第 49 卷 第 6 期：2615-2624 高电压技术 Vol.49, No.6: 2615-2624
2023 年 6 月 30 日 High Voltage Engineering June 30, 2023
DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20221212

基于 FTIR 技术的环保气体 $C_5F_{10}O/N_2$ 分解组分检测方法

胡 峰[1]，田双双[1,2]，张晓星[1,2]，方雅琪[1]，王 毅[1]，杨志伟[1]
（1. 湖北工业大学新能源及电网装备安全监测湖北省工程研究中心，武汉 430068；
2. 襄阳湖北工业大学产业研究院，襄阳 441100）

摘 要：近年来，$C_5F_{10}O$ 因优良的绝缘性能和环保特性被广泛关注，且 $C_5F_{10}O$ 混合气体已经在气体绝缘环网柜等设备中开始应用。研究 $C_5F_{10}O$ 混合气体分解组分的检测方法，对于设备的故障诊断和运维具有重要意义。为此以 $C_5F_{10}O/N_2$ 混合气体热分解产物为研究对象，搭建傅里叶红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy，FTIR)检测实验平台，基于 FTIR 技术探索 $C_5F_{10}O/N_2$ 混合气体过热分解组分的种类，并与气相色谱质谱联用仪(gas chromatography mass spectrometry，GCMS)的检测结果对比，确定 FTIR 检测混合气体分解组分的可行性。通过 FTIR 检测分析，确定 $C_5F_{10}O/N_2$ 热解后的分解组中含有 CF_3H、C_3F_6、C_3F_7H、CO、CO_2 和 CH_4 气体。对 CF_3H、C_3F_6、C_3F_7H 这 3 种气体的吸收光谱进行分析并建立浓度标定模型，确定了采用 FTIR 可以分别在 1130~1170、1020~1050、890~930 cm^{-1} 波段对 CF_3H、C_3F_6、C_3F_7H 气体实现定量分析，得到 CF_3H、C_3F_6、C_3F_7H 的体积分数分别为 21.34×10^{-6}、27.39×10^{-6}、7.78×10^{-6}，与 GCMS 的检测结果 20.88×10^{-6}、27.88×10^{-6} 和 7.62×10^{-6} 相近。该研究可以为 $C_5F_{10}O/N_2$ 混合气体绝缘设备过热故障的分解气体检测提供参考。

关键词：$C_5F_{10}O/N_2$ 混合气体；热分解；红外光谱技术；定性分析；定量分析

Detection Method of Eco-friendly Gas $C_5F_{10}O/N_2$ Decomposition Components Based on FTIR Technology

HU Feng[1], TIAN Shuangshuang[1,2], ZHANG Xiaoxing[1,2], FANG Yaqi[1], WANG Yi[1], YANG Zhiwei[1]
(1. Hubei Engineering Research Center for Safety Monitoring of New Energy and Power Grid Equipment, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China; 2. Xiangyang Industrial Institute of Hubei University of Technology, Xiangyang High-tech Industrial Development Zone, Xiangyang 441100, China)

Abstract: In recent years, $C_5F_{10}O$ has attracted wide attention because its excellent insulating properties and environmental protection properties. $C_5F_{10}O$ gas mixture has begun to apply in equipment such as gas insulation ring network cabinets. The research on the detection method of the decomposition components of the $C_5F_{10}O$ mixed gas is of great significance for the fault diagnosis and operation and maintenance of equipment. Consequently, taking the thermal decomposition products of $C_5F_{10}O/N_2$ mixed gas as the research object, we built a Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR) platform. By using the FTIR technology, we explored the types of $C_5F_{10}O/N_2$ mixed gas pyrolysis components, and compared them with gas chromatography mass spectrometry(GCMS) detection results to determine the feasibility of FTIR to detect the decomposition components of mixed gas. Through FTIR detection and analysis, it is determined that the decomposition group after pyrolysis of $C_5F_{10}O/N_2$ contain CF_3H, C_3F_6, C_3F_7H, CO, CO_2 and CH_4 gases. The absorption spectra of CF_3H, C_3F_6, and C_3F_7H are analyzed, and the concentration calibration model is established. It is confirmed that the detection method of FTIR technology can be adopted to quantitatively analyze CF_3H, C_3F_6 and C_3F_7H gases in the bands of 1130~1170, 1020~1050 and 890~930 cm^{-1}, respectively. The obtained concentrations of CF_3H, C_3F_6 and C_3F_7H are 21.34×10^{-6}, 27.39×10^{-6}, and 7.78×10^{-6}, respectively, which are similar to the detection results of GCMS at 20.88×10^{-6}, 27.88×10^{-6}, and 7.62×10^{-6}. The research in this paper can provide a reference for the detection of decomposed gas in the overheating fault of $C_5F_{10}O/N_2$ mixed gas insulation equipment.

Key words: $C_5F_{10}O/N_2$ mixed gas; thermal decomposition; infrared spectroscopy; qualitative analysis; quantitative analysis

基金资助项目：国家自然科学基金(52107145)；湖北省自然科学基金(2021CFA025)。
Project supported by National Natural Science Foundation of China (52107145), Natural Science Foundation of Hubel Province of China(2021CFA025).

0 引言

六氟化硫(SF_6)物理、化学性质稳定，绝缘和灭弧性能优异，被广泛地用于电气领域中[1-3]。SF_6 的全球变暖潜能值(global warming potential，GWP)是 CO_2 的 23 500 倍，有 3200 年的大气寿命[4-7]。SF_6 的大量使用加剧了温室效应，寻找其替代气体成为当下热点[8-12]。

$C_5F_{10}O$ 化学性质稳定，绝缘性质优良，绝缘强度约为 SF_6 的 2 倍，大气寿命 15 d，相较于 SF_6 对环境污染小[13-15]。常压下 $C_5F_{10}O$ 液化温度达到 26.9 ℃，需要与 N_2、空气等气体混合使用[16]。$C_5F_{10}O/CO_2$、$C_5F_{10}O/N_2$ 等混合气体有着优良的绝缘特性，国内外学者对此做出了大量研究[17]。ABB 公司将 $C_5F_{10}O$ 气体应用于电气设备中[18]。西安交通大学的王小华对 $C_5F_{10}O/CO_2$ 气体进行工频耐压和雷电冲击实验，发现增大混合气体的总压力，可以提高绝缘性能[19]。本团队分析了 $C_5F_{10}O/N_2$ 在准均匀电场下的绝缘特性，随着 $C_5F_{10}O$ 分压的提高，混合气体的绝缘强度增大[20]。大量的研究表明，$C_5F_{10}O$ 及其混合气体在气体绝缘设备的应用，以及在提高气体的绝缘特性等方面具有广阔的前景。

掌握 $C_5F_{10}O$ 浓度的检测方法和 $C_5F_{10}O$ 混合气体过热分解产物的分析方法，对于确定 $C_5F_{10}O$ 混合气体绝缘设备的缺陷和故障程度具有重要意义。目前常用的检测气体方法有：气相色谱法[21]、拉曼光谱法[22]、傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy，FTIR)[23]法等。红外光谱法具有适用范围广、反应快速、操作简单、检测精度高、抗干扰能力强、环保等优点。目前，学者们把 FTIR 技术应用到气体检测中。石磊等人基于 FTIR 技术分析 SF_6 的放电分解机理[24]。查玲玲等人利用便携式 FTIR 光谱仪研究环境大气中 CO_2 浓度变化[25]。张施令等人搭建 FTIR 系统，对 SO_2F_2 气体的红外吸收谱线和交叉干扰特性进行了分析[26]。重庆大学的任江波基于 FTIR 技术对 SF_6 局部放电分解组分特性进行研究[27]。本团队提出使用二维相关光谱红外检测对 SF_6 分解组分进行检测[28]。本团队还搭建红外检测平台，利用 FTIR 技术，对 C_4F_7N/CO_2 热分解前后的混合气体进行检测分析，检测到 C_4F_7N 有 C_3F_6、CO 和 COF_2 这 3 种分解产物[29-30]。$C_5F_{10}O$ 是一种极具发展前景的环保气体，目前基于 FTIR 技术对 $C_5F_{10}O$ 及其混合气体分解组分的检测结果还没有确切的分析，本文基于 FTIR 技术在此背景下展开对于 $C_5F_{10}O/N_2$ 分解组分检测的研究。

