

新型环保绝缘气体反式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的 红外吸收特性及检测技术研究

唐念^{1,2}, 赫树开³, 曾晓哲^{3*}, 王焕新^{3,4}, 孙东伟^{1,2}, 吴倩倩³, 李京伟³

1. 广东电网有限责任公司电力科学研究院, 广东 广州 510080
2. 中国南方电网公司六氟化硫重点实验室, 广东 广州 510080
3. 河南省日立信股份有限公司, 河南 郑州 450001
4. 郑州轻工业大学材料与化学工程学院, 河南 郑州 450002

摘要 六氟化硫气体在电力领域的广泛应用带来日益严峻的环保压力, 寻求可替代的新型环保绝缘气体已成为化学及电气学科领域研究的热点。反式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯[HFO-1336mzz(E)]气体因其优良的环保特性及高介电强度受到国内外的广泛关注。开展光谱吸收特性及检测技术的研究对深化电气性能的研究意义重大。采用自组装置压强、温度可调控多次反射长光程池, 组合傅里叶变换红外分光光度计(FTIR)及真空泵等搭建实验测试系统, 通过 FTIR 实验及仿真模拟首先研究了 HFO-1336mzz(E)气体在常温常压、1 100~1 350 cm^{-1} 波段的红外吸收特性; 并对测试背景中可能存在的 CO_2 和 H_2O 进行谱线交叉干扰分析; 重点研究了压强、温度对 HFO-1336mzz(E)气体在 1 100~1 350 cm^{-1} 波段红外光谱吸收特性的影响; 同时基于非分散红外(NDIR)技术对 HFO-1336mzz(E)气体低浓度泄漏及高浓度混合比传感器进行了仿真测试。结果表明: HFO-1336mzz(E)的三个强吸收峰的中心波数分别为 1 152, 1 267 及 1 333 cm^{-1} , 模拟仿真红外光谱与气体实测结果吻合较好; 1 333 cm^{-1} 处干燥空气背景中 CO_2 吸收强度数量级低至 10^{-6} , 在 150 nm 滤波带宽内水分子峰面积影响因子约为 1.44×10^{-3} , 谱线交叉干扰均可忽略不计, 而痕量泄漏检测时需要湿度补偿; 选择 HFO-1336mzz(E)气体在 1 333 及 1 267 cm^{-1} 位置分别作为 NDIR 技术实现低浓度泄漏及高浓度混合比检测的吸收谱线切实可行; 光谱吸收系数及谱线展宽随着压强升高而增大, 1 333 及 1 267 cm^{-1} 位置吸收系数随压强的变化率分别为 0.273 和 0.118 $\text{cm}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$; 随温度的升高峰值吸收系数减小, 谱线展宽变窄, 但不同位置吸收系数变化差异较大, 1 333 及 1 267 cm^{-1} 位置吸收系数随温度的变化率分别为 -0.1056 和 -0.035 $\text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。传感器仿真测试结果显示 1 333 cm^{-1} 处 5 cm 光程可实现 0~1 800 $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ 低浓度痕量泄漏测试, 1 267 cm^{-1} 位置 2 mm 光程可实现 0~10%高浓度混合比测试。该研究为基于红外光谱吸收原理的光学气体传感器的研制提供实验与理论依据。

关键词 反式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯; 红外吸收特性; 温度特性; 压强特性; 非分散红外技术; 仿真测试
中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)10-3099-07

引言

六氟化硫(SF_6)气体因其具备优异的绝缘与灭弧性能, 被广泛用作电气设备的绝缘介质, 全球生产的 SF_6 气体中约有 80%用于电力工业^[1-2]。然而 SF_6 气体作为导致全球变暖

的 6 种温室气体之一, 其全球变暖潜值(global warming potential, GWP)是 CO_2 气体的 2 2800 倍, 在大气中的代谢寿命长达 3 200 a, 而且其部分分解产物剧毒, 联合国禁止排放^[3-5]。目前针对 SF_6 气体应用现状, 一方面大力开发 SF_6 气体回收净化、回充及全生命周期管理等新技术, 从源头上杜绝泄漏排放; 另一方面寻找电气性能优良的新型环保绝缘气体

收稿日期: 2021-05-10, 修订日期: 2021-08-27

基金项目: 中国南方电网公司六氟化硫重点实验室 2020 年度开放基金项目(GDDKY2020KF02), 国家重点研发计划项目(2020YFB2008600)资助

