

# 基于悬臂梁增强型光声光谱的 SF<sub>6</sub> 特征 分解组分 H<sub>2</sub>S 定量检测

张晓星<sup>1</sup> 李新<sup>1</sup> 刘恒<sup>1,2</sup> 李健<sup>1,3</sup> 程政<sup>1</sup>

(1. 输变电装备及系统安全与新技术国家重点实验室(重庆大学) 重庆 400044

2. 国网重庆南岸供电公司 重庆 400060 3. 77109 部队 重庆 400074)

**摘要** H<sub>2</sub>S 作为 SF<sub>6</sub> 分解产生的关键特征组分, 能够有效反映 SF<sub>6</sub> 气体绝缘电气设备内部绝缘故障的严重程度及故障是否涉及固体绝缘材料。采用新型硅微悬臂梁传声器与分布反馈式半导体激光器搭建了悬臂梁增强型光声光谱痕量气体检测系统, 以 H<sub>2</sub>S 气体  $v_1 + v_2 + v_3$  泛频吸收谱带中心波数为 6 336.62 cm<sup>-1</sup> 的吸收谱线作为研究对象, 仿真研究了 H<sub>2</sub>S 气体的红外吸收特性, 试验研究了 H<sub>2</sub>S 气体悬臂梁增强型光声光谱响应特性, 采用最小二乘回归分析了 H<sub>2</sub>S 气体光声信号与其体积分数的关系。结果表明, 在气体吸收未饱和的情况下, 光声信号强度与 H<sub>2</sub>S 体积分数之间存在良好的线性关系, 系统对 N<sub>2</sub> 中痕量 H<sub>2</sub>S 的检测下限为  $0.84 \times 10^{-6}$ , 对 SF<sub>6</sub> 中痕量 H<sub>2</sub>S 的检测下限为  $1.75 \times 10^{-6}$ 。研究结果为采用 SF<sub>6</sub> 分解组分法判断设备内部绝缘故障类型和严重程度提供了有力的数据支持。

**关键词:** SF<sub>6</sub> 特征分解组分 H<sub>2</sub>S 悬臂梁增强型光声光谱 定量检测

**中图分类号:** TM595

## The Quantitative Detection of SF<sub>6</sub> Characteristic Decomposition Component H<sub>2</sub>S Based on Cantilever Enhanced Photoacoustic Spectrometry

Zhang Xiaoxing<sup>1</sup> Li Xin<sup>1</sup> Liu Heng<sup>1,2</sup> Li Jian<sup>1,3</sup> Cheng Zheng<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Power Transmission Equipment & System Security and New Technology  
Chongqing University Chongqing 400044 China

2. State Grid Chongqing Nan'an Power Supply Company Chongqing 400060 China

3. The Chinese People's Liberation Army 77109 Troops Chongqing 400074 China)

**Abstract** As one of the key characteristic components caused by SF<sub>6</sub> decomposition in the SF<sub>6</sub> gas insulated electrical equipment, H<sub>2</sub>S could effectively reflect the severity of the internal insulation faults and whether the faults involve solid insulation material. The paper builds a cantilever enhanced photoacoustic (PA) spectrometry (CEPAS) trace gas detection system based on the micro cantilever microphone and distributed feedback-diode laser. The characteristic absorption line of H<sub>2</sub>S with a central wavenumber of 6 336.62 cm<sup>-1</sup> in  $v_1 + v_2 + v_3$  overtones absorption band is selected as the study objective. The frequency response of the CEPAS detection system is tested, and the quantitative relationship between the PA signal amplitude and the gas concentration is studied. The results show that there is a good linear relationship between the PA signal amplitude and the gas concentration. The detection limit of the CEPAS system for tracing H<sub>2</sub>S in N<sub>2</sub> is  $0.84 * 10^{-6}$ , and H<sub>2</sub>S in SF<sub>6</sub> is  $1.75 * 10^{-6}$ . It may be a powerful data supplement for the SF<sub>6</sub> decomposition components method in recognizing the internal fault category and severity of the SF<sub>6</sub> gas insulation electrical equipment.

**Keywords:** SF<sub>6</sub> characteristic decomposition components, H<sub>2</sub>S, cantilever enhanced photoacoustic spectrometry, quantitative detection

## 0 引言

$SF_6$  气体绝缘电气设备是电力系统的重要设备之一<sup>[1,2]</sup>。研究表明, 气体绝缘设备内部不同类型绝缘故障将导致  $SF_6$  气体分解, 其产物在成分、组分含量、产气速率及特征组分含量比值等方面均有所不同, 且  $SF_6$  气体的分解量与故障严重程度亦有关联<sup>[3-7]</sup>, 通过检测和分析  $SF_6$  分解气体中的特征组分, 可有效识别和评估设备内部绝缘故障类型与故障严重程度。

