%。将 SF₆ 气体通入含水的石英瓶中, 得到含有水汽的 SF₆ 样品, 放电时间持续 2 min。分析放电后气体成分, 结果示于图 4。在通入水蒸气后, 除 SOF₃⁺ (*m/z* 105) 峰强度由 216 降至 124, 其他的产物离子峰强度均有提高, 特别是 *m/z* 67、83、85、89、108 的峰。SOF₃⁺ 是 SOF₄ 失去一个氟原子生成的, 当通入空气杂质时, 因 O₂ 含量较高, SOF₄ 产物浓度较大, 而在水含量较高的环境中, 缺乏反应物(氧气), 故 *m/z* 105 处含量较低; *m/z* 67 的峰是 SOF⁺, 由 SOF₂ 失去一个氟原子后得到的, 在采用水汽放电时, 其强度从 50 提高到 376, 提高了 7.5 倍。*m/z* 102 对应于 SO₂F₂⁺, 虽然 SOF₄ 减少, 但是 H₂O 含量的提高会促进反应向 SO₂F₂ 转化, 故



注: a. 空气+SF₆ 放电产物; b. 水+SF₆ 放电产物

图 4 不同杂质气的 SF₆ 气体放电产物谱图

Fig. 4 Spectra of SF₆ discharging products with different dopants

产物也能被检出。根据放电产物,推断得到的放电产物产生示意图示于图5。

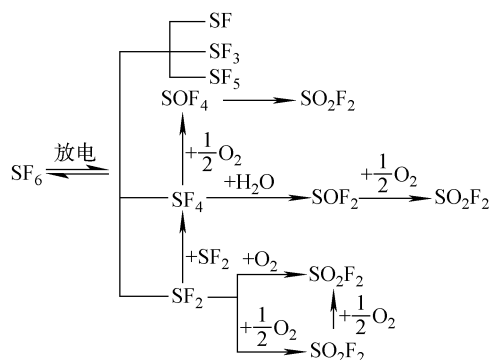


图5 SF₆ 气体放电产物产生的原理

Fig. 5 Mechanisms of discharging products for SF₆.

2.3 放电过程连续监测

对杂质气为空气的气体样品放电产物进行连续分析,仪器每 13 s 采集一个数据点进行记录,结果示于图 6。放电开始后,离子产物随放电时间不断增多,其中 m/z 64(SO₂⁺)、 m/z 67(SOF⁺)以及 m/z 86(SOF₂⁺)增长速度比较慢。从图 5 可以看出,这是因为在空气载带下缺少水蒸气,反应的主通道 SF₄ 与水蒸气反应弱,使得 SOF₂ 以及 SO₂F₂ 产物减少。连续放电 4 min 后停止,此时腔体内样品浓度恒定,说明放电后得到的产物没有逆反应再生成 SF₆ 的趋向,这也是 SF₆ 高压电器设备长期使用后产生故障的主要原因;经过 12 min 后,继续持续放电 4 min,产物信号在原有的基础上增加约 1.5 倍,说明放电累

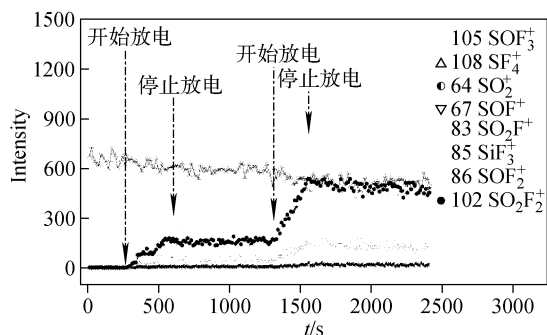


图6 SF₆ 气体放电过程产物连续监测谱图

Fig. 6 Spectrum of the continuous monitoring of discharging products during the discharging process with PEI TOF MS

加过程中产物的生成会加速;而 SF₆ 以一次电离特征离子 SF₄⁺ (m/z 108)为计量标准,其含量处于逐渐降低的趋势。这些因素导致变压器的绝缘性能逐渐降低,随着杂质的累积,绝缘气的减少,放电将会更加容易。模拟放电实验中, m/z 85 的 SiF₃⁺ 信号增强明显,在二次放电开始后,增强趋势更快,这是因为实验搭建的低电压放电系统是放置于内径为 16 mm 玻璃腔中,放电后的气体通过石英毛细管传输进入质谱电离区,连续放电过程中生成的 SOF₂ 以及 HF 会与 SiO₂ 反应生成 SiF₄,最终生成 SiF₃⁺ 离子。

3 结论

光电子电离源于冷电子电场加速,该电离源不受使用气压、气体分析种类的限制,能够适应 SF₆。电气设备内部较高气体压力、水汽干扰等不利因素。光电子电离源与飞行时间质谱经过集成化设计,对 SF₆ 气体模拟放电实验中 SF₆ 及其放电产物实现了现场、在线检测,并结合放电条件,初步探讨了不同条件下 SF₆ 放电产物的产生机理。SF₆ 放电分解产物实时检测结果表明,该 PEI-TOF MS 系统具有在线监测高压绝缘 SF₆ 气体组分的潜力,有望实现电气设备中 SF₆ 气体品质的快速鉴定,从而实现在线质谱分析技术对电气设备内部故障情况的及时跟踪。

参考文献:

