

838155

62733

10092

T.2

六氟化硫及其设备的国外文献集

(SF₆专集) 下



清华大学图书馆

基本藏书

北京市劳动保护科学研究所编

2733

0092

.2

目 录

六氟化硫.....	(1)
六氟化硫的热分解.....	(9)
六氟化硫中氟化硫酰的分离去除.....	(10)
气相色谱法测定空气中挥发性含硫氟化物.....	(12)
气体绝缘设备中电弧副产物讨论会纪要.....	(16)
气体绝缘设备中 SF_6 的分解.....	(36)
SF_6 气体的一般特性.....	(71)
SF_6 电气设备的实用性能.....	(73)
气体断路器管理中的化学问题.....	(81)
电弧和火花放电时的 SF_6 分解.....	(91)
活性碳吸附六氟化硫.....	(100)

六 氟 化 硫

(苏) 阿. 欧巴洛夫斯基

耶. 洛伯柯夫

一、引言

金属和非金属的六氟化物是含氟化合物中的一个庞大的和引人注目的群体。这个群体中的各成员之间在化学性质上存在着惊人的差异，有的具极强的反应能力，而另一些则为惰性物质，可与“贵气体”（惰性气体）相比拟。

尽管大半个六氟化物在本世纪初即已发现，但对这些物质的认真研究仅始于四十年代，而且限于在核燃料生产工艺的全别阶段制取和应用某些六氟化物。目前已知的十八种六氟化物按照它们的化学行为可分为两组：非金属氟化物（ SF_6 、 SeF_6 、 TeF_6 、 PoF_6 、 XeF_6 ）和金属氟化物（ CrF_6 、 MoF_6 、 TcF_6 、 RuF_6 、 RhF_6 、 WF_6 、 ReF_6 、 OsF_6 、 IrF_6 、 PtF_6 、 UF_6 、 NpF_6 、 PuF_6 ）。如果说第一组物质（ XeF_6 和 PoF_6 除外）以其稳定性著称，则第二组在氟化或水解能力上则有很高的活性。

自然，这样的分组有很大局限性，并带有定性的意思。例如铀和钚的六氟化物之反应能力就近似于最活泼的金属六氟化物。无容置疑，虽暂未获知，但可以原则指出 IF_6 、 AtF_6 （六氟化砷）或 RnF_6 （六氟化氡）同样也不会具有高化学稳定性。

如果将 XeF_6 和 PoF_6 排除在外，则可以提出，已知的非金属六氟化物的化学活性按 SF_6 — SeF_6 — TeF_6 的顺序排列（增大）。例如在水解反应方面， SF_6 在水蒸气中直至 500°C 时还是稳定的，而在此情况下 TeF_6 则在 24 小时内全部水解。硫族的低氟化合物也存在着类似的情况。像强热发烟的液态 SeF_4 在室温下即可迅速腐蚀玻璃，固体 TeF_4 可以很容易的与石英反应，而在同样条件 SF_4 对石英来说则完全是惰性的。硫族低氟化物的高化学活性乃是这些物质作为氟化剂和络合剂使用的基础。

同一硫族化合物从高含氟量到低含氟量过渡其化学活性随之增加。这在硫化物中最为明显，它的低氟化合物数量最大。

五氟化硫的二聚物， S_2F_{10} 比 SF_6 活泼。在加热情况下它可与铜、汞、铂反应，而与铁在室温下即可反应。但是其水解和碱解反应均进行得极为缓慢。四氟化硫（ SF_4 ）迅速在水中水解，而氟化硫（ SF_2 ）则在潮湿的空气中就会发生水解反应。

上述比较表明，在已知的非金属氟化物中六氟化硫具有最大的化学稳定性。从另一方面看，由于 SF_6 中氟含量极高（98%），而这是衡量任何一种氟试剂效能的最重要的指标之一，为此， SF_6 能否在氟化和氧化过程中应用的前景就不能不成为引人注目的问题，至于说到 SF_6 的化学稳定性，即所谓“惰性物质”的概念，则具有极大的相对性。

近年来由于 SF_6 所具有的极强的介电性能，使人们对它的关注更加提高。随着对有关

SF₆物理性能知识的增长,使其实际应用的范围大大扩大,已涉及宇航、电子、制冷技术、气象、冶金、机械制造、激光技术和医学等众多领域。

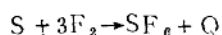
至于有关SF₆化学性质方面的知识资料的扩展则迄今与其合成问世时相比都没有多大变化。最近的一篇综述文章(20年前发表)也未在SF₆化学方面提出什么新的内容。所及内容有SF₆具有高稳定性、用水蒸气在500°C以下不发生水解、同耐火玻璃反应需在其软化温度以上。该气体与卤素、磷、砷、碳、硅、硼、铜和银等单质在红热温度下均不发生反应。未发现SF₆与HCl或NH₃反应。

SF₆也不与受热的CuO、PbCrO₄和熔融态的KOH作用。仅有沸腾下的钠能与SF₆迅速发生定量反应,这个反应曾是确定SF₆组成的基本方法。在本世纪初,SF₆的发现者H. Moissan根据当时内容广泛的试验物质表将SF₆化学稳定气体与氮气划入一个系列。此后对其化学性质研究进展缓慢。只是在最近几年新的实验结果才逐步冲破了这个心理上的障碍,发现了SF₆作为一种潜在的氟试剂和氧化剂的实际应用的可能性。并构成了一个重要的研究方向。