本文首先模拟 $C_5F_{10}O/N_2$ 型电气设备的过热故障，采用气相色谱质谱联用仪(gas chromatography mass spectrometry，GCMS)分析 $C_5F_{10}O/N_2$ 混合气体过热分解气体，其次基于 FTIR 技术对 $C_5F_{10}O/N_2$ 混合气体过热分解组分进行定性分析，进一步对红外特征峰交叉干扰小的分解组分进行定量分析，并参考 GCMS 的检测结果，确定 FTIR 技术检测关键分解组分的可行性。相关结论为 $C_5F_{10}O/N_2$ 混合气体绝缘设备的过热故障检测特征气体的检测方法提供参考。

1 实验平台

本文在室温为 25±0.1 ℃、空气相对湿度为 50%的环境下进行实验，采用混合气体的起始绝对压强为 0.15 MPa。实验前先在热解平台中对密闭气室进行清洁，去除气室内的杂质，用 N_2 对气室进行 3 次洗气，用道尔顿分压法配置体积分数为 100×10^{-6} 的 $C_5F_{10}O/N_2$ 混合气体，然后在 550 ℃的加热条件下过热分解，每隔 4 h 用采气袋对热解气体进行 1 次采气，最后通过红外光谱分析平台进行分析。

热解平台如图 1 所示，由气体检测装置、气压监测装置、密闭气室、PID 温度控制装置和加热装置组成。实验气体的采集和处理通过进气口来输送。密闭气室有很强的耐压能力、抗腐蚀能力和耐高温能力。实验前将比例–积分–微分(proportional-integral-derivative，PID)温度控制装置中的温度调制到 550 ℃，记录开始的时间，每隔 4 h 采气 1 次。

红外检测平台如图 2 所示。本平台使用的傅里叶红外光谱仪型号为 Nicolet iS50，可检测的光谱范围为 15~27 000 cm^{-1}，气体池光程长为 0.1 m，容积

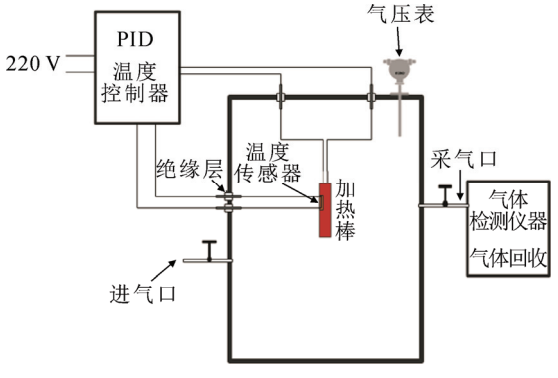


图 1 气体热解平台

Fig.1 Gas pyrolysis platform

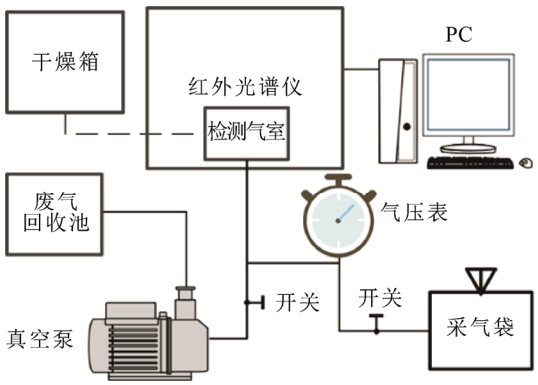


图 2　红外检测实验平台

Fig.2　Infrared spectrum detection test platform

为 200 mL。在热解平台中通过特氟龙材料的采气袋采集待测气体，实验前检测气室需放置在干燥箱中保持干燥，然后对气室进行清洗，检查气路连接的气密性，将热解后的待测气体通入红外光谱仪的检测气室中，用傅里叶光谱仪对气体进行样品扫描，$C_5F_{10}O$ 的红外吸收光谱图经背景扣除获得，然后将废气通过真空泵抽出到废气回收池。

2　实验方法

首先对 $C_5F_{10}O/N_2$ 混合气体热解产物进行分析，在 NIST Chemistry WebBook、HITRAN on the Web 等数据库中查询到 $C_5F_{10}O$ 分解产物的红外光谱图，将实验检测到的红外光谱与数据库中的光谱信息进行对比，做定性分析。其次，检测标准浓度气体，选取重叠部分较少的波段，使用峰值或峰面积建立的浓度标定模型，计算出混合气体中待测气体的浓度，实现定量分析。最后，将检测结果与 GCMS 结果对比，确定红外检测技术的可行性。

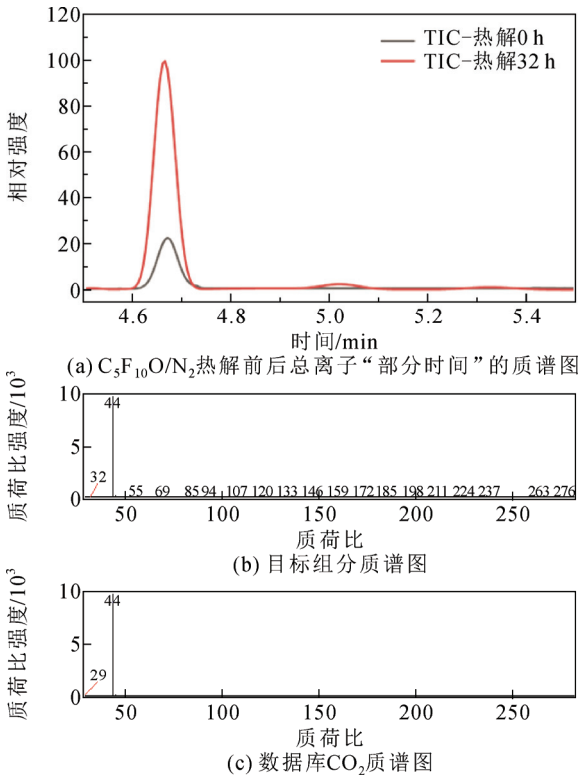
3　结果与结论

3.1　GCMS 分析

3.1.1　分解产物定性分析

GCMS 的定性主要是将检测的质谱图与数据库相比对，通过查看总离子色谱图(total ion chromatography，TIC)上主要吸收峰的质谱图，并且在数据库(如 NIST Chemistry WebBook)中进行相似度匹配，实现定性分析。质谱图相似度匹配效果如图 3 所示。

每隔 4 h 采集样品气体，在 GCMS 上进行检测，得到 $C_5F_{10}O/N_2$ 混合气体热解产物的色谱图和质谱图。$C_5F_{10}O/N_2$ 热解前后总离子的质谱图见图 4，热



