

ICS 27.100

F 24

备案号: 15316-2005

DL

中华人民共和国电力行业标准

DL/T 918 — 2005

代替 SD 309 — 1989

六氟化硫气体中可水解氟化物含量测定法

Determination of hydrolysable fluoride content in sulphur hexafluoride

2005-02-14 发布

2005-06-01 实施

中华人民共和国国家发展和改革委员会 发布

目 次

前言.....	II
1 范围.....	1
2 原理.....	1
3 试剂.....	1
4 仪器及设备.....	1
5 分析步骤.....	2
6 结果计算.....	4

前 言

本标准是根据原国家经济贸易委员会《关于下达 2000 年度电力行业标准制、修订计划项目的通知》（电力〔2000〕70 号文）下达的计划任务，对 SD309—1989《六氟化硫气体中可水解氟化物含量的测定方法》进行修订的。

六氟化硫气体中的可水解氟化物将对设备和固体绝缘材料造成腐蚀及加快劣化，一定程度上可水解氟化物含量的大小代表毒性的大小，是六氟化硫气体质量控制重要指标之一。

主要修订内容为：

- 明确了本标准的适用范围；
- 保留了原标准的详细操作步骤和结果计算方法；
- 采用 $\mu\text{g/g}$ 来表示六氟化硫气体中可水解氟化物的含量。

本标准自实施之日起，代替原 SD309—1989。

本标准由中国电力企业联合会提出。

本标准由电力行业电厂化学标准化技术委员会归口并解释。

本标准起草单位：西安热工研究院有限公司。

本标准主要起草人：孟玉婵。

本标准 1989 年 2 月首次发布，2005 年 2 月第一次修订。

六氟化硫气体中可水解氟化物含量测定法

1 范围

本标准给出了六氟化硫气体中可水解氟化物含量的比色测定方法和电极测定方法。本标准适用于电气设备用六氟化硫气体中可水解氟化物含量的测定。

2 原理

本方法是利用稀碱与六氟化硫气体在密封的玻璃吸收瓶中水解，所产生的氟化物离子用茜素-铜络合试剂比色法或氟离子选择电极法测定，结果以氢氟酸的质量与六氟化硫气体质量比 ($\mu\text{g/g}$) 表示。

3 试剂

- 3.1 茜素氟蓝（3-氨基甲基茜素-N、N-双醋酸）。
- 3.2 氢氧化铵溶液，分析纯（密度 0.880kg/m^3 ）。
- 3.3 醋酸铵溶液， 200g/L 。
- 3.4 无水醋酸钠，分析纯。
- 3.5 冰醋酸，分析纯。
- 3.6 丙酮，分析纯。
- 3.7 氧化铜，含量 99.99% 。
- 3.8 盐酸， 0.1mol/L 。
- 3.9 盐酸， 2mol/L 。
- 3.10 氟化钠，优级纯。
- 3.11 氢氧化钠溶液， 0.1mol/L 。
- 3.12 氢氧化钠溶液， 5mol/L 。
- 3.13 氯化钠，分析纯。
- 3.14 柠檬酸三钠（含两个结晶水），分析纯。

4 仪器及设备

- 4.1 分光光度计，配备有 2cm 或 4cm 玻璃比色皿。
- 4.2 玻璃吸收瓶， 1000mL ，能承受真空 13.3Pa 。
- 4.3 球胆，大于 1000mL 。
- 4.4 U 形水银压差计。
- 4.5 真空泵。
- 4.6 医用注射器， 10mL 并配有一个 6 号注射针头。
- 4.7 pH 玻璃电极。
- 4.8 酸度计。
- 4.9 饱和甘汞电极。
- 4.10 氟离子选择电极。
- 4.11 电磁搅拌器。
- 4.12 盒式气压计，分度 100Pa 。

5 分析步骤

5.1 准备

5.1.1 茜素—铜络合试剂的配制

- 在 50mL 烧杯中，称量 0.048g（精确到±0.001g）茜素氟蓝（本标准 3.1），加入 0.1mL 氢氧化铵溶液（本标准 3.2），1mL 醋酸铵溶液（本标准 3.3）及 10mL 去离子水，使其溶解。
- 在 250mL 容量瓶中，加入 8.2g 无水醋酸钠（3.4 条）和冰醋酸溶液 [6.0mL 冰醋酸（3.5 条）和 25mL 去离子水] 使其溶解。然后将上述茜素氟蓝溶液移入容量瓶中，并边摇荡边缓慢地加入 100mL 丙酮。
- 在 50mL 烧杯中称量 0.041g（精确到±0.001g）氧化铜（本标准 3.7），并加入 2.5mL 盐酸（本标准 3.9），温和地加热以助溶解。再将该溶液移入上述容量瓶中，将溶液充分混合均匀，静置，待气泡完全消失后，用去离子水稀释至刻度。