本综述报告重点阐述在SF₆的物理化学和化学性质方面的研究成果。

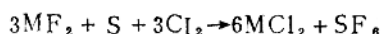
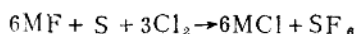
二、六氟化硫的合成

六氟化硫的合成一般是通过硫与气态氟的相互作用来实现的:



由于所用合成装置和原料纯度的不同所得产品中可含低氟化物(S₂F₂、SF₂、SF₄、S₂F₁₀)、含氧氟化物(SOF₂、SOF₄、SO₂F₂)和SO₂以及原料氟中带入的杂质(HF、OF₂、CF₄、C₂F₆、N₂、O₂)等。这些杂质在SF₆中的总含量可达5%。经净化后得到的SF₆气体组成举例:SF₆—99.8%; S₂F₁₀—未发现; SF₄+S₂F₂—8×10⁻⁶、HF—未发现; 惰性气体—未发现; H₂O—15×10⁻⁶%。应该指出,这样的气体对生理是完全无害的。

近来进行了不使用单质氟合成SF₆的尝试。这首先是在无水氟化氢中电解硫或含硫化合物(H₂S、SCl、S₂Cl₂、CS₂)。作为可能合成的方法研究过如下的过程



式中M为元素周期表中I—VI族金属,以及硫的低氟化物的热解。但是以上两个过程之SF₆得率很低且需要庞杂的精制处理。

因此当今成熟的,在工艺和经济上合理的方法仍然是硫氟两元素的直接合成法。然而采用无单质氟参加的合成方法仍是极有前途的,而且已有的实验结果表明这个途径的实现是完全具有现实可能性的。

尽管SF₆的分析化学尚未得到应有的发展,但是可以指出,在该领域中气相色谱法是最有前途的。用该法测定SF₆中的杂质是可取的,而且已有相当程度的开发。气相色谱法中作为固定相可用硅胶、Chromsorb W或添加有经氟化处理的油的油类物质之高分子小球《Kell—F》,其中最常用的是聚三氟—氯乙烯。

三、物理性质

1. 结构和频谱: 关于SF₆分子属正八面体结构的可信论断最早是由电子衍射实验得出

的。众所周知呈 O_h 对称的分子应有六个常规振动形式，其中三个— γ_1 (A_{1g})、 γ_2 (E_g)、 γ_6 (F_{2g}) 在拉曼散射频谱范围内激发，而另外两个 γ_3 (F_{1u}) 和 γ_4 (F_{1u}) 则在红外频谱区激发。还有一个在两谱区内不激发的振动 (γ_5)，它作为组合振动形式也可观察到。气态和液态 SF_6 的五个频带早在1934年即已测定。但使用现代仪器和更纯的物质进行频带定位则延续至今 (表1)

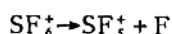
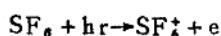
表1 SF_6 基本振动频率值 cm^{-1}

物 态	$r_1(A_{1g})$ (价键的)	$r_2(E_g)$ (价键的)	$r_3(F_{1u})$ (变形的)	$r_4(F_{1u})$ (价键的)	$r_5(F_{2g})$ (变形的)	$r_6(F_{2u})$
气 态	772.4	639.5	940	615	522	363
	775	641.7	947	613	525	344
	769.4		932	614		345
	777.5		947	615		347
			939			

固态和液态的 SF_6 之拉曼散射光谱极其相近。但只有固体 SF_6 的 γ_1 谱线例外，该线强度低，具有不稳定性。

硫原子的电子谱为 $3S^{1.64} 3p^{3.50} 3d^{0.19}$ ，由此推出的硫原子上的有效电荷数值为 +0.67。而按Coulson法测定的实验值为2.50。应该说后一数值更为精确。

SF_6 的光电频谱给出了四个电离电流的增长限值 (15.35, 16.71, 18.11 和 19.50eV)，其中三值似乎与按下反应式形成 SF_6^+ 相吻合：

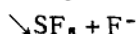
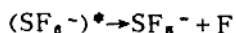


对 SF_6 的质谱研究相当详尽，这是因为这一方向上的研究工作可以解释 SF_6 作为电介质 (绝缘介质) 的行为特点。在低能电子 (0~2eV) 辐照下 SF_6 形成负离子的能力 (其电子俘获截面极大) 引起广泛的实际兴趣。

SF_6 与低能电子 (0~2eV) 的相互作用形成亚稳态离子的过程示意图为：



$(SF_6^-)^*$ 或则发生离解 (解离俘获)



或则通过与周围分子发生碰撞而还原成稳定的分子。



此外还发表过用核磁共振法 (NMR, ^{19}F) 获得的有关 SF_6 的研究数据。

四、物理—化学性质

六氟化硫的主要物理性质列于表2，在标准状态下SF₆是一种无色气体，其密度接近于理论值。当冷却到-63°C时SF₆变成无色的固体物质，加压时可熔化，其三相点参数为：
t = 50.8°C, P = 2.3atm, SF₆在-40~+30°C温度区间的蒸气压从3.4加大到26.4atm，在94.30°K时可观察到SF₆在固相中的吸热转化。

SF₆的临界参数有如下的数值： $P_{cr} = 38.328 + 0.05K_g/cm^2$ ； $t_{cr} = 45.560 + 0.05^\circ C$ ， $\gamma_{cr} = 198.0 + 0.4cm^3/mol$