作者简介: 唐念, 1983 年生, 广东电网有限责任公司电力科学研究院正高级工程师 e-mail: tangnian_2005@163.com

* 通讯作者 e-mail: zengxiaozhe@126.com

以期实现对 SF₆ 气体的替换,从源头上解决温室效应问题。

寻找一种新型环保绝缘气体来替代 SF₆ 成为国内外学者及电力行业研究的热点^[6-7]。反式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯 [HFO-1336mzz(E)] 是一种无色无味气体,它具有极低的 GWP 值(约为 CO₂ 的 18 倍),臭氧破坏潜值(ozone depletion potential, ODP)为 0,大气代谢寿命短(22 d),沸点 7.43 °C^[8]。目前,该气体多作为发泡剂及灭火剂应用^[9]。研究表明, HFO-1336mzz(E)的相对介电强度高于 SF₆ 气体,且与含氟腈类气体相比,其大气寿命短、GWP 和毒性低,有望成为电力工业替代 SF₆ 气体的新型环保绝缘气体。由于 HFO-1336mzz(E)气体的沸点高于 SF₆,在中低温环境下需要与低沸点、低 GWP 值的干燥空气、氮气等混合使用。对 HFO-1336mzz(E)-干燥空气或者 HFO-1336mzz(E)-N₂ 混合气体进行较高浓度的 HFO-1336mzz(E)混合比检测和较低浓度的 HFO-1336mzz(E)泄漏检测,是气体应用中亟待解决的技术问题。

目前,针对 HFO-1336mzz(E)气体的检测多采用气相色谱技术^[10],存在取样检测周期长,操作技术要求高,消耗载气等缺点,难以实现工业现场痕量泄漏或气体混合比的在线实时检测。相比而言,基于气体光谱吸收原理的光学检测技术如非分散红外吸收(NDIR)技术及可调谐半导体激光吸收光谱(tunable diode laser absorption spectroscopy, TDLAS)技术因其检测精度高、抗干扰能力强、体积小便携及耐恶劣环境等优势使其在智能电网监测、大气环境评估^[11]及汽车尾气检测^[12]等领域得到了重要广泛的应用。

利用光学技术实现对气体的有效检测,首先需要深入研究气体的光谱吸收特性。因为气体的光谱吸收特性是气体光学检测方法选择及实现的基本依据,也是气体组分特征吸收谱线选择及定性定量分析的基础^[13]。气体的光谱吸收特性除与气体种类有关外,还与气体所受压强、温度等因素有关,研究压强、温度对气体光谱吸收特性的影响规律对于气体的光学检测极为重要。然而,目前针对小分子气体光谱吸收特性如温度压力影响规律的研究,多基于 HITRAN 数据库的理论仿真^[14-15],而其他气体光谱特性研究鲜有报道,主要由于密闭空间内温、压等实验参数的调控难以实现。为此,本工作首先研制了压强、温度可调控多次反射长光程池,组合傅里叶变换红外分光光度计及真空泵等搭建实验系统,通过实验及仿真模拟研究了 HFO-1336mzz(E)气体的红外光谱,结合 HFO-1336mzz(E)气体工业应用及痕量泄漏环境进行了谱线交叉干扰分析,并系统考察了压强、温度对 HFO-1336mzz(E)气体红外光谱吸收特性的影响;在红外光谱吸收特性研究的基础上,进行了 NDIR 技术的 HFO-1336mzz(E)气体低浓度泄漏及高浓度混合比传感器仿真测试,为红外光学检测技术的的选择、温压补偿技术的实现及光学气体传感器的研制提供实验依据。

1 实验部分

1.1 气体红外吸收原理及吸收系数

气体红外吸收的定量基础是朗伯-比尔(Lambert-Beer)定

律,即

$$A(\nu) = \sigma(\nu)cL = -\lg[I(\nu)/I_0(\nu)] \quad (1)$$

式(1)中, $I(\nu)$ 和 $I_0(\nu)$ 分别为透射光强与入射光强, $\sigma(\nu)$ 为频率 ν 处的吸收截面 ($\text{cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$), c 为待测气体的浓度 ($\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$), L 为有效测量光程长度 (cm), $A(\nu)$ 为吸光强度。

气体分子在不同压力条件下的线型有三种,即洛伦兹(Lorentz)线型、高斯(Gauss)线型和福格特(Voigt)线型,在常温常压条件下 Lorentz 线型占主导。气体吸收截面 $\sigma(\nu)$ 与单个分子谱线的积分吸收线强 $S(\text{cm}^{-1} \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$ 与线型函数 $\Gamma(\nu)$ 的关系为

$$\sigma(\nu) = S \times \Gamma(\nu) \quad (2)$$

式(2)中, $\Gamma(\nu)$ (cm) 为积分面积归一化的吸收线型函数,见式(3)

$$\int \Gamma(\nu) d\nu = 1 \quad (3)$$

当对气体进行红外特性研究时,一般以体积比浓度 χ 表示,与摩尔浓度 c 的关系为

$$c = P\chi N \quad (4)$$

其中 P (atm) 为气体压强, N 为气体池中所有气体的总分子数密度 ($\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{atm}$)。

综合式(1)~式(4)

$$A(\nu) = s\Gamma(\nu)P\chi NL = \alpha(\nu)\chi L \quad (5)$$

即 $\alpha(\nu) = s\Gamma(\nu)PN$ (6)