该试剂在 15℃~20℃ 下可保存一周，在冰箱冷藏室中可保存一个月。

注 1：如果茜素氟蓝溶液中有沉淀物，需用滤纸将它过滤到 250mL 容量瓶中，再用少量去离子水冲洗滤纸，滤液一并加到容量瓶中。

注 2：冲洗烧杯及滤纸的水量都应尽量少，否则最后液体体积会超过 250mL。

注 3：加丙酮摇匀的过程中有气体产生，因此要防止溶液逸出，最后要把容量瓶塞子打开一下，以防崩开。

5.1.2 氟化钠储备液（1mg/mL）的配制

称 2.210g（精确到±0.001g）干燥的氟化钠（本标准 3.10）溶于 50mL 去离子水及 1mL 氢氧化钠溶液（本标准 3.11）中，然后转移至 1000mL 的容量瓶中，用去离子水稀释至刻度。此溶液储存于聚乙烯瓶中。

5.1.3 氟化钠工作液 A（1μg/mL）的配制

当天使用时，取氟化钠储备液按体积稀释 1000 倍。

5.1.4 氟化钠工作液 B（0.1mol/L）的配制

称 4.198g（精确到 0.001g）干燥的氟化钠（本标准 3.10），溶于 50mL 去离子水及 1mL 氢氧化钠溶液（本标准 3.11）中，然后转移到 1000mL 容量瓶中，用去离子水稀释至刻度。

5.1.5 总离子调节液（缓冲溶液）的配制

将 57mL 冰醋酸（本标准 3.5）溶于 500mL 去离子水中，然后加入 58g 氯化钠（本标准 3.13）和 0.3g 柠檬酸钠（本标准 3.14），用氢氧化钠溶液（本标准 3.12）将其 pH 调至 5.0~5.5，然后转移到 1000mL 容量瓶中并用去离子水稀释至刻度。

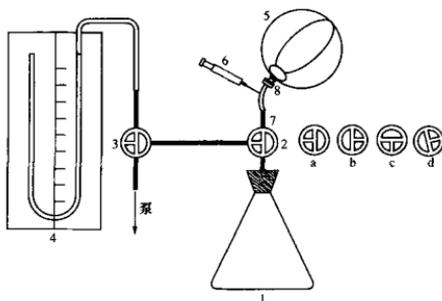
5.2 吸收方法

5.2.1 将球胆中的空气挤压干净，充满六氟化硫气体，再将六氟化硫气体挤压干净，然后再充满六氟化硫气体。如此重复操作三次，使球胆内完全无空气，全部充满六氟化硫气体，旋紧螺旋夹（图 1 中 8）。

5.2.2 将预先准确测量过体积的玻璃吸收瓶及充满六氟化硫气体的球胆，按图 1 所示安装好取样系统。将真空三通活塞（图 1 中 2、3）分别旋到 a 和 b 的位置，开始抽真空。当 U 形水银压差计液面稳定后（真空度为 13.3Pa 时）再继续抽 2min，然后将图 1 中真空活塞 2 旋到 b 的位置，将图 1 中吸收瓶 1 与真空系统连接处断开，停止抽真空。

5.2.3 缓慢旋松螺旋夹，球胆中的六氟化硫气体缓慢地充满玻璃吸收瓶。将图 1 中活塞 2 旋至 c 瞬间后再迅速旋至 b，使吸收瓶中的压力与大气压平衡。

5.2.4 用医用注射器将 10mL 氢氧化钠溶液（本标准 3.11）从胶管处缓慢注入玻璃吸收瓶中（此时要用手轻挤挤压充有六氟化硫气体的球胆，以使碱液全部注入）。随后将图 1 中活塞 2 旋到 d 的位置，旋紧螺旋夹 8，取下球胆，紧握玻璃吸收瓶，在 1h 内每隔 5min 用力摇荡 1min（一定要用力摇荡，使六氟化硫气体尽量与稀碱充分接触）。



1—玻璃吸收瓶；2、3—真空三通活塞；4—U形水银压差计；5—球胆；6—医用注射器；7—上支管；8—螺旋夹
图1 振荡吸收法取样系统示意

5.2.5 取下玻璃吸收瓶上的塞子，将瓶中的吸收液及冲洗液一起并入一个 100mL 小烧杯中，在酸度计上用盐酸溶液（本标准 2.8）和氢氧化钠溶液（本标准 2.11）调节 pH 值为 5.0~5.5，然后转入 100mL 容量瓶中待用。

5.3 氟离子测定方法

5.3.1 比色法

- 在 100mL 容量瓶中加入 10mL 茜素-镧络合试剂，用去离子水稀释至刻度混匀后避光静置 30min。
- 用 2cm 或 4cm 的比色皿，在波长 600nm 处，以加入了所有试剂的“空白”试样为参比测量其吸光度，从工作曲线上读取氟含量 (n_1)。
- 绘制工作曲线。向五个 100mL 的容量瓶中，分别加入 0、5.0、10.0、15.0、20.0mL 的氟化钠工作液 A ($1\mu\text{g}/\text{mL}$) 及少量去离子水，混匀后与样品同时加入 10.0ml 茜素-镧络合试剂，以下操作同本标准 5.3.1a) 及 5.3.1b) 项。用所测得的吸光度绘制氟离子含量 (μg)—吸光度 (A) 的工作曲线 (图 2) (每天测定都需重新绘制工作曲线)。