Elema通过实验得到的在-30°~t_{cr}温度区间的SF₆饱和蒸气压的关系式为：

$$\log p = 4.43538 - 8.47739/Q - 3.72000/Q^2 + 5.33334/Q^3 (\text{Bar})$$

式中 $Q = T/100$

固体SF₆的升华压力在102~222°K温度范围内遵从公式： $P = A - B/T (\text{mm} \cdot \text{Hg})$ (见表8)。

表2

六氟化硫的物理性质

性 质	数 值
熔点, °C	-50.8
升华温度, °C	-63.8(760mm·Hg)
临界温度, °C	45.64
临界压力, atm	37.19
熔解热, kcal	1.20
升华热, kcal	5.64
密度, 气, mg/cm ³ g/l	6.093(753.5mmHg)
液, g/cm ³	2.683(-195°C), 2.51(-50°C)
临界, g/cm ³	0.74
表面张力 dyn/cm	11.63(-50°C), 8.02(-20°C)
气体粘度 CGS×10 ⁴	1.537(22.5°C), 1.871(100°C)
分子直径 Å (粘度法测得)	4.77
导热系数(液), 10 ⁵ W/cm·k	13.2(20°C), 14.3(50°C)
(气), 10 ⁴ W/cm·k	1.3(20°C, 1atm)
折射率(液)	1.17(20°C)
介电常数, CGS(27.5°C)	1.0092(178mmHg)
偶极矩, CGS	3×10 ⁻²⁰
声速, m/s	146.3(30°C, 750mmHg)
磁感应强度, CGS	(-0.300±0.003)×10 ⁻⁸

表8 SF₆升华压力实验式logP = A - B/T中常数A和B的数值

温 度 区 间, °K	A	B
175~222.5	8.711	1222
101~222.5	8.7648	1231.3
200.7~222.5	8.736	1224.8
102~143	8.955	1265

SF₆的溶解度:

SF₆在极性和非极性溶剂中的行为具有一定的实际和科学价值(表4)。最早测得SF₆在水中的溶解度($5.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 / \text{cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$)比He(9×10^{-3}), Ne(16×10^{-3})或Xe(118×10^{-3}), Ar(34×10^{-3})等惰性气的溶解度低得多。SF₆的溶解焓的实验测值($-50 \pm 0.5 \text{ kcal/mol}$)较计算值大 $10 \pm 0.5 \text{ kcal/mol}$, 溶解过程的熵值同样比SF₆的冷凝热焓(4 kcal/mol)更负。

应该指出, 在如此小的气体溶解度情况下对溶液热力学性质的研究评价很可能是不够可靠的。使用较现代化仪器(精度 10^{-6} 摩尔分数)得到0—50°C温度区间内SF₆在水中溶解度与温度之关系。

$$\log x_2 = 6648.32/T + 45.2067 \log T - 139.5793$$

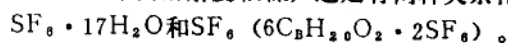
式中: x_2 —SF₆在水中的摩尔分数、T—温度, K°

表 4 SF₆在不同溶液中的溶解度 ($t = 25^\circ \text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$)

溶 剂	溶解度(摩尔分数 $\times 10^4$)	溶 剂	溶解度(摩尔分数 $\times 10^4$)
H ₂ O	0.05	C ₇ F ₁₆	224.4
HF	1.3	CCl ₄	65.54
C ₆ F ₆	26.4	C ₂ Cl ₃ F ₃	278.6
C ₆ H ₁₂	53.91	CS ₂	9.245
n-C ₇ H ₁₆	100.55	(C ₄ F ₉) ₃ N	731
i-C ₈ H ₁₈	153.5	N ₂ H ₃ CH ₃	2.11
C ₆ H ₅ CH ₃	33.95	N ₂ O ₄	93.48
C ₆ H ₁₁ CH ₃	70.15	CH ₃ NO ₂	10.0

结晶化

尽管SF₆在水和其它溶剂中的溶解度很低, 还是有两种夹杂化合物:



热力学特征

SF₆在标准状态下的生成热是通过用量热法测定硫在氟中的燃烧热来量度的。其较为精确的测定值为 $291.7 \pm 0.2 \text{ kcal/mol}$ 。

SF₆的热容量值可由实验方法或统计方法确定。

热稳定性

SF₆受热分解后可以生成多种分解物组分的混合物, S、F、e、SF₄、SF₃、

SF_2 、 SF 、 S_2 、 F_2 、 S^+ 、 S^{+2} 、 F^+ 、 F^- 、 S^- 等。在1000~10000°K和1~20atm范围内对分解混合物组成的计算结果表明：在1000°K时原子氟和 SF_4 的摩尔分数为 6×10^{-6} 而分子氟为 1×10^{-6} ，直到1400°K（1~10atm）， SF_6 的摩尔分数还是接近于1（0.992），而在2000°K时开始迅速解离，并出现新的粒子、 S 、 SF_4 、 SF 、 S_2 。在3000°K时 SF_6 已不存在，裂解产物中已多为 S^+ 、 F^+ 、 F^- 、 S^- 。到5000°K时 SF_4 消失。7500°K时其余分子亦消失，而形成由电子和原子或离子态的硫和氟组成的等离子体。

五、化学性质

一种化合物的化学活性（反应能力）是由该化合物与其共存物之间的反应速度确定的，为了比较不同化合物对同一共存物的化学活性，反应之对照速度应属于在对照条件下实现的研究过程中的某一相同阶段，而对这一确定阶段的分隔和观察则是个较大的难题。多相体系则较均相体系更为复杂。因此实际上一般均采用以定性观察为基础的系统化实验方法。自然，这样的方法可能是不太可靠的。但还是希望它们能那怕定性的预言某些元素的六氟化物化学体系中发生某种潜在化学变化的可能性。这方面的一个重要课题就是六氟化硫的热稳定性。