$SF_6$  分解组分检测具有不受现场电磁干扰、检测速度快和检测准确度高等优点, 目前已成为  $SF_6$  气体绝缘电气设备故障分解气体检测领域的研究热点。作为  $SF_6$  气体分解产生的关键特征组分之一,  $H_2S$  能有效反映绝缘故障的严重程度及故障是否涉及固体绝缘材料<sup>[8-11]</sup>。 $H_2S$  含量的精确定量检测, 能够为  $SF_6$  分解组分故障诊断提供有力的数据支持, 对确保  $SF_6$  气体绝缘电气设备的安全稳定运行具有重要意义。

目前 IEC60480 推荐的  $SF_6$  气体分解组分检测方法主要有检测管法、气相色谱法、红外吸收光谱法等<sup>[12]</sup>。检测管法的检测准确度易受到温度和湿度的影响, 且存在交叉干扰等问题; 气相色谱法进样时间较长, 色谱柱需定期清洗; 红外吸收光谱法的检测准确度受到光程长度的限制, 需采用较大的气体池, 消耗样气量较大。故上述方法均不宜应用于  $SF_6$  特征分解组分的在线监测。光声光谱(Photoacoustic Spectrometry, PAS)气体检测技术具有检测速度快、检测灵敏度高、不消耗样气、能够对同一样品进行重复多次检测等优点<sup>[13-15]</sup>, 以上优点均有利于其实现对  $SF_6$  特征分解组分的在线监测。但传统 PAS 采用的传声器如微音器等, 存在如下缺陷<sup>[16,17]</sup>: 当弹性薄膜和背板之间的间隙临近极限最小值时, 气体存在粘滞效应, 限制了灵敏度的提升; 在压强振动下薄膜会发生放射性伸缩, 故此类传感器的响应线性度不高。

悬臂梁增强型光声光谱(Cantilever Enhanced Photoacoustic Spectrometry, CEPAS)是用于检测弱光声激发的替代方法, 采用新型硅微悬臂梁传声器替代传统的膜片式电容传声器或驻极体传声器, 通过测量微型悬臂梁的受迫振动位移间接测量光声信号的强度, 是一种增强型 PAS。CEPAS 不仅具有传统 PAS 的各项优点, 而且具有更高的检测灵敏度和动态检测范围。

本文采用高灵敏硅微悬臂梁传感器和分布反馈式半导体激光器(Distributed Feedback-Laser Diode, DFB-LD)搭建了针对  $SF_6$  特征分解组分  $H_2S$  的 CEPAS 痕量气体检测系统。 $H_2S$  为三原子的非线性分子, 有 3 个

不同的基本振动频率:  $v_1 = 2\ 564.35\ cm^{-1}$ 、 $v_2 = 1\ 159.45\ cm^{-1}$ 、 $v_3 = 2\ 565.38\ cm^{-1}$ 。 $H_2S$  的最强吸收峰出现在  $v_1 + v_3$  的泛频吸收谱带中, 但该区间存在  $CO_2$ 、 $H_2O$  等杂质气体的交叉干扰<sup>[18]</sup>, 因此选择  $H_2S$  气体  $v_1 + v_2 + v_3$  泛频吸收谱带的中心吸收谱线(波数为  $6\ 336.62\ cm^{-1}$ )作为研究对象, 分别对  $SF_6$  和  $N_2$  背景气体中的痕量  $H_2S$  气体进行定量检测研究, 为 CEPAS 痕量气体检测技术应用于  $SF_6$  特征分解组分在线监测领域提供了参考。

## 1 检测原理

CEPAS 借助高灵敏度硅微悬臂梁传声器检测弱光声信号, 从而形成增强型 PAS, 其检测原理与 PAS 基本相同, 即通过测量待测气体因光声效应产生的声信号强度间接测量气体分子对特定波长红外光的吸收量, 从而确定待测气体的体积分数。CEPAS 定量检测的基本原理如图 1 所示。

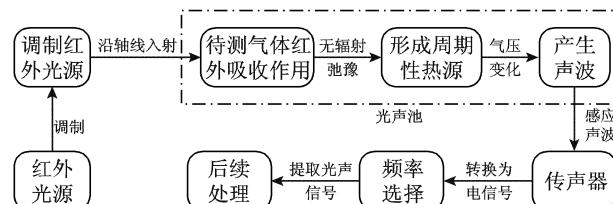


图 1 光声光谱痕量气体检测技术基本原理图

Fig. 1 The basic principle diagram of PAS gas detection

经过强度调制后的红外光束沿光声池轴线入射光声池, 由于分子固有的理化特性(分子结构、键能等), 池内的气体会与特定波长的红外光发生吸收作用, 使气体分子由基态跃迁为激发态, 而部分处于激发态的分子又会迅速通过无辐射弛豫过程返回基态, 将吸收的光子能量以分子平均动能的形式释放, 宏观表现为气体分子发生周期性的热膨胀。气体的周期性热膨胀会产生微弱的声波信号。