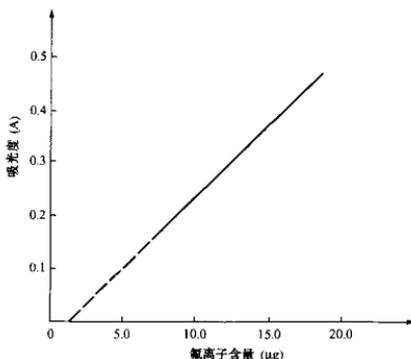


图2 比色法工作曲线示例

5.3.2 氟离子选择电极法

- 使用氟离子选择电极前，先将其在 10^{-3} mol/L 的氟化钠溶液中浸泡 1h~2h，再用去离子水清洗，使其在去离子水中的 -mV 值为 300~400。
- 将氟离子选择电极、甘汞电极及酸度计或高阻抗的 mV 计连接好，并用标准氟化钠溶液校验氟电极的响应是否符合能斯特公式（参考制造厂家说明书），若不符合应查明原因。
- 在 5.2.5 款的 100mL (V_0) 容量瓶中加入 20mL 总离子调节液，用去离子水稀释至刻度。
- 把溶液转移到 100ml 烧杯中，将甘汞电极及事先活化好的氟离子选择电极浸到烧杯的溶液中，打开酸度计，开动搅拌器。待数值稳定后读取 -mV 值，从工作曲线上读出样品溶液中的氟离子浓度的 -lg 值，然后算出氟离子浓度 (n_2)。
- 绘制工作曲线。用移液管分别向两个 100mL 的容量瓶中加入 10mL 氟化钠工作液 B (0.1mol/L)，在其中一个容量瓶中加入 20mL 总离子调节液。然后用去离子水稀释至刻度，该溶液中氟离子浓度为 10^{-2} mol/L。而在另一个容量瓶中则直接用去离子水稀释至刻度，该溶液中氟离子浓度亦为 10^{-2} mol/L。再用移液管分别向两个 100mL 的容量瓶中加入 10mL 未加总离子调节液的 10^{-2} mol/L 的氟化钠标准液。在其中一个容量瓶中加入 20mL 总离子调节液，然后用去离子水稀释至刻度，该溶液中氟离子浓度为 10^{-3} mol/L；而在另一个容量瓶中则直接用去离子水稀释至刻度，该溶液中氟离子浓度亦为 10^{-3} mol/L。以相同方法依次配制加有总离子调节液的 10^{-4} 、 10^{-5} 、 10^{-6} 、 $10^{-6.5}$ mol/L 的氟化钠标准溶液。以下操作同 5.3.2d) 项。用所测得的 -mV 值与氟离子浓度负对数 (-mV - lgF) 绘制工作曲线 (图 3) (每次测定都需重新绘制工作曲线)。

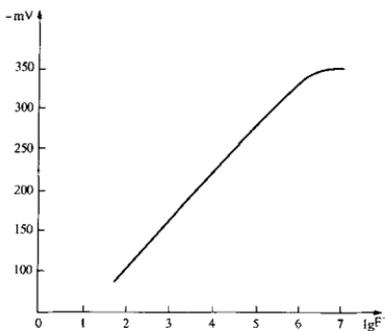


图 3 氟离子选择电极法工作曲线图例

6 结果计算

6.1 比色法结果计算

可水解氟化物含量以氢氟酸 (HF) 质量比表示的计算公式为

$$\text{HF} = \frac{20n_1}{19 \times 6.16V - \frac{p}{101325} \times \frac{293}{273+t}} \quad (1)$$

式中：

HF——六氟化硫气体中以氢氟酸 (HF) 质量比表示的可水解氟化物含量， $\mu\text{g/g}$ ；

n_1 ——吸收瓶溶液中氟离子含量， μg ；

- V —— 吸收瓶体积, L;
 p —— 大气压力, Pa;
 t —— 环境温度, $^{\circ}\text{C}$;
 19 —— 氟离子的摩尔质量, g/mol;
 20 —— 氢氟酸摩尔质量, g/mol;
 6.16 —— 六氟化硫气体密度, g/L。

6.2 氟离子选择电极法结果计算

可水解氟化物的含量以氢氟酸 (HF) 质量比表示的计算公式为:

$$\text{HF} = \frac{20 \times 10^6 n_2 V_a}{6.16V \frac{p}{101325} \times \frac{293}{273+t}} \quad (2)$$

式中:

- HF —— 六氟化硫气体中以氢氟酸 (HF) 质量比表示的可水解氟化物含量, $\mu\text{g/g}$;
 n_2 —— 吸收液中的氟离子浓度, mol/L;
 V_a —— 吸收液体积, L;
 p —— 大气压力, Pa;
 V —— 吸收瓶的体积, L;
 t —— 环境温度, $^{\circ}\text{C}$;
 20 —— 氢氟酸摩尔质量, g/mol;
 6.16 —— 六氟化硫气体密度, g/L。

6.3 精密度

- 两次平行试验结果的相对偏差不能大于 40%。
- 取两次平行试验结果的算术平均值为测定值。