(a) $C_5F_{10}O/N_2$热解前后总离子“部分时间”的质谱图

(b) 目标组分质谱图

(c) 数据库CO_2质谱图

图 3　质谱图相似度匹配效果

Fig.3　Matching effect of mass spectrum similarity

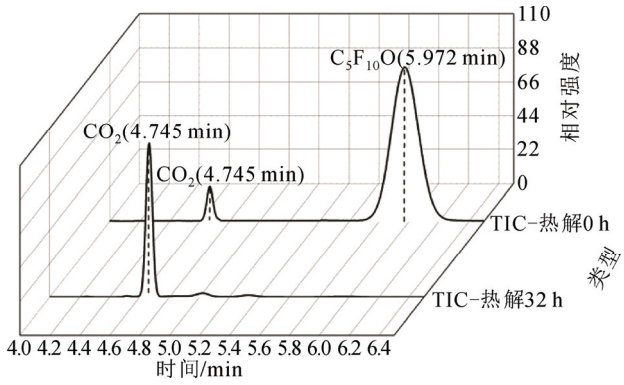


图 4　$C_5F_{10}O/N_2$ 热解前后总离子的质谱图

Fig.4　Mass spectra of total ions before and after pyrolysis of $C_5F_{10}O/N_2$

解前 GCMS 中检测到了 CO_2，但含量不高，来源于空气的 CO_2，加热 32 h 后，$C_5F_{10}O$ 基本分解完全，在分解过程中产生了大量 CO_2。$C_5F_{10}O$ 受热分解后，产生不同的离子碎片产物，产物有不同的保留时间，需要将样品气体热解 32 h 后的 TIC 的吸收峰进行相似度匹配，实现定性的要求，检索到产物对应保留时间的质谱图。

图 5 为 $C_5F_{10}O/N_2$ 热解 32 h 后的 TIC 定性结果。$C_5F_{10}O/N_2$ 在 550 ℃温度下热解，经 GCMS 检测，

H_2O 的出峰时间在 7.23 min 时刻，混合气体的分解产物有 CO_2、C_2F_6、C_3F_6、C_4F_{10}、CF_3H 和 C_3F_7H。

3.1.2 分解产物定量分析

在气相色谱分析中，可以通过峰面积或峰高来进行定量分析，从而得到产物的含量、浓度。同一组分的峰面积或峰高与浓度呈线性关系，由图 5 中 CO_2、C_2F_6、CF_3H、C_4F_{10}、C_3F_6 和 C_3F_7H 色谱峰的强度可表明各自的浓度含量。GCMS 检测到 $C_5F_{10}O$ 及其分解组分的质谱图中，质荷比强度最高的为 69，对应的离子碎片为 CF_3•，因此使用 69 为参考离子碎片，用 69 碎片离子峰的峰面积或峰高进行 $C_5F_{10}O$ 分解产物的定量分析。

C_2F_6、CF_3H、C_3F_6 和 C_3F_7H 是本文定量分析的分解产物，$C_5F_{10}O$ 分解产物含量与时间的关系如图 6 所示。其中，C_3F_6 的含量是最高的，$C_5F_{10}O$ 热分解到第 4 h 时，因 C_3F_6 的产出和消耗相同，其含量基本保持不变，最高体积分数为 27.6×10^{-6}。C_2F_6、CF_3H 和 C_3F_7H 含量都是逐渐增加的，但由于 $C_5F_{10}O$ 在热解的过程中浓度减少，热分解的速率降低，导致 C_2F_6、CF_3H 和 C_3F_7H 的增长速率减慢。

如图 4 所示，在 $C_5F_{10}O/N_2$ 热解 32 h 后的 TIC 质谱图中。通过实验前后的对比，CO_2 所在峰的强度变大了，可知 CO_2 是 $C_5F_{10}O/N_2$ 热解的产物之一。热解前 GCMS 中检测到 CO_2 是空气中始终存在的，受该因素的影响，暂且不能对 CO_2 做出定量分析。GCMS 定量分析结果表明，$C_5F_{10}O$ 热解有 C_2F_6、CF_3H、C_3F_6 和 C_3F_7H 这 4 种主要产物，经加热 32 h 后，它们的体积分数分别为 2.28×10^{-6}、20.88×10^{-6}、27.88×10^{-6} 和 7.62×10^{-6}。

3.2 过热分解组分的红外光谱检测

3.2.1 $C_5F_{10}O/N_2$ 过热分解后的红外光谱

$C_5F_{10}O$ 在 $C_5F_{10}O/N_2$ 混合气体中的体积分数是 100×10^{-6}，将 $C_5F_{10}O/N_2$ 混合气体在热解实验平台热解，每 4 h 采集 1 次气体，用红外光谱分析平台进行检测，得到混合气体的红外光谱图，如图 7 所示，最后用 FTIR 技术分析 $C_5F_{10}O/N_2$ 过热分解组分的种类。

由图 7 的 $C_5F_{10}O/N_2$ 过热分解红外光谱图，在 400~600、1430~1750 和 3600~4000 cm^{-1} 波段，$C_5F_{10}O$ 的浓度较低，在检测过程中易受到噪声的影响，导致吸光度的毛刺较多；而在 1430~1750 cm^{-1} 波段则是受到 H_2O 的影响。且在过热分解后，$C_5F_{10}O$ 的吸收峰基本消失。

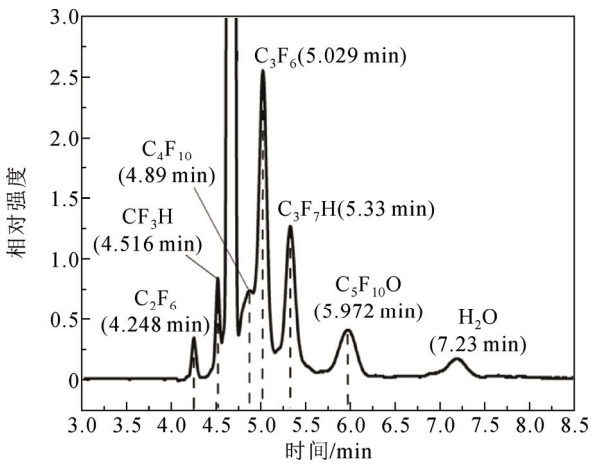


图 5 $C_5F_{10}O/N_2$ 热解 32 h 后 TIC 定性结果

Fig.5 TIC characterization results after 32 h of $C_5F_{10}O/N_2$ pyrolysis

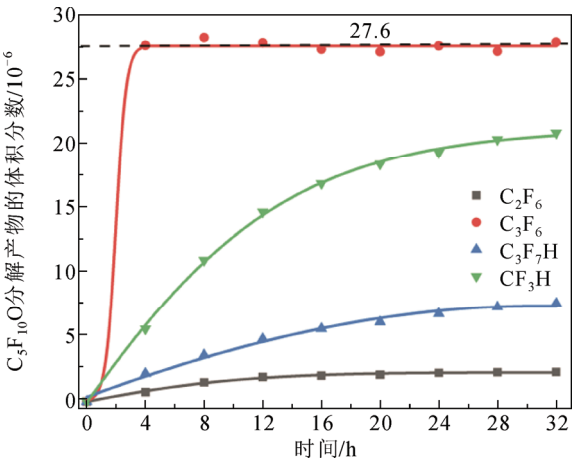


图 6 $C_5F_{10}O$ 分解产物含量与时间的关系

Fig.6 Relationship between the content of $C_5F_{10}O$ decomposition products and time

在前期的研究中发现，$C_5F_{10}O$ 在 860~890 cm^{-1} 波段的吸收峰与其他分解组分无大量重叠，从中选取 873 cm^{-1} 的峰高来进行微量 $C_5F_{10}O$ 气体检测[31]。加热时间 32 h，每 4 h 检测 1 次，$C_5F_{10}O/N_2$ 混合气体热解过程中 860~890 cm^{-1} 波段的红外光谱如 8 所示。由图 8 可知，$C_5F_{10}O$ 在 860~890 cm^{-1} 波段的吸收峰，随着热解时间的增长在逐渐地降低，其中热解 24 h 后 $C_5F_{10}O$ 在 873 cm^{-1} 处的吸光度<0.0005，含量极低。

将 $C_5F_{10}O/N_2$ 混合气体中每 4 h 热解的浓度与时间拟合成曲线，如图 9 所示。随着热解时间的增加，$C_5F_{10}O$ 的浓度逐渐减少，$C_5F_{10}O$ 的正向分解反应速率降低，导致 $C_5F_{10}O$ 的减少速率降低。$C_5F_{10}O$ 经