气体对红外光的吸收过程遵循比尔朗博定律, 该定律是所有光谱分析技术对目标物质进行定量分析的基础。定律指出, 气体的吸光度  $A$  与入射光强  $I_0(\lambda)$ 、透射光强  $I(\lambda)$ 、介质浓度  $C$  和有效光程长  $L$  之间满足<sup>[19]</sup>

$$A = \lg \left[ \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right] = kLC \quad (1)$$

式中,  $k$  为与对应波长下介质的吸收系数或摩尔吸收系数。

由式(1)可知, 在吸收系数  $k$  和光声腔长度  $L$  一定的情况下, 吸光度  $A$  与介质的体积分数  $C$  符合线性关系。

借助高灵敏度硅微悬臂梁传声器对待测气体光声效应产生的声信号进行测量，将其转换为与光声信号强度呈比例的电信号输出，即可间接得到待测气体对红外光的吸收量，从而依据比尔朗博定律对待测气体的体积分数进行反演计算。

## 2 试验装置及参数

### 2.1 CEPAS 实验平台

本文所设计的 CEPAS 定量检测系统整体硬件结构如图 2 所示，主要包含红外激光光源、光学斩波器、硅微悬臂梁传声器、上位机等 4 个主要部分。红外激光光源由 DFB-LD、激光驱动器、温度控制器和光纤准直器组成。硅微悬臂梁传声器由微型硅悬臂梁（micro silicon cantilever）、光声池、微型迈克尔逊激光干涉仪（micro Michelson laser interferometer）及数字信号处理模块（DSP Module）等部件组成。整个检测系统固定于液压减震光学平台上，以减小仪器震动对实验的影响。光纤准直器和光学斩波器等部件均固定于三维可调的光学支架上，通过对各个光学支架的精密调节，确保由光纤准直器出射的红外激光能够沿轴线入射光声池。

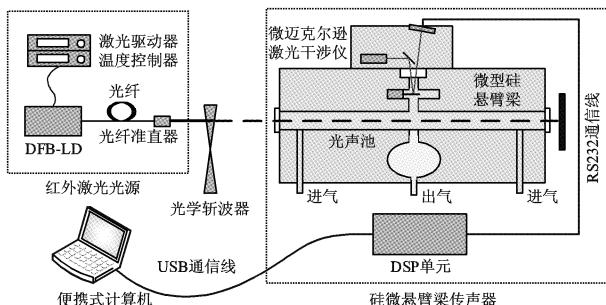


图 2 CEPAS 痕量气体检测平台结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of trace gas detection platform based on CEPAS

实验所采用的硅微悬臂梁传声器由芬兰图尔库大学研发。该探测器的非共振式光声腔为长 95 mm、直径 4 mm 的圆柱形不锈钢管，光声腔两端使用 BaF<sub>2</sub> 材质的窗口片密封。硅基悬臂梁长 5 mm × 宽 1.2 mm × 厚 10 μm。DFB-LD 型号为 WSLS-900010C1424-42，其峰值输出波长分别与工作温度、注入电流呈线性关系，调节其中一项即可对其峰值输出波长进行调谐。

DFB-LD 发射出特定波长的红外激光，经单模光纤传输至光纤准直器，由光纤准直器对红外激光光束进行准直与聚焦，激光驱动器和温度控制器的主要功能是对 DFB-LD 的注入电流和工作温度进行调节和控制。光学斩波器对连续的红外激光光束按照设定频率进行调制，得到相应频率的周期性红外激光，调制后的红外激光束沿轴线射入充满待测气体的光声池。光

声池中的待测气体与周期性红外光相互作用产生光声效应，引起硅微悬臂梁的振动，该振动位移由微型迈克尔逊干涉仪进行测量并交由 DSP 模块进行信号预处理，而后测得的光声信号送入上位机进行进一步处理。

### 2.2 H<sub>2</sub>S 特征吸收谱线选择

研究表明，SF<sub>6</sub> 气体绝缘电气设备内部绝缘故障的气体分解产物主要有 SOF<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、CF<sub>4</sub>、SO<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、HF 和 H<sub>2</sub>S 等<sup>[20-23]</sup>。为了避免 SF<sub>6</sub> 背景气体和其他 SF<sub>6</sub> 分解组分对 H<sub>2</sub>S 的悬臂梁增强型光声光谱定量检测造成背景气体干扰或组分间的交叉干扰，在选择 H<sub>2</sub>S 特征红外吸收谱线时，需对上述组分的红外吸收光谱进行系统分析。由于 SF<sub>6</sub>、SOF<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、CF<sub>4</sub> 等气体在近红外光谱区域内无吸收，对 H<sub>2</sub>S 的光声光谱检测不会造成干扰，故本文主要就 SO<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、HF、H<sub>2</sub>S 及 H<sub>2</sub>O 等气体的近红外吸收光谱特性进行研究，为选择 H<sub>2</sub>S 分子的特征吸收谱线提供理论依据。