其中 $\alpha(\nu)$ 为气体的吸收谱线在频率 ν 处的吸收系数 (cm^{-1}), 本研究中 HFO-1336mzz(E) 气体的红外吸收特性用吸收系数来描述,温度、压强一定时,单位体积内气体特定吸收谱线位置的吸收系数为线强、线型函数和单位体积内气体分子数的乘积。

1.2 系统设计

压强与温度是影响气体红外吸收特性的重要因素,在不同压强、温度下,气体红外光谱中吸收谱线的吸收系数及展宽不同。为了深入研究 HFO-1336mzz(E) 气体在不同温度和压强下的红外吸收光谱强度变化和展宽效应,结合傅里叶变换红外光谱仪,本研究自行搭建多次反射长光程池的恒温恒压实验平台,如图 1 所示。实验用高纯氮气 ($\geq 99.999\%$) 由北京氦普北分气体工业有限公司提供, HFO-1336mzz(E) (≥ 99.99) 气体由科慕化学(上海)有限公司提供。系统采用傅里叶变换红外分光光度计(Tracer-100 型)实现气体的光谱

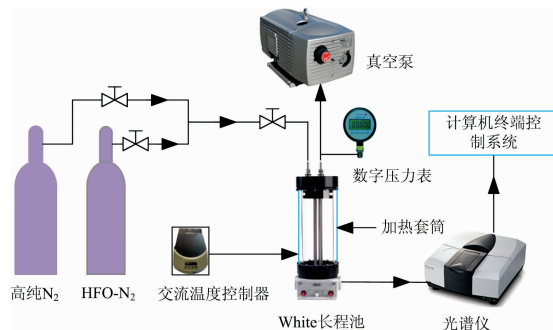


图 1 自建实验系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the self-built experimental platform

扫描, 压力温度可调控多次反射长光程池包括 White 长程池 (Pike 公司)、加热套筒、高精度数字压力表 (HG808-XB)、交流温度控制器等组成, 采用真空泵 (RC-Y5) 实现气体池气体置换, 消除背景气体影响。经过恒压及恒温实验, 该气体池在绝对压强 0~350 kPa、温度 298~373 K 及 30 min 时间步长条件下测量示值误差分别为 0.5 Pa, 0.84 K, 抽真空实验显示表压可至 -99 kPa, 可满足本研究所需的实验条件。

2 结果与讨论

2.1 HFO-1336mzz(E) 气体的红外吸收光谱

基于 FTIR 实验, 以高纯 N_2 为背景, HFO-1336mzz(E) 气体在中红外波段的 IR 光谱如图 2(a) 所示, 测量条件为待测气体浓度 $33 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ 、压力 100 kPa、温度 298 K、光程 500 cm, 其中在 1152 cm^{-1} (1), 1267 cm^{-1} (2) 及 1333 cm^{-1} (3) 位置存在最强吸收。关于 HFO-1336mzz(E) 气体红外光谱特性的研究, 现有的 HITRAN 数据库及参考文献均鲜有报道。为了进一步对实验光谱进行验证, 采用 Gaussian 09W 软件, 选取 B3LYP/6-31+G* 基组进行分子结构优化及振动频率的仿真计算, 结果如图 2(b) 所示, 强吸收位置为 1154 cm^{-1} (4), 1274 cm^{-1} (5) 及 1342 cm^{-1} (6)。模拟仿真红外光谱与气体实测吻合较好, 验证了 IR 测试的准确性。但也存在一定差异, 主要由于模拟计算针对的是孤立的 HFO-1336mzz(E) 分子, 而实验测试过程中 White 长光程池中 HFO-1336mzz(E) 分子体系浓度的不同会影响吸收峰的展宽, 浓度较高时, 谱线展宽较宽^[16]。通过 HFO-1336mzz(E) 分子简谐振

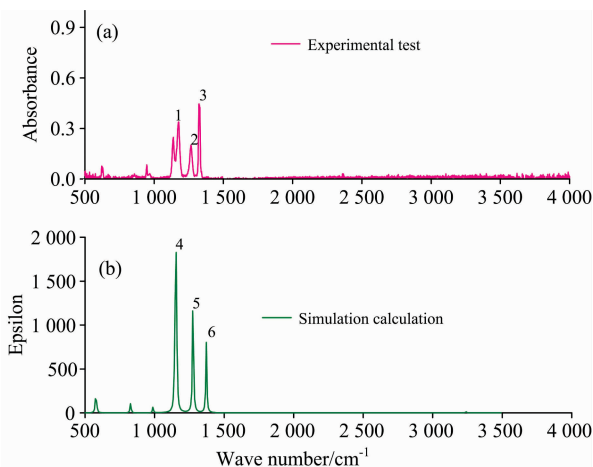


图 2 FTIR 实验测得的 HFO-1336mzz(E) 红外吸收光谱与模拟预测结果对比

(a): 气体光谱实验; (b): 气体光谱模拟预测

待测气体浓度 $33 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$, 测试条件为 298 K, 100 kPa