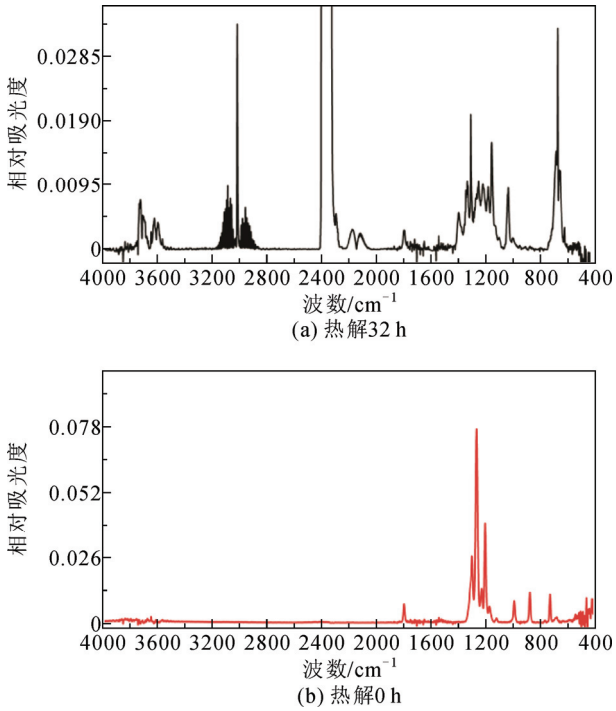


图 7　$C_5F_{10}O/N_2$ 混合气体过热前后的红外光谱图

Fig.7　Infrared spectra of $C_5F_{10}O/N_2$ mixed gas before and after thermal decomposition

32 h 热解后含量极低，体积分数为 0.51×10^{-6}，因此可以忽略 $C_5F_{10}O$ 对红外光谱的影响，可以认为 $C_5F_{10}O/N_2$ 热解 32 h 后的红外光谱均为其分解产物的光谱。

3.2.2　检测结果

参考 3.1.1 节中的 GCMS 定性分析结果，将 $C_5F_{10}O/N_2$ 热解 32 h 后分解产物的红外光谱与数据库中的光谱信息进行对比，进行红外光谱定性分析。

图 10 为数据库中气体红外光谱与 $C_5F_{10}O/N_2$ 混合气体热解 32 h 后的红外光谱对比图。由图 10 可知，混合气体在 2050~2210 cm^{-1} 波段与 CO 的红外光谱有较高的相似度，有相同的峰形和峰数；在 1215~1370 cm^{-1} 波段与 CH_4 的红外光谱最相似，在 2850~3170 cm^{-1} 波段与 CH_4 有一致的峰形相对强度；在 650~692、2300~2390 和 3580~3750 cm^{-1} 波段与 CO_2 的红外光谱相似。由此可知，$C_5F_{10}O/N_2$ 混合气体热解 32 h 后的组分有 CO、CO_2 和 CH_4。$C_5F_{10}O/N_2$ 混合气体的红外光谱在 1430~1750 cm^{-1} 波段受到 H_2O 的影响，存在杂峰，定性结果和 GCMS 是相同的。

混合气体在 800~1850 cm^{-1} 波段的红外光谱主要是碳氟化合物，因 GCMS 的检测结果受限，通过查询文献[32-35]可知，$C_5F_{10}O$ 分解的主要的碳氟化

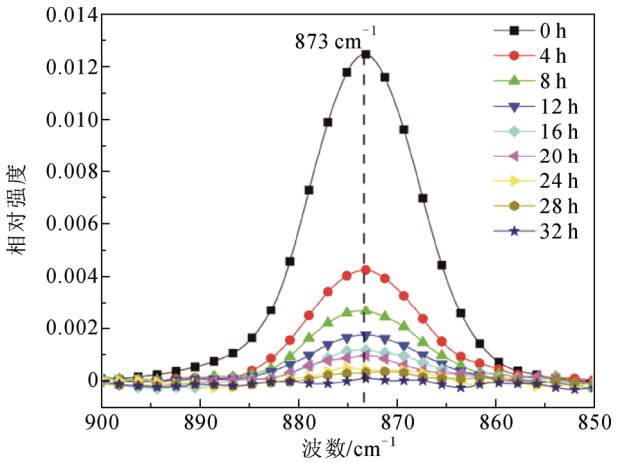


图 8　$C_5F_{10}O/N_2$ 混合气体热解过程中 860~890 cm^{-1} 波段的红外光谱

Fig.8　Infrared spectra of $C_5F_{10}O/N_2$ mixed gas pyrolysis in 860~890 cm^{-1} band

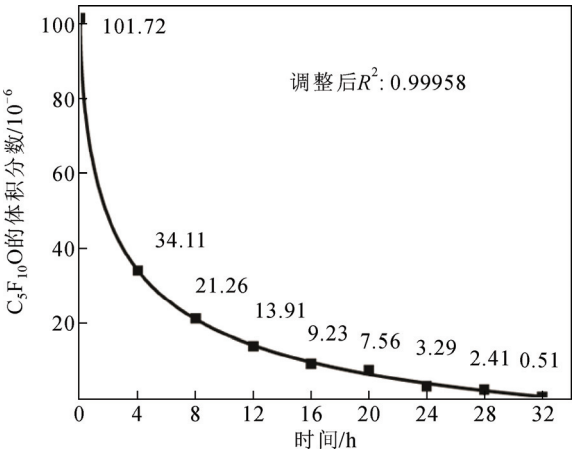


图 9　$C_5F_{10}O$ 的体积分数与时间的关系

Fig.9　Relationship between the concentration of $C_5F_{10}O$ and time

合物为 CF_4、CF_3H、C_2F_4、C_2F_6、C_3F_6、C_3F_6O、C_3F_8、C_4F_{10} 和 C_3F_7H。图 11 为 CF_4、CF_3H、C_2F_4 红外光谱对比图。图 12 为 C_2F_6、C_3F_6、C_3F_8 红外光谱与热解后混合气体红外光谱的对比图。图 13 为 C_3F_6O、C_4F_{10}、C_3F_7H 红外光谱与热解后混合气体红外光谱的对比图。

由图 11 可知，CF_4 的红外光谱主要分布在 1260~1290 cm^{-1} 波段，混合气体的红外光谱在该波段有很强的吸光度，但根据图 13，C_3F_6O 和 C_3F_7H 在 1260~1290 cm^{-1} 波段同样有吸收峰，因此无法确定混合气体是否含有 CF_4 气体，本实验中设置的 $C_5F_{10}O$ 的初始体积分数只有 100×10^{-6}，GCMS 也没有检测到 CF_4，而文献[36]中设置的初始体积分数为

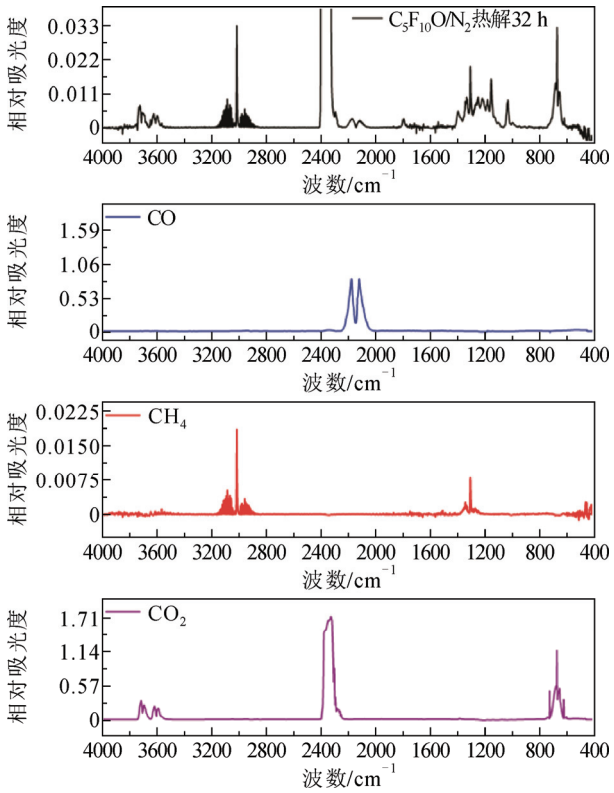


图 10 常规气体红外光谱与 $C_5F_{10}O/N_2$ 热解 32 h 后的红外光谱对比图

Fig.10 Comparison of infrared spectra of conventional gases with those of $C_5F_{10}O/N_2$ after 32 h of pyrolysis