利用不同的物理化学特性（ X-F 键的常数， X-F 键能、离解反应平衡常数等）而做出的热稳定性比较评价列于表5。

表 5

六氟化物的热稳定变化

分子的物理化学特性	随分子物理化学特性增加之热稳定性变化
键 能, D°	$\text{VF}_6 > \text{WF}_6 > \text{NpF}_6 > \text{MOF}_6 > \text{PuF}_6 > \text{RcF}_6 > \text{TcF}_6 > \text{OsF}_6 > \text{TeF}_6 > \text{SF}_6 > \text{SeF}_6 > \text{IrF}_6$
热力学稳定性常数, $\text{MF}_6 \rightarrow \text{Mg} + 6\text{Fg}$	同 上
热力学稳定性常数 $\text{MF}_6 \rightarrow \text{MF}_4\text{g} + 2\text{Fg}$	$\text{WF}_6 > \text{MOF}_6 > \text{VF}_6 > \text{SF}_6 > \text{NpF}_6 > \text{PuF}_6$

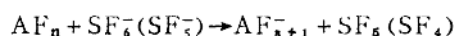
从热力学稳定性常数可以看出， SF_6 应属于较活泼的化学物质，至少对像W、Mo和V这样的金属而言。实验表明 SF_6 可将 UO_2 氧化成 UF_6 。

放电对的反应

在放电条件下形成比 SF_6 活泼得多的低氟化物（ SF_2 、 S_2F_2 ）。

高频放电的效应用于 SF_6 与氯和氧的反应。与氯反应之总反应式一般可写成： $\text{SF}_6 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{SF}_5\text{Cl} + \text{ClF}$ ， SF_5Cl 的产率为 $1.97 \times 10^{-3} \text{ mol/h}$ 。

$\text{SF}_6 + \text{O}_2$ （比率1.32 : 1）的反应生成 SOF_4 ，其产率为 $0.11 \times 10^{-2} \text{ mol/h}$ 离子-分子反应， SF_6 分子具有很大的电子捕获截面，因此在热电子（0~0.2eV）的轰击下可发生如下反应：



γ -辐射分解反应

由于 SF_6 的巨大的电子亲和能力，使其对 γ -辐射分解反应的最终产物发生这样或那样

的影响。例如在 SF_6 参加下水的 γ -辐射分解反应生成物中 F^- 的产率很高，可以认为这说明了 $\text{SF}_6 + e_{\text{ag}}$ 参与了 F^- 的形成。

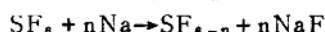
红外辐射的光化学作用

受到红外辐照的 SF_6 和 NO 的混合物会引发瞬间反应，并伴有闪光现象。反应产物中生成 SOF_2 ，此时混合物的温度不超过 700° ，而在通常情况下该混合物在 1000° 以下是不会发生反应的。

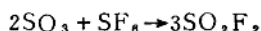
已有结果表明实现某种定向反应的可能性，因为在红外辐射下，某种混合物可以按照区别于通常加热方法的另一种途径进行反应。

加热时的反应

实验表明金属钠在 247° 时即已开始与 SF_6 反应在 5000° 时反应伴随有化学发光。



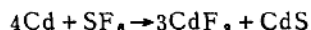
SF_6 在比较低的温度下（ $180 \sim 200^\circ$ ）可将 AlCl_3 氟化生成 AlF_3 ，产率在15%左右，在 250°C 时与 SO_3 反应生成氟化硫酸，产率 $\sim 20\%$ 。



有实验表明在 $750 \sim 900^\circ$ ， $\text{SF}_6 : \text{O}_2 = 1 : 1$ 时 SF_6 可将 UO_2 氧化生成 UF_6 ，即 $\text{UO}_2 + \text{SF}_6 = \text{UF}_6 + \text{SO}_2$ 。

差热分析法表明，被研究的金属中压倒多数在 $500 \sim 600^\circ$ 时均可以很高的速度与 SF_6 反应。其中特别是与钛和稀土元素的反应可引起燃烧。此外与硼、硅的反应同样很激烈。

SF_6 与 Zn （ Cd ）的反应生成相应的金属氟化物和硫化物，例如：



可以认为 SF_6 乃是六氟化物中应用最广泛的一种，对其物理和物理化学性质的研究符合实践提出的要求。它是非常有前途的氟化剂。

此外现行工业制造 SF_6 的方法需要使用价格昂贵的氟、而且有很强的腐蚀性。近年来已有人提出用含硫化合物在液体氟化氢介质中电解的方法取代直接用氟的方法。

随着对 SF_6 化学研究的发展迫切要求 SF_6 分析化学的发展，这方面最有前途的看来是气相和气液色谱法。

（王继宗 译）

译者注：根据本文集主要读者的实际需要，译者将文中有关机理计算，复杂的反应方程式等方面的记述做了删节，以节省篇幅，特此说明。

六氟化硫的热分解

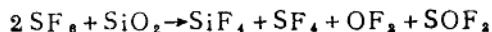
(印度) D.K. Padma A R Vasudeva Murthy

六氟化硫(SF_6)在室温条件下与大多数化学物质是不发生作用的,但是在高温下则与许多金属反应⁽¹⁾,而且与碱金属在200°C左右即可反应。溶解于二苯基乙二醇二甲酯中的钠在-78°C的低温下即可与 SF_6 反应⁽²⁾。陶瓷氧化物(Al_2O_3 、 MgO 、 ThO_2 、 ZrO 和 BeO)与 SF_6 则在700—900°C高温下反应。但是尚无有关反应产物的确切报导。本研究则着眼于在700—900°C之间 SF_6 与石英、不锈钢和铜反应之产物。在石英管的情况下产物为 SiF_4 、 SF_4 、 SOF_2 和 OF_2 。在金属管中之初级分解产物为 SF_4 和金属氟化物,而在此温下之最终反应产物则为金属硫化物和金属氟化物。