基于 HITRAN2012 数据库的 HITRAN on the Web 在线仿真<sup>[24]</sup>，本文在温度 25 ℃，压强 0.1 MPa 下，分别计算得到了纯净的 SO<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、HF、H<sub>2</sub>S 及 H<sub>2</sub>O 等气体 4 000 ~ 12 000 cm<sup>-1</sup> 波数范围内的标准红外吸收光谱，如图 3 所示。

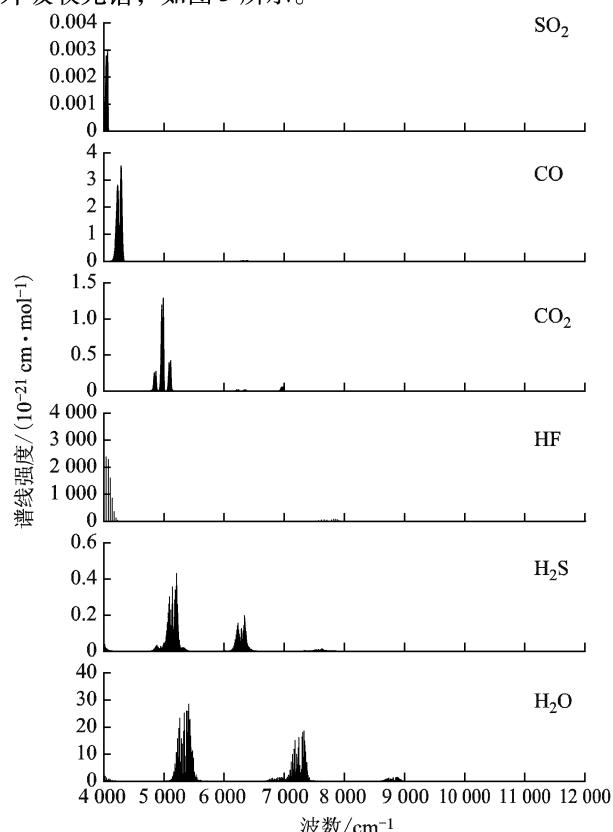


图 3 五种 SF<sub>6</sub> 分解组分及微水近红外吸收光谱

Fig. 3 Near infrared spectra of five SF<sub>6</sub> decomposition components and H<sub>2</sub>O

由图3可知,  $\text{H}_2\text{S}$ 气体在近红外光谱区域内有3个主要吸收谱带, 最强的吸收谱带分布于 $4\ 800\sim5\ 400\text{ cm}^{-1}$ 光谱区域, 然而 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CO}_2$ 均在该波段有较强吸收, 易造成交叉干扰, 且该波段对应的红外激光器不易购买, 故并未选择该波段作为 $\text{H}_2\text{S}$ 的特征吸收谱带。 $\text{H}_2\text{S}$ 分子近红外次强吸收谱带分布于 $5\ 887\sim6\ 695\text{ cm}^{-1}$ , 其中心波数为 $6\ 336.62\text{ cm}^{-1}$ 。仅有可能对其造成交叉干扰的气体有 $\text{CO}_2$ 和 $\text{CO}$ 。实验仿真计算了 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 三种气体在 $6\ 336.62\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收系数谱图, 结果如图4所示。

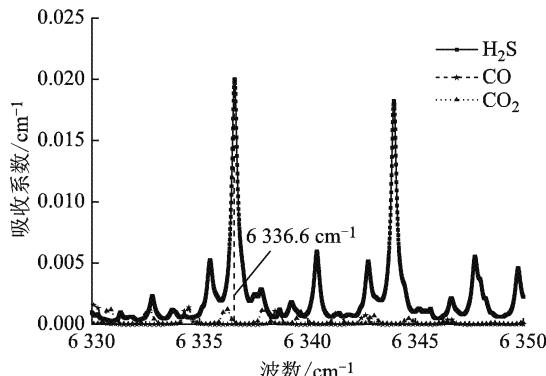


图4  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 三种气体在波数 $6\ 336.62\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收系数谱图

Fig. 4 Absorption coefficients of  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{S}$  around  $6\ 336.62\text{ cm}^{-1}$

由图4可知, 在 $6\ 330\sim6\ 350\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ 分子的峰值吸收系数远大于 $\text{CO}$ 和 $\text{CO}_2$ 的峰值吸收系数, 且在 $\text{H}_2\text{S}$ 分子次强特征吸收谱带中心波数 $6\ 336.62\text{ cm}^{-1}$ 处,  $\text{CO}$ 和 $\text{CO}_2$ 分子的吸收系数均处于波谷位置, 对 $\text{H}_2\text{S}$ 分子造成的干扰极小, 可忽略不计。综上所述, 本文选择了 $\text{H}_2\text{S}$ 分子在近红外光谱区域的次强吸收谱带, 即 $v_1+v_2+v_3$ 吸收谱带中心波数为 $6\ 336.62\text{ cm}^{-1}$ 的吸收谱线作为研究对象, 进行基于CEPAS的痕量 $\text{H}_2\text{S}$ 气体定量检测研究。