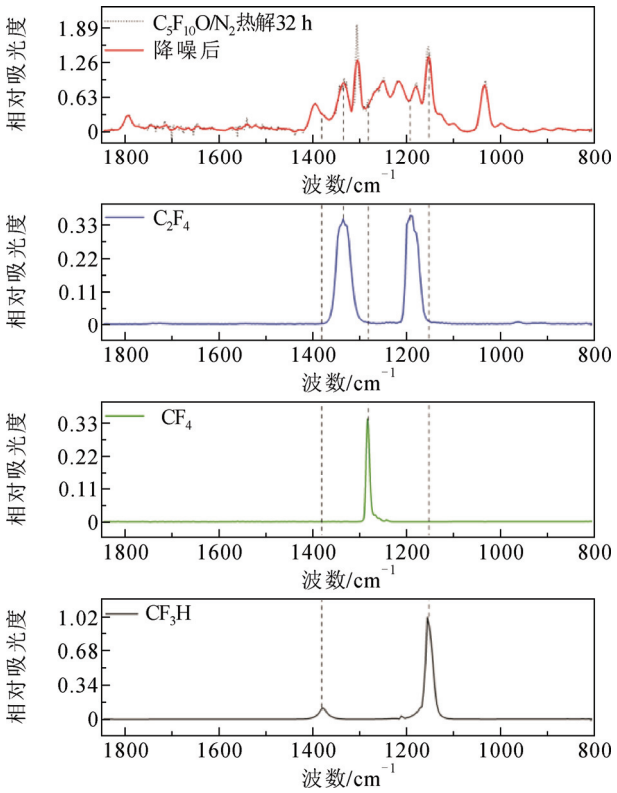


图 11 CF_4、CF_3H 和 C_2F_4 红外光谱与热解后混合气体红外光谱的对比图

Fig.11 Comparison of infrared spectra of CF_4, CF_3H and C_2F_4 with the infrared spectra of mixed gas after pyrolysis

7.5%的 $C_5F_{10}O$，在热解 12 h 后检测到的 CF_4 体积分数不超过 5×10^{-6}。因此判断本实验中 FTIR 检测 $C_5F_{10}O/N_2$ 热解 32 h 后可能产生 CF_4。C_2F_4 的红外光谱主要分布在 1150~1210 和 1300~1360 cm^{-1} 波段，而 C_3F_6O 和 C_3F_6 在这 2 个波段同样有吸收峰，GCMS 检测结果中 C_3F_6 的含量较高，但没有检测到 C_2F_4，因此判断产物可能含有 C_2F_4，其浓度太低无法检测到。由图 11 可知，CF_3H 的红外光谱在 1150 cm^{-1} 处的吸收峰有最高强度，热解后混合气体在该波段有同样峰形的吸收峰，仅有 C_3F_8 在 1150 cm^{-1} 处有同样峰形的吸收峰，但是 C_3F_8 在 1250~1280 cm^{-1} 处的吸收峰强度最高。根据吸收峰的峰值比例，若热解后混合气体在 1150 cm^{-1} 处仅有 C_3F_8 的吸收峰，则对应在 1250~1280 cm^{-1} 处的吸光度将会更高。由热解后混合气体的红外光谱可知，在 1250~1280 cm^{-1} 处的吸光度明显比 1150 cm^{-1} 处的低，因此可以推断，混合气体在 1150 cm^{-1} 处的吸收峰主要由 CF_3H 的红外吸收峰提供，可以确定 $C_5F_{10}O/N_2$ 热解后会产生 CF_3H 气体。

图 12 为碳氟化合物的红外光谱对比图。在混合气体的红外光谱中，C_2F_6 和 C_3F_8 红外光谱的主要吸收峰在对应波段都有一定的吸光度，通过相似度匹配可以判断混合气体可能含有 C_2F_6 和 C_3F_8。但 C_3F_8 在 995~1020 cm^{-1} 波段有个特征峰，而混合气体在该波段的吸光度很弱并且无明显的峰形，故可以判断 C_3F_8 的浓度较低。C_3F_6 红外光谱的主要波段为 1020~1050、1150~1200、1200~1230、1320~1350、1380~1410、1780~1810 cm^{-1}，其中 1020~1050 cm^{-1} 波段的吸收峰与其他气体的重合较少，并且在该波段与混合气体的红外光谱有相同峰形的吸收峰。通过与其他碳氟化合物红外吸收峰进行比较，发现仅有 C_3F_6 在 1020~1050 cm^{-1} 波段有相同峰形的吸收峰，对此可以判断 $C_5F_{10}O/N_2$ 热解后会产生浓度较高的 C_3F_6。

由图 13 的红外光谱的对比图可知，C_3F_6O、C_4F_{10} 和 C_3F_7H 红外光谱的主要吸收峰在混合气体的红外光谱中的对应波段都有一定的吸光度，对此判断混合气体可能含有 C_3F_6O、C_4F_{10} 和 C_3F_7H。其中，C_3F_7H 的红外光谱在 1128 cm^{-1} 处有较强的吸收

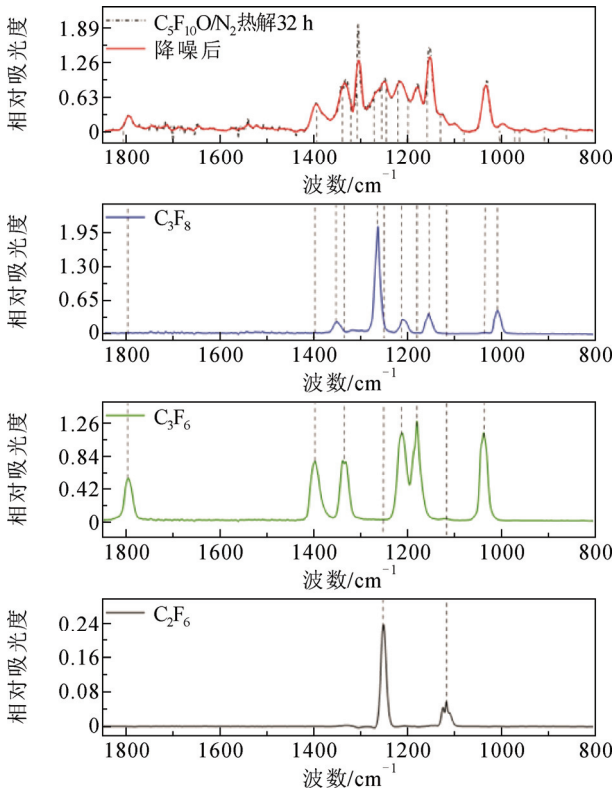


图 12　C_2F_6、C_3F_6 和 C_3F_8 红外光谱与热解后混合气体红外光谱的对比图

Fig.12　Comparison of infrared spectra of C_2F_6, C_3F_6 and C_3F_8 with the infrared spectra of mixed gas after pyrolysis