所用实验装置包括两个冷阱(均为玻璃)上有适用的玻璃磨口以及能联接到反应管一端的考克。对中安装之加热管可电加热升温至1000°C(管式炉加热)、将整个系统抽真空并将已知体积)250 cm^3 N、T、P)的 SF_6 冷凝至一个冷阱中。待管温升至800°C左右时,让冷凝气体升温气化后流经加热管,最后在两个阱中达到平衡。经20—30分钟的时间间隔后,气体在第二个阱中冷凝,再令其气化经热管反回到第一个阱中。如此交替气化和冷凝,在三小时的时间内重复十次左右。此循环操作完成终止加热,让气体混合物在一个阱中冷凝。所得之分解产物通过气体混合物的红外光谱进行鉴定,结果列于表一1。从表中可以看出, SF_6 在石英管中的热分解产物为 SiF_4 、 SF_4 、 SOF_2 和 OF_2 。

对上述之分解产物定量测定的尝试是采用实验室中研制的方法进行的。 SF_4 和 SOF_2 通过4N的 NaOH 水溶液后测定所形成的亚硫酸盐。 SF_4 的含量则是根据此产物与无水 HI ^(9, 10)的反应的原理, SF_4 中所含的硫被还原成 H_2S ,与此同时 SOF_2 中的硫则变成元素硫。所求出之 H_2S 含量给出了气体混合物中 SF_4 的含量。 OF_2 的测定则是先将产物进行低温分馏然后利用 OF_2 对 KI 的氧化反应来完成的⁽¹¹⁾。 SiF_4 是通过使其与吡啶形成的加合物⁽¹²⁾而从气体混合物中分离出来的。此后再进行碱解以测定此固体加合物中的氟含量。在室温下 SF_4 与吡啶不生成加合物⁽¹³⁾。几个典型试验的分析结果列于表2(以硫和氟的浓度给出)。所得结果完全重复。

从分析结果和红外谱图上可以明显看出, SF_6 与石英的反应如下:



然而,由于二次反应的存在使 SiF_4 和 OF_2 的定量数据难以得到。

在不锈钢和铜的反应管中 SF_6 分解生成 SF_4 和金属氟化物。如前所述, SF_4 应通过分级冷凝的方法与未分解的 SF_6 分开,否则 SF_4 在高温下将与金属反应生成金属硫化物和金属氟化物,这在反应完成后压力完全降下来时即可表现出来。

从WILKINS⁽¹⁴⁾的热力学计算中可以说明,当温度达到1500°C时, SF_6 理论下应分解成 SF_4 。本实验的结果是对上述理论计算的进一步验证。

下转第99页

六氟化硫中氟化硫酰的分离去除

在一定量的氟和氧、臭氧或二氧化硫混合的条件下，可从氟和硫中得到六氟化硫及含氧的低氟化合物。但是，如果说氟化亚硫酸（ SOF_2 ）很容易水解，并通过一般洗涤即可将六氟化硫同水或碱液分离开，那么同氟化硫酰（ SO_2F_2 ）的分离却是困难的。

氟化硫酰的水解性极稳定，水几乎无法分解破坏它们。即使用较浓的碱液（例如：40%的苛性钾溶液）来洗涤带有硫酰基氟化物的不纯六氟化硫也收效甚微，特别是在分离微量 SO_2F_2 的情况下更是如此。另外用高温水蒸汽对这种气体混合物的处理也未见成效。而物理方法如用低温或减压蒸馏作用也不大。

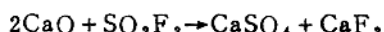
目前已发明了从含六氟化硫的混合气体中分离氟化硫酰的方法，即使气态物在大约0到350°C，最佳温度为20到180°C的情况下用氧化铝，分子筛或者用氧化物（Oxyden），氢氧化物，及周期表中I和II类主族中的碳酸化合物或它们的混合物进行复分解（置换）。适用的活性物质有氢氧化钠，氢氧化钾、钠石灰或钾石灰、氧化钙、氧化镁、烧碱或碳酸镁、铝酸钠、合成钠—铝—硅酸盐及其它类似物置（U、a、m），如果能将上述物质制成分子筛，即可使用。