### 3 实验结果与分析

#### 3.1 $\text{H}_2\text{S}$ 气体的红外吸收特性

气体的红外吸收特性与温度、压强等多种因素密切相关, 在不同的温度、压强下, 气体分子对应吸收谱线的吸收系数及谱线线宽均有所不同。本文采用HITRAN on the Web的在线仿真功能对 $\text{H}_2\text{S}$ 分子在不同温度和压强下的红外吸收系数谱图进行仿真计算, 讨论压强和温度对 $\text{H}_2\text{S}$ 分子红外吸收特性的影响。

设定气体压强恒定为 $0.1\text{ MPa}$ , 在温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 等6个温度梯度下, 分别以 $0.01\text{ cm}^{-1}$ 的分辨率对纯净 $\text{H}_2\text{S}$ 气体

$6\ 335.5\sim6\ 337.5\text{ cm}^{-1}$ 光谱区域范围内吸收谱线处的红外吸收系数进行了仿真计算, 结果如图5a所示。

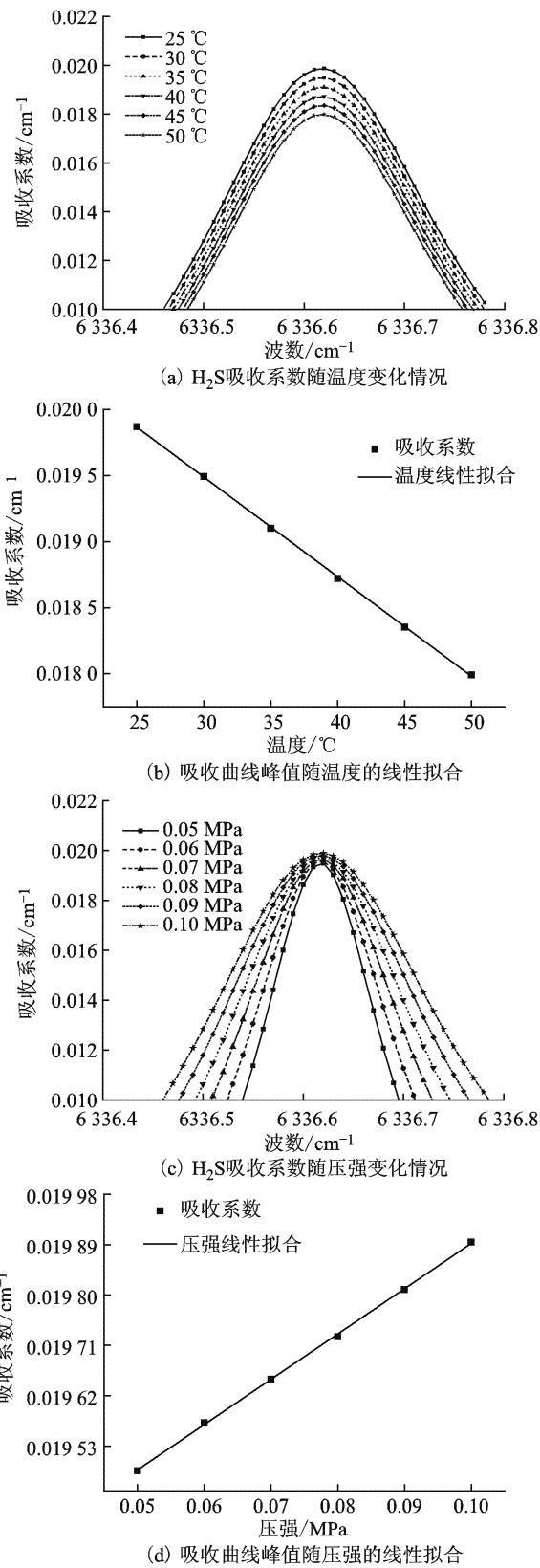


图5  $\text{H}_2\text{S}$ 气体的红外吸收特性

Fig. 5 Infrared absorption characteristics of  $\text{H}_2\text{S}$

由图 5a 可知, 随着温度升高, H<sub>2</sub>S 分子在仿真涵盖光谱区域范围内的吸收截面和谱线半高宽均呈逐渐减小的趋势, 其中心波数对应的吸收系数亦呈现出逐渐减小的趋势。为了更为深入地研究这一变化趋势, 对 H<sub>2</sub>S 6 336.62 cm<sup>-1</sup> 处的吸收系数随温度变化的趋势进行线性拟合, 得到如图 5b 所示结果, H<sub>2</sub>S 气体峰值吸收系数与其温度呈负相关性, 两者具有高度线性关系。