Fig. 2 IR spectrum obtained by FTIR experiment and the simulated results of HFO-1336mzz(E)

(a): Gas spectrum experimental test;

(b): Gas spectral simulation and prediction

The concentration of the measured gas is $33 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ at the temperature of 298 K and the pressure of 100 kPa

动模式跃迁的偶极距变化可知 1154 cm^{-1} 位置为 HFO-1336mzz(E) 分子的面外弯曲振动, 1274 cm^{-1} 位置为 HFO-1336mzz(E) 分子的剪式弯曲振动, 1342 cm^{-1} 位置为 HFO-1336mzz(E) 分子的面内摇摆振动, 振动模式如图 3 所示。

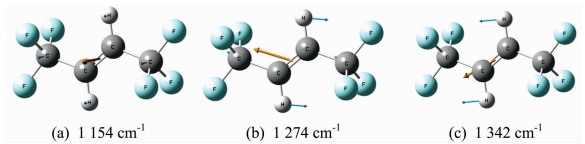


图 3 HFO-1336mzz(E) 气体分子强吸收位置对应的主要振动形式

Fig. 3 The main vibration forms of HFO-1336mzz(E) gas molecule at the corresponding strong absorption positions

2.2 谱线交叉干扰分析

实现对干燥空气背景下 HFO-1336mzz(E) 气体高浓度混合比及大气环境下痕量泄漏的光学检测技术研究, 谱线的交叉干扰分析至关重要, 应规避可能出现的干扰气体。鉴于欲实现高浓度混合比干燥空气背景及痕量泄漏的大气环境现状, 首先选取干燥空气背景下存在的 CO_2 及微水含量为分析对象 (其体积比浓度分别为 400 和 $20 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$), 在与 HFO-1336mzz(E) 气体相同测试条件下, 对在 $1100 \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围内进行 Lorentz 线型光谱仿真, 如图 4 所示。HFO-1336mzz(E) 气体在强吸收中心 1333 cm^{-1} 位置与 CO_2 及 H_2O 存在不同程度的交叉干扰, 而 1267 cm^{-1} 位置基本无干扰 (见图 4, 插图为局部放大结果)。 H_2O 分子在 1336.67 cm^{-1} 处最大吸收强度为 0.013, CO_2 分子在 1272.64 cm^{-1} 处吸收强度最大为 1.33×10^{-6} , 可见体积浓度足够大的 CO_2 气体吸收强度数量级低至 10^{-6} , 与 HFO-1336mzz(E) 气体差异很大, 可以忽略不计。而 H_2O 分子吸收强度远大于 CO_2

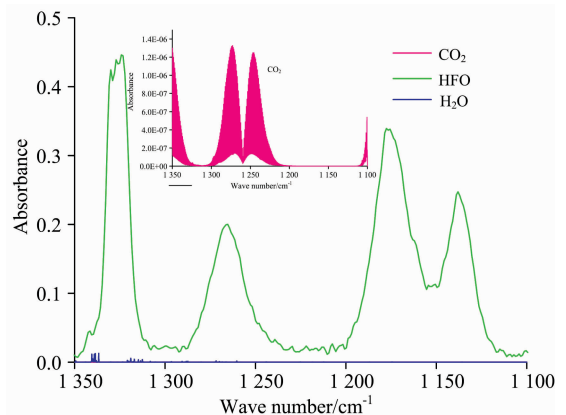


图 4 HFO-1336mzz(E), CO_2 及 H_2O 在 $1100 \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ 波段内的红外吸收谱线 (插图为局部放大图)

三种气体浓度分别为 33, 400 和 $20 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$, 测试条件为 298 K, 100 kPa

Fig. 4 IR absorption spectrum of HFO-1336mzz(E), CO_2 and H_2O in the band of $1100 \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ (The illustration is a partial enlarged view)

The concentration of the above gases is respectively 33, 400 and $20 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ at the temperature of 298 K and the pressure of 100 kPa

分子,但带宽较小,以 HFO-1336mzz(E) 气体强吸收位置 $1\,333\text{ cm}^{-1}$ 为中心波长,在 150 nm 滤波带宽范围内分别对 HFO-1336mzz(E) 气体分子及 H_2O 分子吸收光谱进行峰面积积分,得到对应的吸收峰面积 Area 分别为 6.648 及 0.0096 ,影响因子约为 1.44×10^{-3} ,因此干燥空气背景下,痕量水分子密度对高浓度 HFO-1336mzz(E) 气体的干扰亦可忽略不计。当低浓度 HFO-1336mzz(E) 气体泄漏至大气环境中,因大气中微水含量较高,采用光学技术检测时应应对大气中微水含量进行湿度补偿,以消除 H_2O 分子的干扰。基于上述分析,选择 HFO-1336mzz(E) 气体在 $1\,333$ 及 $1\,267\text{ cm}^{-1}$ 位置分别作为非分散红外技术(NDIR)实现低浓度泄漏及高浓度混合比检测的吸收谱线切实可行。