氟化硫酰同氧化物，氢氧化物或者碳酸盐类发生反应，经一段时间后可形成不易挥发的化合物。

在较低温度下，例如，在一般室温下主要是形成氟磺酸类（Fluorsulfonate）和氟化物（Fluoride）



在较高温度下则相反如200°C，主要是形成硫酸盐类和氟化物，



这些在玻璃器皿中溶解状态下产生的化合物例如氢氧化钠或氢氧化钾，在使用前将有目的以最大面积涂于底料上。另外也可使用粉末。

不需要将气体混合物事先干燥。当气体含有水蒸汽时，这说明应在较高温度中进行工作以防止那些吸水活性物如氢氧化钠或者碱石灰潮解。

为了证明本发明的过程，将含有氟化硫酰的气体通过预先加热的活性物。在尾气中将不再含有氟化硫酰。

例一：

在室温下将含有千分之一体积的氟化硫酰的六氟化硫以125 l/h的速度通入一个200ml充有40%氢氧化钾溶液的溶洗器中。

尾气中含有6%体积的氟化硫酰。

将氢氧化钾溶液加热至100°C，则气尾中则得到万分之1.4的 SO_2F_2 。

例二：

将含有千分之一氟化硫酰的六氟化硫在20°C中用水蒸汽饱和，以25 l/h的流速经过一

个圆柱形活性氧化铝吸附层，填充料置于一个直径为30mm，层高340mm加热到150°C的管中。

尾气中不含显示出的氟化硫酰。

如果将装氧化铝的管用含有160g活性矾土和40g碱性碳酸镁代替充填的话，其试验结果一样。

例三：

粒状活性炭用40%的苛性碱溶液浸透，并加热到120°C干燥去掉未吸附液体。

用直径为30mm管填入上述活性物150g，加热到120°C，通入含千分之一氟化硫酰的六氟化硫。

在尾气中测不到氟化硫酰。

例四：

在室温下，将流量为25 l/h的含千分之一氟化硫酰的六氟化硫通入到一个内径为30mm，带粒状碱石灰层为340mm的管中。

在尾气中不显示氟化硫酰。

例五：

粉状氧化镁加水成粒，将其置于干燥器在120°C下干燥，尔后再分割为1mm以上和6mm以下大小的块，并将其装入内径为30mm的管中，其层厚为350mm。将含有千分之一氟化硫酰25l/h的六氟六硫气在室温下充入。

尾气中将找不到氟化硫酰。

例六：

175g型号13x的分子筛一带状压缩圆芯直径约为1.6mm，充填入一个内径30mm的管中，加热到160°C。在此到这温度时将含千分之一氟化硫酰的六氟化硫未净化进入管中，进气量为12.5l/h。

尾气中不含氟化硫酰。

专利范围

从六氟化硫中分离氟化硫酰的程序特征是将气态氟化硫酰在0到350°C，最好是在20到180°C情况下用氧化铝、分子筛或用固态氧化物，氢氧化物，或周期表中I和II类主族的碳酸盐或者它们的混合物来加以去除。

译自联邦德国专利 1212945

(罗宜家 译，王继宗 校)

气相色谱法测定空气中挥发性含硫氟化物

(苏) 沃·别列兹金, 尤·德鲁柯夫

化学上十分稳定的六氟化硫 (SF_6) 在大气污染物扩散研究中用做气象示踪剂⁽¹⁾。而 SF_6 的绝缘性又使其在高电压技术^(2,3) 中得到广泛应用。此外, 六氟化硫还在金属焊接和获得高质量合金时用做保护剂。

在放电或电焊过程中的高温作用下 ($2000 \sim 3000^\circ\text{C}$) SF_6 在空气中会因分解而形成 F_2 、 HF 及碳和硫的低氟化合物 (S_2F_2 、 SF_4 、 SOF_2 、 SO_2F_2 、 CF_4 、 COF_2 等)^(3,4), 这些分解产物中的相当部分在化学上很活泼, 并且比 SF_6 本身的毒性要大得多⁽⁵⁾。 SF_6 的热氧化分解在 750°C 时即已开始发生⁽⁶⁾, 因此在六氟化硫气氛中熔融金属时会有多种有毒的氟化物随之进入到工作区的空气中, 而它们的组成则属未知。已公布的文献主要是研究火花放电和电弧放电时六氟化硫在高温下分解产生的污染物组成, 使用之分析手段为气相色谱和色谱—质谱联用^(3,4), 此外尚有报导对在不太高的温度下 (约 200°C) SF_6 与不同金属接触时的热分解过程进行了研究⁽⁷⁾。

本文介绍高质量镁合金熔炼时, 以二氧化碳 (3~6% 体积) 和六氟化硫 (0.6~1.2% 体积) 为保护剂的工艺生产过程中, SF_6 在高温 ($650 \sim 850^\circ\text{C}$) 下之热氧化分解生成之易挥发有毒物质的测定方法研究。

实验部分

用真空泵 (M—822型) 以 0.2 l/min 的速度将被分析的空气吸入用冰冷却的不锈钢管 ($28\text{cm} \times 3 \text{ mm}$) 中, 管内填充 Porapak Q (粒度 $0.15 \sim 0.20 \text{ mm}$), 抽气30分钟。在此之前装有吸附剂的不锈钢管应在 100°C 下通几小时清洁干燥的氮气。采样完毕以后将带有 Porapak Q 之样品捕集器接到 AGK—74 色谱仪的气体进样管上。利用火焰光度检测器 (FPD), 捕集器用可拆卸电炉加热 (100°C) 1.5 min, 通载气 (N_2), 流速为 20 ml/min 这样从捕集器中释放出经浓缩的氟化物杂质进入不锈钢色谱柱 ($3 \text{ m} \times 4 \text{ mm}$, 内填充 Porapak Q。柱温 50°C , 蒸发器 100°C , 向检测器供气速度: H_2 — 120 ml/min , Air — 200 ml/min (吹气速度为 150 ml/min 时)。