相同的方法, 设定气体温度恒定为 25 ℃, 在 0.05 MPa、0.06 MPa、0.07 MPa、0.08 MPa、0.09 MPa、0.10 MPa 等 6 个不同的压强梯度下, 以分别以 0.01 cm<sup>-1</sup> 的分辨率对纯净 H<sub>2</sub>S 气体 6 335.5 ~ 6 337.5 cm<sup>-1</sup> 光谱区域范围内吸收谱线处的红外吸收系数进行了仿真计算, 结果如图 5c 所示。对 H<sub>2</sub>S 6 336.62 cm<sup>-1</sup> 处的吸收系数及其相应的气体压强线性拟合, 结果如图 5d 所示。H<sub>2</sub>S 气体峰值吸收系数的变化与其气体压强的变化呈正相关性, 两者存在良好的线性关系。

H<sub>2</sub>S 气体吸收谱线半宽高随温度的升高而减小, 可削弱分子红外吸收谱线间的重叠, 能有效避免不同分子组分间的交叉感染情况。然而 H<sub>2</sub>S 气体的峰值吸收系数也将随温度的升高而减小, 因此待测气体的温度不宜过高, 否则将使得 CEPAS 检测的灵敏度下降。随着气压的逐渐升高, 气体分子数密度增大, 分子间碰撞弛豫加剧, 又将加速激发态粒子的衰变, 激发态粒子的平均寿命缩短, 宏观上表现为吸收系数的增大, 吸收截面亦呈增大趋势。综合考虑特征吸收谱线对 H<sub>2</sub>S 气体选择性的影响, 压强选择也不宜太高。综上分析, 本文选择待测气体温度为 25 ℃, 压强 0.1 MPa。

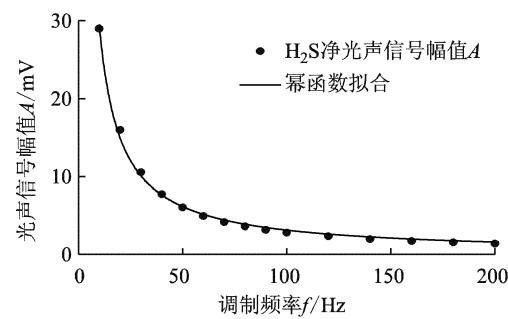
### 3.2 痕量 H<sub>2</sub>S 气体 CEPAS 响应特性

#### 3.2.1 H<sub>2</sub>S 气体 CEPAS 频率响应特性

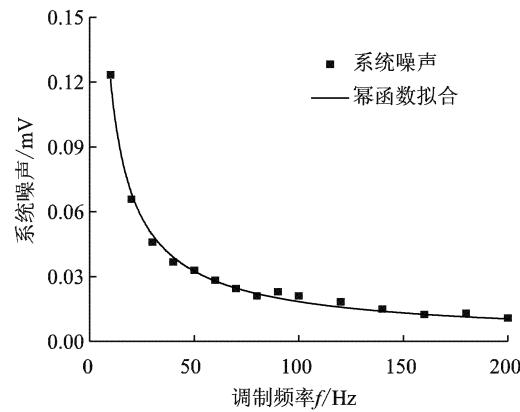
DFB-LD 辐射出的红外激光需经过光学斩波器进行强度调制后方能激发样品池中的待测气体, 从而产生光声信号。红外激光的调制频率对 CEPAS 痕量气体检测系统的检测灵敏度具有显著影响, 通过选择适当的调制频率, 能够使 CEPAS 痕量气体检测平台获得最佳的检测性能。由于不同背景气体中的痕量 H<sub>2</sub>S 气体频率响应具有相同的特点和趋势, 故本文仅选取背景气体为 N<sub>2</sub>, 体积分数为 185 μL/L 的 H<sub>2</sub>S 气体进行相关频率响应特性的研究分析。

向光声池内通入体积分数为 185 μL/L 的 H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub>, 通过调节光学斩波器的工作频率(即红外激光的调制

频率  $f$ ), 得到 10 ~ 200 Hz 频率范围内的 H<sub>2</sub>S 净光声信号幅值  $A$ (由原始光声信号扣除背景信号所得), 然后得到 H<sub>2</sub>S 气体的 CEPAS 频率响应特性, 如图 6a 所示。随着调制频率  $f$  的增大, H<sub>2</sub>S 气体光声信号幅值  $A$  明显呈减小趋势, 两者的幂函数拟合优度高达 0.997, 因此光声信号幅值  $A$  与调制频率  $f$  之间符合幂函数关系。



(a) 痕量 H<sub>2</sub>S 净光声信号的 CEPAS 频率响应特性



(b) 系统噪声的 CEPAS 频率响应特性

图 6 痕量 H<sub>2</sub>S 气体及噪声的 CEPAS 频率响应特性

Fig. 6 CEPAS frequency response of the trace H<sub>2</sub>S and the noise

CEPAS 痕量气体检测系统的系统噪声水平也与调制频率  $f$  有关, 在同样条件下, 测得 10 ~ 200 Hz 调制频率范围内系统的噪声水平, 结果如图 6b 所示, 随着调制频率  $f$  的增大, 系统噪声水平亦呈减小趋势。