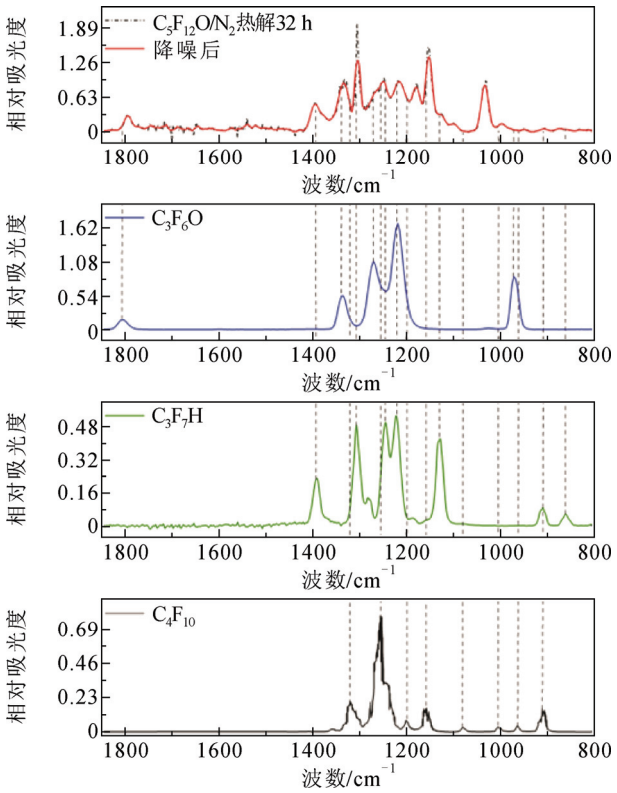


图 13　C_3F_6O、C_4F_{10} 和 C_3F_7H 红外光谱与热解后混合气体红外光谱的对比图

Fig.13　Comparison of infrared spectra of C_3F_6O, C_4F_{10} and C_3F_7H with the infrared spectra of mixed gas after pyrolysis

峰，混合气体在该处有明显的峰形，因此可以确定混合气体含有 C_3F_7H 气体。

使用 FTIR 进行定量检测，需要先检测标准浓度气体，使用峰值建立浓度标定模型。其中，特征量的选取是建立浓度标定模型的重要因素。CF_3H、C_3F_6、C_3F_7H 这 3 种气体分别在 1130~1170、1020~1050、890~930 cm^{-1} 波段的吸收峰与其他气体的交叉重合较少，在该波段选取特征峰进行定量分析，搭建气体的浓度标定模型，如图 14 所示。

检测 62.83×10^{-6}、100.69×10^{-6}、202×10^{-6} 的 CF_3H 红外光谱图，选取 1152 cm^{-1} 波数的吸光度作特征值，拟合系数 R^2=0.999 98。通过建立的浓度标定模型，计算出 $C_5F_{10}O/N_2$ 热解 32 h 后混合气体中 CF_3H 体积分数为 21.34×10^{-6}，GCMS 检测结果为 20.88×10^{-6}。

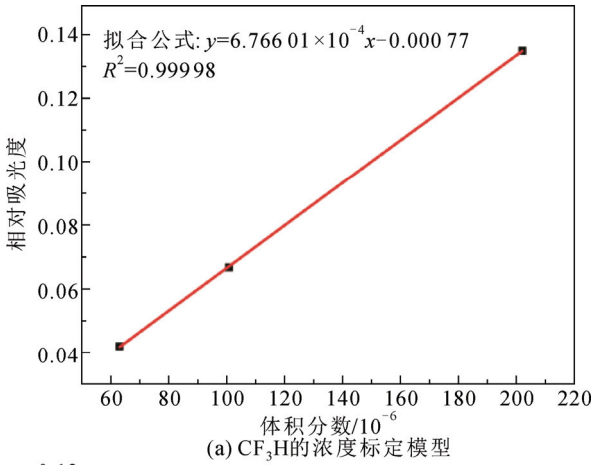
检测体积分数为 115.72×10^{-6}、237×10^{-6} 和 497×10^{-6} 的 C_3F_6 红外光谱，选取 1037 cm^{-1} 波数的吸光度作特征值，拟合系数 R^2=0.999 96。通过建立的浓度标定模型，计算出 $C_5F_{10}O/N_2$ 热解 32 h 后混合气体中 C_3F_6 体积分数为 27.39×10^{-6}，GCMS 检测结果为 27.88×10^{-6}。

检测体积分数为 54.47×10^{-6}、92.69×10^{-6}、199×10^{-6} 的 C_3F_7H 红外光谱，选取 859 cm^{-1} 波数的吸光度作特征值，拟合系数 R^2=0.999 97。通过建立的浓度标定模型，计算出 $C_5F_{10}O/N_2$ 热解 32 h 后混合气体中 C_3F_7H 体积分数为 7.78×10^{-6}，GCMS 检测结果为 7.62×10^{-6}。

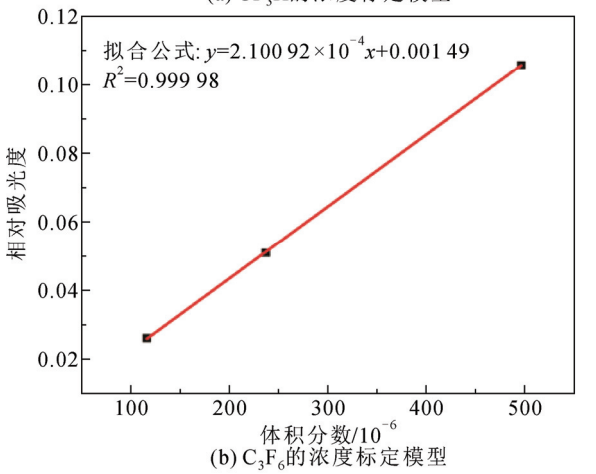
CF_3H、C_3F_7H、C_3F_6、CO、CO_2 和 CH_4 气体。CF_3H、C_3F_6、C_3F_7H 这 3 种气体分别在 1130~1170、1020~1050、890~930 cm^{-1} 波段的吸收峰与其他碳氟化合物吸收峰交叉干扰较小，可以作为浓度检测的特征峰。表 1 给出了 FTIR 检测与 GCMS 检测的结果对比，并计算了 FTIR 相对 GCMS 检测结果的误差，CF_3H 的误差为 2.2%，C_3F_6 的误差为 1.8%，C_3F_7H 的误差为 2.1%。由此，FTIR 可以实现 3 种 $C_5F_{10}O/N_2$ 的过热分解产物的定量检测。

4　结论

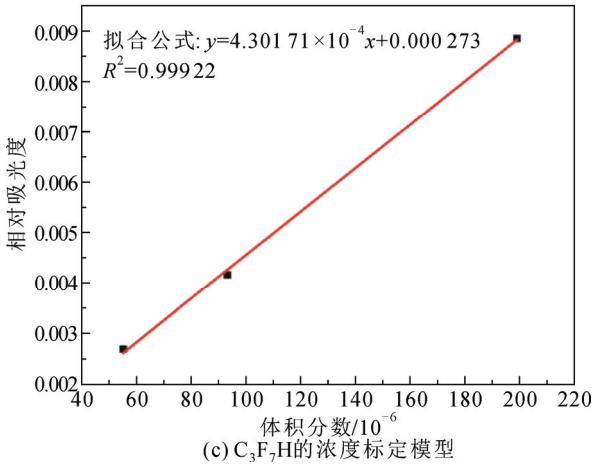
1）体积分数为 100×10^{-6} 的 $C_5F_{10}O/N_2$ 经热解后，通过 GCMS 检测可知混合气体高温分解的主要产物有 CO_2、C_2F_6、CF_3H、C_4F_{10}、C_3F_6 和 C_3F_7H。FTIR



(a) CF_3H的浓度标定模型



(b) C_3F_6的浓度标定模型



(c) C_3F_7H的浓度标定模型

图 14 CF_3H、C_3F_6、C_3F_7H 的吸光度与浓度的标定模型

Fig.14 Calibration model of absorbance and concentration of CF_3H, C_3F_6, C_3F_7H