2.3 压强及温度对气体红外吸收特性的影响

开展气体光学检测技术的研究,工作压力、温度至关重要,因为压强、温度的改变会引起气体吸收谱线线型的变

化,相同体积下还会改变气体分子数密度,进而改变系统的检测灵敏度^[12]。HFO-1336mzz(E) 气体在体积浓度为 $33\text{ }\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ 、温度为 298 K ,压强分别为 $50, 100, 150, 200, 250$ 和 300 kPa 时的红外吸收光谱如图 5 所示。由图 5(a) 可知,在 $1\,100 \sim 1\,350\text{ cm}^{-1}$ 强吸收波段范围内,气体吸收系数均随着压强的升高而增大,且随着压强的升高,谱线的展宽变宽。图 5(b) 为强吸收 $1\,333$ 及 $1\,267\text{ cm}^{-1}$ 位置的吸收系数随压强变化曲线,可见这两个中心波长位置的吸收系数随压强变化近似呈线性关系;其中在 $1\,333\text{ cm}^{-1}$ 处吸收系数随压强变化率为 $0.273\text{ cm}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$,压力每增加 50 kPa ,吸收系数增加约 13.28 cm^{-1} ;而在 $1\,267\text{ cm}^{-1}$ 处吸收系数随压强变化率为 $0.118\text{ cm}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$,压力每增加 50 kPa ,吸收系数增加 6.3 cm^{-1} ,增幅明显低于 $1\,333\text{ cm}^{-1}$ 位置。因此,增大压强,谱线展宽变宽,增大干扰气体分子谱线交叉重叠的可能性,但吸收系数则明显增大,有利于气体检测灵敏度的提高。

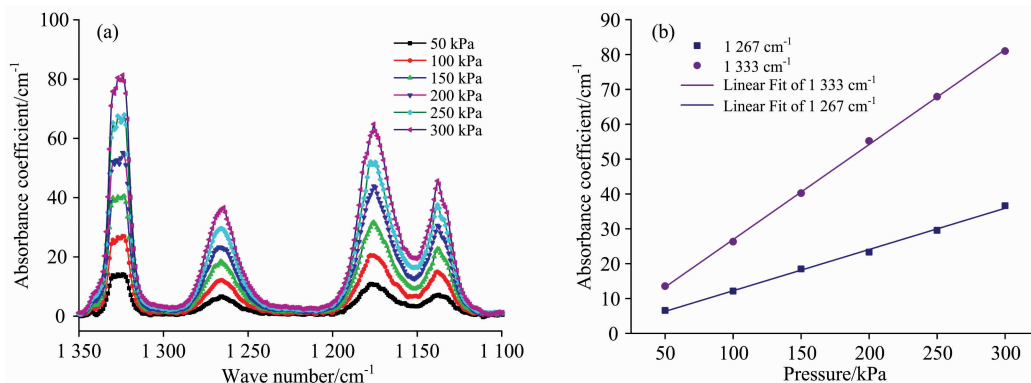


图 5 HFO-1336mzz(E) 气体在不同压强下的红外吸收光谱

(a): 不同压强下吸收谱线; (b): 不同压强下峰值吸收系数

待测气体浓度 $33\text{ }\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$, 温度 298 K

Fig. 5 IR absorption spectra of HFO-1336mzz(E) at different pressure

(a): Absorption lines at different pressures; (b): Peak absorption coefficients at different pressures

The concentration of the measured gas is $33\text{ }\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ at the temperature of 298 K

HFO-1336mzz(E) 气体在体积浓度为 $33\text{ }\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ 、压强为 100 kPa , 温度分别为 $298, 313, 328, 343$ 和 358 K 时的红外吸收光谱如图 6 所示。由图 6(a) 所示,随着温度升高光谱吸收系数及谱线展宽整体上是降低的,但在不同的吸收中心位置变化略有差异,如在 $1\,267\text{ cm}^{-1}$ 吸收中心位置 328 及 343 K 时吸收峰近乎重叠,而在 $1\,333$ 及 $1\,154\text{ cm}^{-1}$ 处温度的变化引起吸收系数减小幅度较为明显。图 6(b) 为 $1\,333$ 及 $1\,267\text{ cm}^{-1}$ 处吸收系数随温度的变化曲线,在 $1\,333\text{ cm}^{-1}$ 处吸收系数随温度升高而降低趋势更为明显,近似成线性关系,变化率为 $-0.1056\text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,而 $1\,267\text{ cm}^{-1}$ 处变化率较小,为 $-0.035\text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。可见, HFO-1336mzz(E) 气体的谱线展宽及吸收系数随温度升高而变小,虽然展宽变窄削弱了不同气体分子红外吸收谱线间的重叠现象,有利于避免不同气体间的交叉干扰现象,但吸收系数的减小同时降低气体检测的灵敏度。同时温度对吸收系数影响较为复杂,主要由于温度变化影响气体分子数密度,谱线的线强、展宽等。上述压力及温度变化对谱线吸收系数及展宽的影响与邱宗