在上述条件下得到了对硫氟化合物之令人满意的分离效果 (图1), 其中之 SF_6 、 SF_4 和 SOF_2 根据各自纯物质的保留时间来定性确认。为了进一步证实毒性最大的杂质组分—四氟化硫定性判别的正确性, 对用前述方法捕集之空气样品进行了质谱分析。而后将在 PoraPar Q 上浓缩之杂质用流速 1.5 ml/min 之载气氮使其从加热至 150°C 的捕集器上脱附出来再进入置于液氮瓶中的钢毛细管中 ($20 \text{ cm} \times 0.6 \text{ mm}$)。在将氟化物杂质冷冻浓缩后再借助于专用的电加热装置将钢毛细管加热至 150°C , 氟化物杂质再次解吸并进入装有涂敷 SE—30 之钢毛细管柱 ($38 \text{ m} \times 0.31 \text{ mm}$) 的色谱—质谱联用仪 (LKB—2091), 柱温取室温 ($\sim 22^\circ\text{C}$), 电离能量 70 eV , 加速电压 3500 V 气化器温度 230°C , 离子源温度 270°C 。

质谱解析通过计算机数据库检索和用被研究物质谱与单个纯物质质谱的比较来实现。应用此法在样品中发现了 SF_4 (图2)。并且检出了 SF_6 、全氟庚烯-1, 异戊烷、丙酮和二硫化碳。

HF的定性和定量测定采用光电比色法, 氟离子可使钼与钼试剂(TOPOH)或铀试剂Ⅲ(APCeHa30Ⅲ)退色^[8]。

为了用气相色谱法定量测定在650~820°C的熔炼温度下 SF_6 热分解产生之 SF_4 , 采用了用纯 SF_4 气体对FPD进行绝对标度的办法。在容积2.7升的氟塑料瓶中准备好已知组分的混合物。为此往抽成真空的瓶中(余压60kPa)用塑料针筒加入5ml SF_4 (自钢瓶中抽取), 尔后再通空气达到一大气压。为此目的通入之空气需事先经浓硫酸、硅胶、活性炭和5A分子筛等一系列吸收剂净化。瓶放置2~3小时以使瓶内气体混合均匀。引入瓶内的气体量G(g)可以下式计算^[9]

$$G = \frac{VMP}{R(273+t)}$$

式中: V—针筒取样体积, ml; M— SF_4 分子量; P—表压, kPa; t—环境空气温度; R—气体常数。

瓶子与大气连通并装有10.5mg的纯 SF_4 气体; 从瓶中以50ml/min的速度抽取两个样品(抽样量为100ml)。这里因瓶壁吸附和因从瓶中抽样而造成的稀释所引入的误差是不大的(相对标准偏差小于0.02), 因为上述取样量总共只有300ml(总计三个样品)。因此为了标度FPD要两次在塑料瓶中准备混合气。

将已知确定量 SF_4 抽取通入装有PoraPar Q的管内以后用载气流在100°C下将浓缩杂质通入AGK-74色谱柱并进行分析(如上所述)。然后以峰面积—气体质量座标制图。工作区空气中 SF_4 含量定量计算(C, mg/l)按公式^[10]

$$V_{20} = \frac{V_1(273+20)P}{(273+t)101.33}$$

式中: V_1 —采样空气体积, l; P—表压, kPa; t—采样点空气温度

化学上非常活泼的氟和氟化氢可与设备及吸附剂反应, 从而影响氟硫化物测定的正确性。为了消除这种不利影响, 在取样过程中被分析的空气预先—装有氟化钠(粒度0.50~0.25mm)的反应器(4cm×4mm)。在反应器中不可逆的吸收氟和氟化氢杂质, 而低浓度(0.1~1.0mg/m³的 SF_4 和其他无机氟化物不与NaF相互作用, 而且在通过装有PoraPak-Q的浓缩器时不发生变化。

SF_4 分析正确性的检查校验用添加法(浓度0.5~1.0mg/m³)完成。

结果与讨论

气相色谱测定空气中低浓度易挥发氟硫化物的主要困难是在分析混和物中有氟化氢存在, 它会造成色谱柱的腐蚀并可与浓缩器和色谱柱的填充剂反应。此外某些其他的含硫化合物(表1), 特别是高毒的四氟化硫(良好的氟化剂)也是高活性的。由此在氟化物的色谱测定时不能使用玻璃色谱柱, 而以氟塑料和不锈钢材质为宜。氟硅类固定相对HF和其他氟化物是稳定的, 而Porapak Q则与其反应, 并不可逆的吸收被测杂质。但是Porapak可保证挥发性含硫氟化物的良好分离。因此它作为色谱柱的填充剂则是完全适合的。与此同

时,以聚三氟一氯乙的烯聚合物为基础的固定液不能保证对氟化物的有效分离^(13, 14),而氟硅类固定液(如ΦC—30)⁽³⁾或ΦC—16⁽¹⁵⁾在用作空气采样浓缩氟化物的杂质时其吸附容量较小。例如在通过含微量SF₄的空气时不同种类之捕集吸附材料在0°C时的穿透容量为:氟氯烃类的固定液—0.5 l, 氟硅酮类—0.7 l, Porapak—Q—4.8 l。因此,装有Porapak—Q的捕集器要优于装有选择性差的惰性固定液的浓缩器。内装氟化钠的前置柱可以保护Porapak受到氟和氟化氢的作用而损害。