系统的检测灵敏度和检测准确度很大程度上由信噪比 SNR 决定, 信噪比 SNR 越大, 系统的检测灵敏度越高。结合图 5a 和图 5b, 可得到系统的信噪比 NRS 随调制频率  $f$  的变化趋势。如图 7 所示, 系统的信噪比 SNR 随调制频率  $f$  的增大呈现出先增大后减小的趋势, 最大值出现在 20 Hz 附近, 故本文选择 20 Hz 作为光学斩波器的工作频率, 对红外激光进行强度调制。

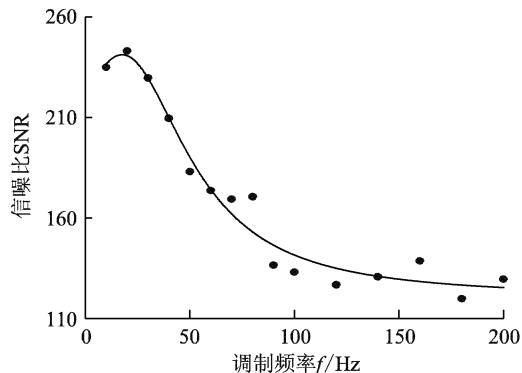
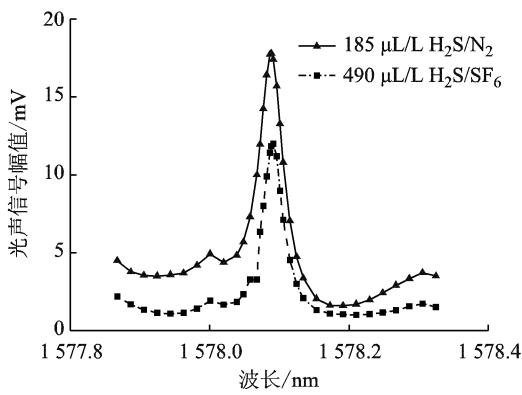
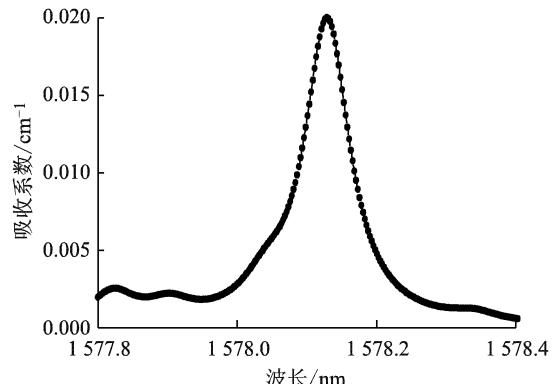
图 7 信噪比 SNR 与调制频率  $f$  的关系

Fig. 7 Relationship between signal to noise ratio SNR and the modulation frequency

### 3.2.2 H<sub>2</sub>S 气体高分辨率 CEPAS 谱图

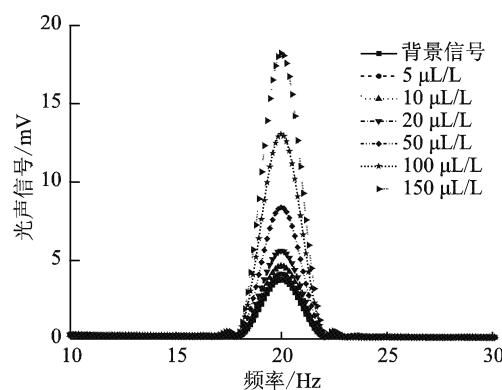
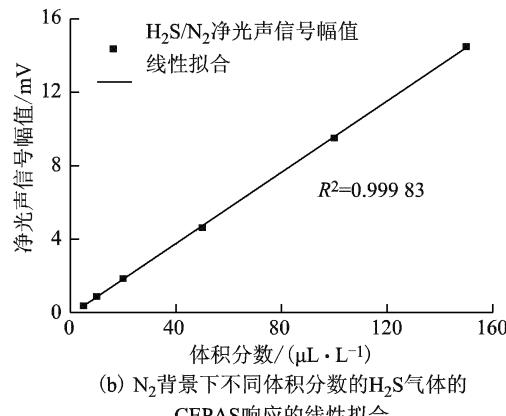
利用 DFB-LD 的窄线宽特性, 调节激光驱动器使 DFB-LD 的注入电流恒定为 115 mA, 以保持 DFB-LD 的输出激光功率恒定, 通过调节温度控制器改变 DFB-LD 的工作温度对其输出峰值波长进行调谐, 在压强为 0.1 MPa, 温度为 25 ℃的条件下, 以 0.02 nm 的步长测得了 185 μL/L 的 H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> 及 490 μL/L 的 H<sub>2</sub>S/SF<sub>6</sub> 标准气体中心波长为 1 578.13 nm(即波数 6 336.62 cm<sup>-1</sup>)的特征吸收谱线的高分辨率 CEPAS 谱图, 如图 8a 所示。以相同的条件对 H<sub>2</sub>S 分子 1 578.13 nm 处吸收谱线的吸收系数进行了 HITRAN on the Web 在线仿真计算, 结果如图 8b 所示。