- [1] 张晓星,姚尧,唐炬,等. SF₆ 放电分解气体组分分析的现状与发展[J]. 高压电技术, 2008, 34(4): 664-669.
ZHANG Xiaoxing, YAO Yao, TANG Ju, et al. Actuality and perspective of proximate analysis of SF₆ decomposed products under partial discharge[J]. High Voltage Engineering, 2008, 34(4): 664-669(in Chinese).
- [2] 季严松,王承玉,杨韧,等. SF₆ 气体分解产物检测技术及其在 GIS 设备故障诊断中的应用[J]. 高压电器, 2011, 47(2): 100-107.
JI Yansong, WANG Chengyu, YANG Ren, et al. Measuring technique of SF₆ decomposition products and its application to fault diagnosis of GIS[J]. High Voltage Apparatus, 2011, 47(2): 100-107(in Chinese).
- [3] 颜湘莲,王承玉,季严松,等. 开关设备中 SF₆ 气

- 体分解产物检测的应用[J]. 电网技术, 2010, 34(9): 160-165.
- YAN Xianglian, WANG Chengyu, JI Yansong, et al. Application of decomposition products detection of SF₆ in switchgears[J]. Power System Technology, 2010, 34(9): 160-165(in Chinese).
- [4] 陈晓清, 彭华东, 任明, 等. SF₆ 气体分解产物检测技术及应用情况[J]. 高压电器, 2010, 46(10): 81-85.
- CHEN Xiaqing, PENG Huadong, REN Ming, et al. Detection techniques of SF₆ decomposition and application [J]. High Voltage Apparatus, 2010, 46(10): 81-85(in Chinese).
- [5] 张仲旗, 连鸿松. 通过检测 SO₂ 发现 SF₆ 电气设备故障[J]. 中国电力, 2001, 34(1): 77-80.
- ZHANG Zhongqi, LIAN Hongsong. Using SO₂ detection for failure checking of SF₆ electricity equipment[J]. Electric Power, 2001, 34(1): 77-80(in Chinese).
- [6] 裘吟君, 刘岩, 陈晓琳, 等. SF₆ 气体杂质与潜伏性故障诊断技术研究[J]. 南方电网技术, 2009, (3): 67-71.
- QIU Yinjun, LIU Yan, CHEN Xiaolin, et al. Study on SF₆ gas impurities and potential faults diagnosis[J]. Southern Power System Technology, 2009, (3): 67-71(in Chinese).
- [7] 刘佳, 朱华, 全松利, 等. 气体分析技术在 SF₆ 设备内部故障判断中的应用[J]. 河南电力, 2009, (1): 32-35.
- LIU Jia, ZHU Hua, TONG Songli, et al. The application of gas analysis technique online fault judgment of SF₆ equipments[J]. Henan Electric Power, 2009, (1): 32-35(in Chinese).
- [8] 周东平, 刘春意, 曾军, 等. SF₆ 电气设备气相色谱分析在现场的应用[J]. 黑龙江电力, 2009, 31(4): 294-296.
- ZHOU Dongping, LIU Chunyi, ZENG Jun, et al. Application of SF₆ electric apparatus gas chromatography analysis to field[J]. Heilongjiang Electric Power, 2009, 31(4): 294-296(in Chinese).
- [9] 蔡涛, 王先培, 黄云光, 等. SF₆ 气体及其衍生物的红外光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(11): 1 967-1 970.
- CAI Tao, WANG Xianpei, HUANG Yunguang, et al. Infrared spectrum analysis of SF₆ and SF₆ decomposition[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(11): 1 967-1 970(in Chinese).
- [10] 蔡巍, 黄韬颖, 李帆. 动态离子分析在 SF₆ 电气设备诊断中的应用[J]. 华北电力技术, 2006, (1): 31-33.
- CAI Wei, HUANG Taoying, LI Fan. Application of ion mobility spectrometry technique in diagnosis of gas condition in SF₆ electric insulating equipment[J]. North China Electric Power, 2006, (1): 31-33(in Chinese).
- [11] 陈文东, 侯可勇, 陈平, 等. 单光子/光电子在线质谱实时分析聚氯乙烯热分解/燃烧产物[J]. 环境化学, 2013, 34(1): 34-38.
- CHEN Wendong, HOU Keyong, CHEN Ping, et al. Real-time analysis of polyvinyl chloride thermal decomposition/combustion products with single photon ionization/photoelectron ionization online mass spectrometer[J]. Environmental Science, 2013, 34(1): 34-38(in Chinese).
- [12] 俞建成, 闻路红, 刘立鹏, 等. 在线质谱分析仪的研制及应用[J]. 控制工程, 2010, 17(1): 100-103.
- YU Jiancheng, WEN Luhong, LIU Lipeng, et al. Development and application of an on-line quadrupole mass spectrometry[J]. Control Engineering of China, 2010, 17(1): 100-103(in Chinese).
- [13] 花磊, 侯可勇, 王卫国, 等. 面向对象的在线监测技术的进展及应用[J]. 现代科学仪器, 2009, (2): 122-129.
- HUA Lei, HOU Keyong, WANG Weiguo, et al. New development and application research of on-line monitoring technology[J]. Modern Scientific Instruments, 2009, (2): 122-129(in Chinese).
- [14] LLAMAS A M, OJEDA C B, ROJAS F S. Process analytical chemistry-application of mass spectrometry in environmental analysis: An overview[J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2007, 42: 345-367.
- [15] CHEN Ping, HOU Keyong, HUA Lei, et al. Quasi-trapping chemical ionization source based on a commercial VUV lamp for time-of-flight mass spectrometry [J]. Anal Chem, 2014, 86(3): 1 332-1 336.
- [16] 吴庆浩, 花磊, 侯可勇, 等. 新型单光子电离和光电子电离复合电离源的研究及应用[J]. 分析化学, 2011, 39(10): 1 465-1 469.
- WU Qinghao, HUA Lei, HOU Keyong, et al. Characterization and applications of combined single photon ionization and photoelectron ionization source[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2011, 39(10): 1 465-1 469(in Chinese).