表 1 FTIR 与 GCMS 的检测结果比较

Table 1 Comparison of detection results between FTIR and GCMS

检测方法	CF_3H 体积分数/10^{-6}	C_3F_6 体积分数/10^{-6}	C_3F_7H 体积分数/10^{-6}
FTIR	21.34	27.39	7.78
GCMS	20.88	27.88	7.62

检测中可以确定热解后分解组分中有 CF_3H、C_3F_7H、C_3F_6、CO、CO_2 和 CH_4 气体。

2）对 CF_3H、C_3F_6、C_3F_7H 这 3 种气体建立浓度标定模型，分别在 1130~1170、1020~1050、890~930 cm^{-1} 波段进行定量分析，检测误差相对于 GCMS 分别为 2.2%、1.8%和 2.1%。本文的研究结论可为 $C_5F_{10}O/N_2$ 混合气体绝缘设备过热故障的特征气体的检测技术方法提供参考。

参考文献 References

[1] 张晓星，任江波，肖 鹏，等. 检测 SF_6 气体局部放电的多壁碳纳米管薄膜传感器[J]. 中国电机工程学报，2009，29(16)：114-118.
ZHANG Xiaoxing, REN Jiangbo, XIAO Peng, et al. Multi-wall carbon nanotube films sensor applied to SF_6 PD detection[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(16): 114-118.

[2] 张晓星，吴法清，铁 静，等. 二氧化钛纳米管气体传感器检测 SF_6 的气体分解组分 SO_2F_2 的气敏特性[J]. 高电压技术，2014，40(11)：3396-3402.
ZHANG Xiaoxing, WU Faqing, TIE Jing, et al. TiO_2 nanotube array sensor for detecting SF_6 decomposition component SO_2F_2[J]. High Voltage Engineering, 2014, 40(11): 3396-3402.

[3] 张晓星，孟凡生，任江波，等. 硼掺杂单壁碳纳米管检测 SF_6 气体局部放电仿真[J]. 高电压技术，2011，37(7)：1689-1694.
ZHANG Xiaoxing, MENG Fansheng, REN Jiangbo, et al. Simulation on the B- doped single-walled carbon nanotubes detecting the partial discharge of SF_6[J]. High Voltage Engineering, 2011, 37(7): 1689-1694.

[4] 张 英，张晓星，李军卫，等. 基于光声光谱法的 SF_6 气体分解组分在线监测技术[J]. 高电压技术，2016，42(9)：2995-3002.
ZHANG Ying, ZHANG Xiaoxing, LI Junwei, et al. On-line monitoring technology of SF_6 gas decomposition components based on photoacoustic spectroscopy[J]. High Voltage Engineering, 2016, 42(9): 2995-3002.

[5] 张晓星，田双双，肖 淞，等. SF_6 替代气体研究现状综述[J]. 电工技术学报，2018，33(12)：2883-2893.
ZHANG Xiaoxing, TIAN Shuangshuang, XIAO Song, et al. A review study of SF_6 substitute gases[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2018, 33(12): 2883-2893.

[6] 田双双，张晓星，肖 淞，等. 工频交流电压下 $C_6F_{12}O$ 与 N_2 混合气体的击穿特性和分解特性[J]. 中国电机工程学报，2018，38(10)：3125-3132.
TIAN Shuangshuang, ZHANG Xiaoxing, XIAO Song, et al. Breakdown characteristics and decomposition characteristics of $C_6F_{12}O$ and N_2 mixed gas under AC voltage[J]. Proceedings of the CSEE, 2018, 38(10): 3125-3132.

[7] 程 显，陈占清，葛国伟，等. 基于 SF_6 替代气体的高压混合断路器开断特性[J]. 高电压技术，2017，43(12)：3862-3868.
CHENG Xian, CHEN Zhanqing, GE Guowei, et al. Interruption characteristics of high-voltage hybrid circuit breaker based on the alternative of SF_6 gas[J]. High Voltage Engineering, 2017, 43(12): 3862-3868.

[8] 肖 淞，张晓星，戴琦伟，等. CF_3I/N_2 混合气体在不同电场下的工频击穿特性试验研究[J]. 中国电机工程学报，2016，36(22)：6276-6285.

XIAO Song, ZHANG Xiaoxing, DAI Qiwei, et al. Experimental research of CF_3I/N_2 gas mixtures on power frequency breakdown performances under different electric field[J]. Proceedings of the CSEE, 2016, 36(22): 6276-6285.

[9] 张　辉，焦俊韬，肖登明，等. 六氟化硫的替代灭弧气体电气特性研究综述[J]. 电工电气，2016(3)：1-5.
ZHANG Hui, JIAO Juntao, XIAO Dengming, et al. Review on electrical characteristics of substitute arc extinguishing gases of sulfur hexafluoride[J]. Electrotechnics Electric, 2016(3): 1-5.

[10] 邓军波，董俊豪，陈俊鸿，等. SF_6 替代气体界面绝缘特性的研究进展[J]. 高电压技术，2022，48(2)：661-673.
DENG Junbo, DONG Junhao, CHEN Junhong, et al. Research advances in interface insulation characteristics of SF_6 alternative gases[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(2): 661-673.

[11] 杨　韬，张博雅，李兴文，等. 不同故障工况下 C_4F_7N/CO_2 混合气体分解产物的实验研究[J]. 高电压技术，2021，47(12)：4216-4228.
YANG Tao, ZHANG Boya, LI Xingwen, et al. Experimental study of decomposition products of C_4F_7N/CO_2 mixture under different fault conditions[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(12): 4216-4228.

[12] 程　林，李亚龙，张晓星，等. 三元乙丙橡胶与 $C_5F_{10}O/CO_2$ 混合气体的相容性研究[J]. 高电压技术，2021，47(5)：1771-1779.
CHENG Lin, LI Yalong, ZHANG Xiaoxing, et al. Study on the compatibility of EPDM and $C_5F_{10}O/CO_2$ gas mixture[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(5): 1771-1779.

[13] 曾　炼，黄青丹，王　勇，等. 环保型绝缘气体 $C_5F_{10}O/CO_2$ 与紫铜的相容性研究[J]. 高压电器，2021，57(3)：71-76.
ZENG Lian, HUANG Qingdan, WANG Yong, et al. Study on compatibility of eco-friendly insulating Gas $C_5F_{10}O/CO_2$ with red copper[J]. High Voltage Apparatus, 2021, 57(3): 71-76.

[14] FU Y W, WANG X H, LI X, et al. Theoretical study of the decomposition pathways and products of C5- perfluorinated ketone (C5 PFK)[J]. AIP Advances, 2016, 6(8): 085305.

[15] YE X, DHOTRE M T, MANTILLA J D, et al. CFD analysis of the thermal interruption process of gases with low environmental impact in high voltage circuit breakers[C]//2015 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC). Seattle, USA: IEEE, 2015: 375-378.

[16] ZHANG Y, ZHANG X X, LI Y, et al. Effect of oxygen on power frequency breakdown voltage and decomposition characteristics of the $C_5F_{10}O/N_2/O_2$ gas mixture[J]. RSC Advances, 2019, 9(33): 18963-18970.

[17] XIAO S, LI Y, ZHANG X X, et al. Effects of micro-water on decomposition of the environment-friendly insulating medium $C_5F_{10}O$[J]. AIP Advances, 2017, 7(6): 065017.

[18] HYRENBACH M, HINTZEN T, MÜLLER P, et al. Alternative gas insulation in medium-voltage switchgear[C]// 23rd International Conference on Electricity Distribution. Lyon, France: CIRED, 2015: 587.