甲^[15]等对 COF_2 及 N_2O 研究结果一致。

2.4 基于 NDIR 技术的 HFO-1336mzz(E) 气体低浓度泄漏及高浓度混合比传感器仿真测试

基于 NDIR 技术实现 HFO-1336mzz(E) 气体低浓度泄漏及高浓度混合比的检测,鉴于吸收系数及谱线展宽随温压而变,温压补偿必不可少。在温压补偿的前提下,对 298 K , 100 kPa 条件下 HFO-1336mzz(E) 气体低浓度泄漏及高浓度混合比检测用传感器进行仿真测试预研。分别选取 $1\,333$ 和 $1\,267\text{ cm}^{-1}$ 作为低浓度泄漏、高浓度混合比检测时的中心波数,以 HFO-1336mzz(E) 气体在压强 100 kPa 、温度 298 K 、光程 500 cm 、体积浓度 $33\text{ }\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下的实测吸收光谱为仿真依据,以气体测量范围追踪光程,分别得到光程为 5 cm 时 $0 \sim 1\,800\text{ }\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ 的低浓度测量范围内的吸收率、光程为 2 mm 时 $0 \sim 10\%$ 高浓度测量范围内的吸收率,如图 7(a, b) 所示,气体浓度与吸收率近似成对数关系,这与式(1)相一致。由图 7 可知,浓度为 $1\,800\text{ }\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ 时对应的吸收率为 42.45% ,而浓度为 10% 时对应的吸收率为 42.77% ,

当大于上述浓度时,吸收率超过了 50%,此时将会致使检测系统信号分辨率下降、信噪比降低,造成传感器技术经济指标的失真。因此,选择 $1\,333\text{ cm}^{-1}$ 处采用 5 cm 光程可实现

HFO-1336mzz(E)气体 $0\sim 1\,800\ \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内的低浓度泄漏测量,而 $1\,267\text{ cm}^{-1}$ 吸收中心处采用 2 mm 光程可实现 HFO-1336mzz(E)气体 $0\sim 10\%$ 范围内的高浓度混合比测量。

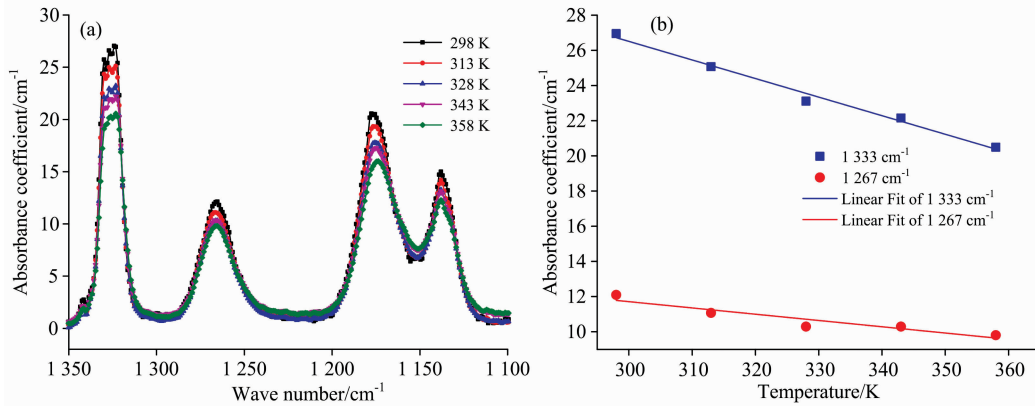


图 6 HFO-1336mzz(E)气体在不同温度下的红外吸收光谱

(a): 吸收谱线; (b): 不同温度下峰值吸收系数
待测气体浓度 $33\ \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$, 压强 100 kPa

Fig. 6 IR absorption spectra of HFO-1336mzz(E) gas at different temperatures

(a): Absorption lines at different temperature; (b): Peak absorption coefficients at different pressures
The concentration of the measured gas is $33\ \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ at the pressure of 100 kPa