对捕集器中的吸附剂和分析柱中的Porapak—Q进行预处理,即事前用少量待分析气体通过几小时,这样可使以后对氟化物的吸收减至最小。如此处理后的吸附剂对氟化物变得非常稳定,而同时又有极好的选择性(见图1)装有Porapak—Q的捕集器可以在30分钟内浓缩收集到足以进行色谱分析的SF₄量,如果采样空气中SF₄浓度达到最高容许含量的话。用热解析法提取SF₄之提取率为88%左右(该气体浓度为0.1~10.0 mg/m³时)。其他易挥发氟化物的提取率也大致如此。

在Porapak—Q色谱柱上被分开的各氟硫化物杂质的定性确认是在考虑到他们在氟硅酮固定液上的馏出顺序的前提下根据单个纯物质的保留时间来实现的^(3, 15)。这些馏出氟化物的出峰顺序基本上与其沸点高低相吻合(见表1)。不符合此规律的化合物有硫的单氟化合物、氟化亚硫酸酐和氟化硫酸酐,这可能是因偶极矩很大所致。

SF₄热氧化分解在空气中排放之易挥发产物的定量测定结果列于表2。易挥发硫氟化合物气相色谱定量测定程序(标定、色谱分离等)类似于上述之测定微量SF₄的方法。

经高分子吸附浓缩后高毒的SF₄和其他无机氟化物之检出限为0.05 μg,此时的相对标准偏差为0.22~0.26。用此法可以测定浓度在0.01 mg/m³水平的工作区空气中的SF₄微量杂质。

在从事用SF₄和CO₂做保护气进行高质量合金生产的机械制造和冶金企业中一般均需要用本法进行工作区空气中SF₄热氧化分解产物的定性和定量分析,确定杂质组成含量,从而对环境做出劳动条件的卫生学评价。实验表明,当熔炼温度从720升到800°C时其上方空气中HF含量自6.7升至15.5 mg/m³。而若在熔融物中加入锆的中间合金则熔融物上方之HF可达到52 mg/m³。很明显合金化添加剂的引入对SF₄热分解过程有催化作用。由于类似的情况空气中SF₄的含量增加。在熔融温度为820°C时SF₄的浓度超过其在680—750°C时的几倍,作业区空气中SF₄浓度值可达到0.5—0.6 mg/m³。

结 论

提出了SF₄热氧化分解向空气排出之易挥发有毒氟硫化物化合物的气相色谱测定方法。分析方法为:将硫的低氟化合在装有Porapak—Q的冷态捕集器上进行预浓缩,而后通过热解析将浓缩后的样品进行GC—FPD分析测定,其检出限为0.01 mg/m³,相对标准偏差为0.22~0.26。

苏(分析化学)(ЖАХ) Т.34, вып.7, 1984, P1249~1254

王继宗译

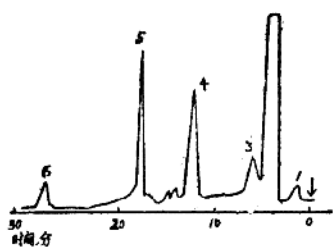


图1 SF_6 及其低氟化物杂质的色谱图
1 - CF_4 , 2 - SF_6 , 3 - 氟化硫,
4 - SF_4 , 5 - SO_2F_2 , 6 - SOF_2

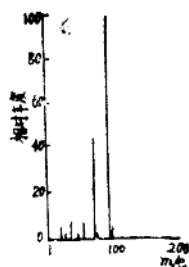


图2 SF_6 的质谱

表 1

氟化物的物理化学性质

化 合 物	沸 点 $^{\circ}\text{C}$	偶 极 矩	化 学 性 质
CF_4	-128	0	化学稳定
SF_6	-64	0	"
SO_2F_2	-55	0.23	"
SOF_2	-44	1.62	水解
S_2F_2	-38	1.45	化学上极活泼
SF_4	-37	0.63	氟化剂；易水解；与羰基化合物反应；形成 加成化合物
SF_2	-35	1.05	极不稳定

表 2

铸造车间空气中氟化物含量

化 合 物	最高容许浓度, mg/m^3	测定浓度, mg/m^3	相对标准偏差
SF_6	5000	82~750	0.12
SF_4	0.10*	0.10~0.60	0.22
HF	0.05*	0.15~2.10	0.25
SOF_2	—	0.25~0.40	0.22
SO_2F_2	5*	0.60~9.84	0.25
S_2F_2	0.001*	0.03~0.05	0.26
CF_4	—	0.01~0.08	0.24

* 苏联未制定最高容许浓度。该物质在空气中含量美国已有标准, SF_4 之毒性与光气相似。

气体绝缘设备中电弧副产物讨论会纪要

目 录

1. GIS中电弧作用下生成的副产物的实验分析测定方案
2. 电弧作用下SF₆副产物分析中的注意事项
3. 气相色谱/质谱测定SF₆中电弧副产物
4. SF₆和SF₆/全氟碳化合物(PFC)混合系统中,火花放电的生成物
5. 部分放电导致压缩SF₆的降解
6. 关于大型静电加速器运行中, SF₆中的杂质组分
7. 气体燃弧产生的碳化合物
8. SF₆外壳的烧穿和电弧副产物的分析
9. SF₆分解产物的分析监测步骤
10. 使用FI—IR (付立叶变换—红外光谱) 分析SF₆电弧分解副产物
11. SF₆气体副产物的净化
12. 测量水份和分解产物的仪器设备
13. 讨论小结
14. 与气体绝缘设备有关的应用经验
15. 有关SF₆绝缘设备的某些经验
16. 气体绝缘设备中有关颗粒(固体)副产物的经验
17. 气体副产物的清除
18. 讨论小结
19. 野外SF₆气体绝缘电站设备的安全工作导则