[19] 王小华，傅熊雄，韩国辉，等. $C_5F_{10}O/CO_2$ 混合气体的绝缘性能[J]. 高电压技术，2017，43(3)：715-720.
WANG Xiaohua, FU Xiongxiong, HAN Guohui, et al. Insulation performance of $C_5F_{10}O/CO_2$ gas mixture[J]. High Voltage Engineering, 2017, 43(3): 715-720.

[20] 卓　然，柯　锟，张　跃，等. 准均匀电场下 $C_5F_{10}O$/干燥空气与 $C_5F_{10}O/N_2$ 的绝缘特性[J]. 电力工程技术，2021，40(3)：159-165.
ZHUO Ran, KE Kun, ZHANG Yue, et al. Insulation characteristics of $C_5F_{10}O$/Air and $C_5F_{10}O/N_2$ under quasi-uniform electric field[J]. Electric Power Engineering Technology, 2021, 40(3): 159-165.

[21] 王艳华，李松原，王小朋，等. 特高频法和氦离子气相色谱法在 GIS 局部放电中的应用[J]. 电工技术，2017(8)：3-5，11.
WANG Yanhua, LI Songyuan, WANG Xiaopeng, et al. Application of UHF and helium ion gas chromatography in partial discharge in GIS[J]. Electric Engineering, 2017(8): 3-5, 11.

[22] 张振宇，李永祥，阎寒冰，等. SF_6 分解特征组分拉曼光谱检测分析系统设计[J]. 光学与光电技术，2021，19(6)：11-18.
ZHANG Zhenyu, LI Yongxiang, YAN Hanbin, et al. Design of Raman spetrum detection and analysis system of SF_6 decomposition characteristic components[J]. Optics & Optoelectronic Technology, 2021, 19(6): 11-18.

[23] 王晓静，张晓星，孙才新，等. 大气压介质阻挡放电对多壁碳纳米管表面改性及其气敏特性[J]. 高电压技术，2012，38(1)：223-228.
WANG Xiaojing, ZHANG Xiaoxing, SUN Caixin, et al. Surface modification of multi-walled carbon nanotubes by dielectric barrier discharge in atmospheric pressure and the analysis on gas sensitive characteristics[J]. High Voltage Engineering, 2012, 38(1): 223-228.

[24] 石　磊，于　彤，方　烈，等. SF_6 放电分解机理及其在故障分析领域的研究进展[J]. 高压电器，2021，57(8)：1-9.
SHI Lei, YU Tong, FANG Lie, et al. SF_6 discharge decomposition mechanism and its research progress in fault analysis[J]. High Voltage Apparatus, 2021, 57(8): 1-9.

[25] 查玲玲，王　薇，谢　宇，等. 利用便携式 FTIR 光谱仪研究环境大气中 CO_2 浓度变化[J]. 光谱学与光谱分析，2022，42(4)：1036-1043.
ZHA Lingling, WANG Wei, XIE Yu, et al. Observation of variations of ambient CO_2 using portable FTIR spectrometer[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2022, 42(4): 1036-1043.

[26] 张施令，姚　强，苗玉龙，等. 高压组合电器中 SF_6 分解产物 SO_2F_2 红外吸收特性及其检测传感装置研究[J]. 高压电器，2021，57(10)：25-35.
ZHANG Shiling, YAO Qiang, MIAO Yulong, et al. Study on infrared absorption properties of SF_6 gas-decomposition product SO_2F_2 in GIS and its detection and sensing device[J]. High Voltage Apparatus, 2021, 57(10): 25-35.

[27] 任江波. 基于红外吸收光谱法的 SF_6 局部放电分解组分特性研究[D]. 重庆：重庆大学，2010.
REN Jiangbo, Study on SF_6 decomposition products under partial discharge by Fourier transform infrared spectroscopy[D]. Chongqing, China: Chongqing University, 2010.

[28] 张晓星，王　震，胡耀垓，等. SF_6 分解组分的二维相关光谱红外检测识别[J]. 高电压技术，2010，36(6)：1475-1479.
ZHANG Xiaoxing, WANG Zhen, HU Yaogai, et al. Recognition of SF_6 decomposition components by two-dimensional infrared spectroscopy[J]. High Voltage Engineering, 2010, 36(6): 1475-1479.

[29] 张　引，张晓星，傅明利，等. 基于红外光谱技术的 C_4F_7N 及其分解产物定量分析方法[J]. 高电压技术，2022，48(5)：1836-1845.
ZHANG Yin, ZHANG Xiaoxing, FU Mingli, et al. Quantitative analysis method of C_4F_7N and its decomposition products based on infrared spectroscopy technology[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(5): 1836-1845.

[30] 张晓星，刘　畅，朱正宜，等. 基于 FTIR 的 C_4F_7N/CO_2 分解产物检测[J]. 高压电器，2021，57(3)：186-190，197.
ZHANG Xiaoxing, LIU Chang, ZHU Zhengyi, et al. Detection of C_4F_7N/CO_2 decomposition products based on FTIR[J]. High Voltage Apparatus, 2021, 57(3): 186-190, 197.

[31] WANG Y, DING D L, ZHANG Y, et al. Research on infrared spectrum characteristics and detection technology of environmental-friendly insulating medium $C_5F_{10}O$[J]. Vibrational Spectroscopy, 2022, 118: 103336.

[32] LI Y L, ZHANG X X, XIA Y L, et al. Study on the compatibility of eco-friendly insulating gas $C_5F_{10}O/N_2$ and $C_5F_{10}O$/air with copper materials in gas-insulated switchgears[J]. Applied Sciences, 2020, 11(1): 197.

[33] FU Y W, CHEN C, WANG C, et al. The variation of C_4F_7N, $C_5F_{10}O$, and their decomposition components in breakdown under different pressures[J]. AIP Advances, 2021, 11(6): 065010.

[34] 王 悠，雷志城，吴司颖. 环保型气体绝缘介质 $C_5F_{10}O$ 过热分解产物的生成过程分析[J]. 绝缘材料，2020，53(5)：83-89.
WANG You, LEI Zhicheng, WU Siying. Formation process analysis on over-thermal decomposition products of environmentally friendly gas insulation medium $C_5F_{10}O$[J]. Insulating Materials, 2020, 53(5): 83-89.

[35] ZENG F P, WAN Z F, LEI Z C, et al. Over thermal decomposition characteristics of $C_5F_{10}O$: an environmental friendly insulation medium[J]. IEEE Access, 2019, 7: 62080-62086.

[36] XIA Y L, LIU F, LI Y L, et al. Study on the thermal decomposition characteristics of $C_5F_{10}O/N_2$ gas mixture[C]// 2020 IEEE 4th Conference on Energy Internet and Energy System Integration (EI2). Wuhan, China: IEEE, 2020: 3641-3644.



胡 峰
2000—，男，硕士生
主要研究方向为电气设备在线监测与故障诊断
E-mail: hufeng329867@163.com
HU Feng



田双双
1989—，女，博士，讲师
主要从事电气设备在线监测与故障诊断和 SF_6 替代气体的研究工作
E-mail: tianss@hbut.edu.cn
TIAN Shuangshuang
Ph.D.



方雅琪(通信作者)
1990—，女，博士，讲师
主要从事电气设备故障诊断与评估，空气间隙放电方面的研究工作
E-mail: fyq@hbut.edu.cn
FANG Yaqi
Ph.D.
Corresponding author



张晓星
1972—，男，博士，教授，博导
主要从事电气设备在线监测与故障、绝缘状态评估、新型传感器技术以及环保绝缘材料等
E-mail: xiaoxing.zhang@outlook.com
ZHANG Xiaoxing
Ph.D., Professor



王 毅
1996—，男，硕士
主要从事电气设备在线监测与故障诊断、光学检测技术等方面研究
E-mail: 15927079934@163.com
WANG Yi

收稿日期 2022-07-18 修回日期 2022-11-14 编辑 曾文君