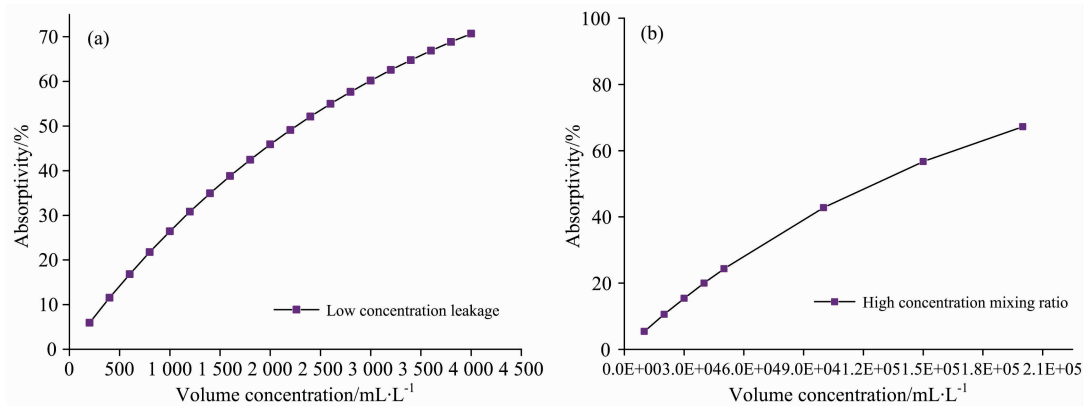


图 7 HFO-1336mzz(E)气体低浓度泄漏及高浓度混合比对应的吸收率

(a): 低浓度泄漏 $0\sim 4\,000\text{ ppm}$; (b): 高浓度混合比 $1\%\sim 20\%$ 时对应的吸收速率

Fig. 7 The absorption factor corresponding to the low concentration leakage of HFO-1336mzz(E) gas and the high concentration mixing ratio

(a): The absorption rate corresponding to low concentration leakage of $0\sim 4\,000\text{ ppm}$;
(b): The absorption rate corresponding to the mixing ratio of $1\%\sim 20\%$ high concentration

3 结 论

(1)利用自组装压强、温度可精确调控的红外光谱测试系统,结合仿真模拟,得到了浓度为 $33\ \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HFO-1336mzz(E)气体在常温常压于 $1\,100\sim 1\,350\text{ cm}^{-1}$ 波段范围的红外吸收特性,其强吸收带中心波数分别为 $1\,154$, $1\,274$ 及 $1\,333\text{ cm}^{-1}$ 。

(2)通过谱线交叉干扰分析可知,采用 NDIR 技术选择 $1\,274$ 及 $1\,333\text{ cm}^{-1}$ 为测试波数时 CO_2 及微水对 HFO-1336mzz

(E)气体高浓度工业应用背景下的光学检测干扰可忽略不计,而用于痕量泄漏环境检测时微水干扰需要湿度补偿。

(3)气体强吸收光谱的吸收系数及展宽随压强升高而增大,随温度升高而减小,不同位置峰值吸收系数随压强、温度变化不同。

(4)基于 NDIR 技术、通过量程追踪光程的传感器仿真测试结果显示 5 cm 光程可适用于 $0\sim 1\,800\ \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内痕量泄漏测试, $1\,800\ \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度对应的吸收率为 42.45% ; 2 mm 光程可适用于 $0\sim 10\%$ 范围内高浓度混合比测试, 10% 浓度对应的吸收率为 42.77% 。

References

- [1] Yi L, Xiaoxing Z, Song X, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(14): 5173.
- [2] WANG Bao-shan, YU Xiao-juan, HOU Hua, et al(王宝山, 余小娟, 侯 华, 等). *Transactions of China Electrotechnical Society(电工技术学报)*, 2020, 35(1): 21.
- [3] TANG Feng, LIU Shun-gui, LÜ Qi-shen, et al(唐 峰, 刘顺桂, 吕启深, 等). *Acta Photonica Sinica(光子学报)*, 2019, 48(10): 193.
- [4] ZHOU Wen-jun, ZHENG Yu, GAO Ke-li, et al(周文俊, 郑 宇, 高克利, 等). *High Voltage Engineering(高电压技术)*, 2018, 44(10): 3114.
- [5] MA Yi, DENG Yun-kun(马 仪, 邓云坤). *Guangdong Electric Power(广东电力)*, 2018, 31(8): 44.
- [6] JIANG Xu, HUO Peng, ZHU Hui, et al(姜 旭, 霍 鹏, 朱 会, 等). *High Voltage Apparatus(高压电器)*, 2018, 54(7): 179.
- [7] Xiaoxing Z, Yi L, Shuangshuang T, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 336: 38.
- [8] Katsuyuki T, Junichi I, Konstantinos K K, et al. *International Journal of Refrigeration*, 2017, 82: 283.
- [9] Pengcheng Z, Yue W, Xingyu W, et al. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2020, 124(28): 5944.
- [10] HAN Sheng, ZENG Ji-jun, ZHAO Bo(韩 升, 曾纪珺, 赵 波). *Applied Chemical Industry(应用化工)*, 2020, 49(9): 2257.
- [11] LI Meng-qi, ZHANG Yu-jun, HE Ying, et al(李梦琪, 张玉钧, 何 莹, 等). *Acta Physica Sinica(物理学报)*, 2020, 69(7): 50.
- [12] GAO Qian(高 乾). *Industrial Instrumentation & Automation(工业仪表与自动化装置)*, 2018, (1): 78.
- [13] ZHEN Yang(甄 杨). *Automation & Instrumentation(自动化与仪表)*, 2019, 34(7): 44.
- [14] HONG Guang-lie, LIANG Xin-dong, LIU Hao, et al(洪光烈, 梁新栋, 刘 豪, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2020, 40(12): 3653.
- [15] QIU Zong-jia, LI Kang, WAN Liu-jie, et al(邱宗甲, 李 康, 万留杰, 等). *High Voltage Engineering(高电压技术)*, 2020, 46(8): 2890.
- [16] CAI Kai-cong, DU Fen-fen, LIU Jia, et al(蔡开聪, 杜芬芬, 刘 佳, 等). *Chinese Journal of Chemical Education(化学教育)*, 2014, 35(8): 50.

Research on Infrared Absorption Characteristics and Detection Technology of New Environmentally Friendly Insulating Gas Trans-1,1,1,4,4,4-Hexafluoro-2-Butene

TANG Nian^{1,2}, HE Shu-kai³, ZENG Xiao-zhe^{3*}, WANG Huan-xin^{3,4}, SUN Dong-wei^{1,2}, WU Qian-qian³, LI Jing-wei³

1. Electric Power Research Institute of Guangdong Power Grid Co., Ltd., Guangzhou 510080, China

2. Key Laboratory of Sulfur Hexafluoride of China Southern Power Grid Co., Ltd., Guangzhou 510080, China

3. Henan Relations Co., Ltd., Zhengzhou 450001, China

4. College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China

Abstract The search for alternative new environmentally insulating gases has become a research hotspot in the fields of chemistry and electrical science since the widespread application of sulfur hexafluoride gas in the power field has brought about increasingly severe environmental pollution. Trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene [HFO-1336mzz(E)] gas has been attracted extensive attention at home and abroad due to its excellent environmental characteristics and high dielectric strength. It is necessary to study its spectral absorption characteristics and corresponding detection technology. In this paper, an experimental platform was established, composed of a multi-reflection long optical path cell whose pressure and temperature are adjustable, Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR) and vacuum pumps. Firstly, IR absorption characteristics of HFO-1336mzz(E) in $1\ 100\sim 1\ 350\ \text{cm}^{-1}$ were studied through FTIR experiments and Gaussian simulations at the pressure of 101 kPa and the temperature of 298 K, and the spectral cross-interference analysis of the possible co-existing gases such as CO_2 and H_2O was carried out. The effect of the pressure and temperature of HFO-1336mzz(E) gas on its infrared absorption characteristics was systematically performed. Based on NDIR technology, HFO-1336mzz(E) gas detection of low concentration leakage or high concentration mixing ratio was simulated. From the tested IR absorption spectrum of HFO-1336mzz(E), it can be seen that $1\ 152$, $1\ 267$ and $1\ 333\ \text{cm}^{-1}$ are the central wave numbers of the three strong absorption spectra, which is basically in agreement with the simulated IR spectra. When the concentration of HFO-1336mzz(E) is high, the cross-interference of spectral lines of CO_2 and H_2O can be ignored, because the absorption intensity of CO_2 in dry air at $1\ 333\ \text{cm}^{-1}$ is as low as 10^{-6} and the

integrated influence factor of the peak area of H_2O is about 1.44×10^{-3} in filter bandwidth of 150 nm. However, humidity compensation is needed when the leakage concentration of HFO-1336mzz(E) is deficient. So, it is feasible to choose the absorption line of 1 333 or 1 267 cm^{-1} to realize the detection of low or high concentrations of HFO-1336mzz(E) using NDIR technology. The pressure measured results show that the spectral absorption coefficient of HFO-1336mzz(E) increases with increasing pressure, and its change rates at 1 333 and 1 267 cm^{-1} with pressure are respectively 0.273 and 0.118 $\text{cm}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$. However, the width of spectral bands broadens with increasing pressure. The temperature tested results reveal that the peak absorption coefficient of HFO-1336mzz(E) decreases and the width of spectral bands becomes narrow with the increase of temperature, but the change rate of absorption coefficient at different wave numbers is quite different, where the change rates of absorption coefficient at 1 333 and 1 267 cm^{-1} are respectively -0.1056 and -0.035 $\text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. The sensor simulation results indicate that a 5 cm optical path at 1 333 cm^{-1} measure a trace leakage of $0 \sim 1800 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$, and a 2 mm optical path at 1 267 cm^{-1} a high concentration of $0 \sim 10\%$ of HFO-1336mzz(E). This research provides an experimental and theoretical basis for developing optical gas sensors based on the principle of infrared spectrum absorption.

Keywords Trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene; Infrared absorption characteristics; Temperature characteristic; Pressure characteristic; NDIR technology; Simulation test

(Received May 10, 2021; accepted Aug. 27, 2021)

* Corresponding author