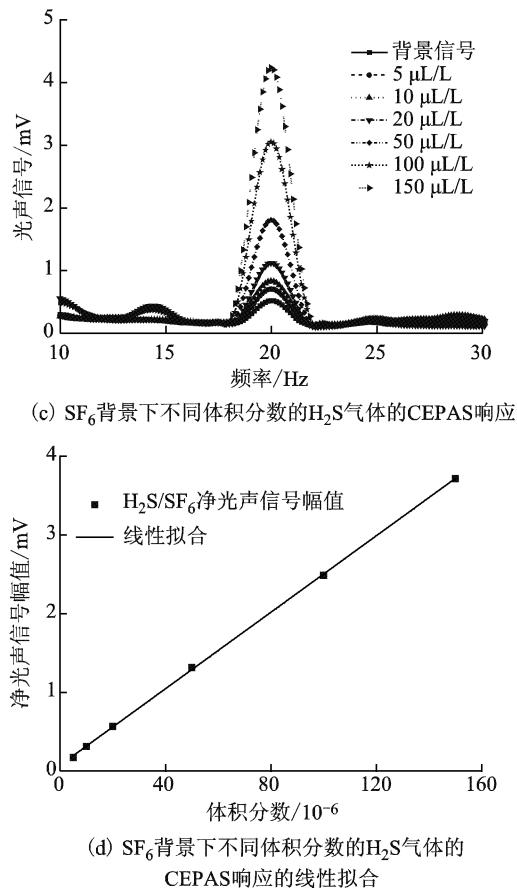
对比图 8a 与图 8b 可得, 实验室实测所得 H<sub>2</sub>S 分子高分辨率 CEPAS 谱图与基于 HITRAN on the Web 在线仿真计算所得标准红外吸收系数谱图的轮廓外形高度吻合。H<sub>2</sub>S 分子标准红外吸收系数谱图中吸收峰的中心波长为 1 578.13 nm, 而实测 CEPAS 谱图的中心波长为 1 578.09 nm, 这是由于在测量 H<sub>2</sub>S 分子高分辨率 CEPAS 谱图的试验过程中, DFB-LD 的峰值输出波长是依据其光谱特性, 由注入电流与工作温度计算得出, 在拟合计算过程中会存在一定的误差。

(a) 两背景气体下实测H<sub>2</sub>S高分辨率CEPAS谱图(b) H<sub>2</sub>S标准红外吸收系数谱图图 8 1 578.13 nm 附近 H<sub>2</sub>S 高分辨率 CEPAS 谱图Fig. 8 High resolution CEPAS spectrum of H<sub>2</sub>S around 1 578.13 nm

### 3.3 H<sub>2</sub>S 定量检测分析

恒定光声池气室温度在 25 ℃, 待测气体压强 0.1 MPa, 设置斩波器调制频率  $f$  为 20 Hz。分别对背景气体为 N<sub>2</sub> 的 5 μL/L、10 μL/L、20 μL/L、100 μL/L、150 μL/L 5 个浓度梯度的标准 H<sub>2</sub>S 气体进行了 CEPAS 检测试验。每次测量之前均对光声池进行抽真空处理, 而后采用高纯度的 N<sub>2</sub> 对光声池进行反复冲洗, 以减小光声池内的残余气体对样品气体造成影响。每次测量均进行 100 次采样并取其平均值, 得到不同体积分数的标准 H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> 气体的原始光声信号如图 9a 所示。

(a) N<sub>2</sub>背景下不同体积分数的H<sub>2</sub>S气体的CEPAS响应(b) N<sub>2</sub>背景下不同体积分数的H<sub>2</sub>S气体的CEPAS响应的线性拟合

图9 不同体积分数 H<sub>2</sub>S 气体悬臂梁增强型光声光谱响应Fig. 9 CEPAS response of different concentration H<sub>2</sub>S gas

将原始光声信号幅值  $A_1$  扣除背景信号幅值  $A_2$  后即可得到测量气体的净光声信号幅值  $A$ ，采用基于最小二乘法的线性回归法对已知体积分数的标准 H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> 气体的净光声信号进行线性拟合，得到不同体积分数 H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> 净光声幅值信号与其体积分数的关系如图 9b 所示。

由于净光声信号幅值与其体积分数的线性回归拟合优度高达 0.999 83，证明 H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> 气体的净光声信号幅值与其体积分数之间存在良好的线性关系，其线性拟合表达式如式(2)所示。利用该表达式所确立的 H<sub>2</sub>S 气体净光声信号与其体积分数之间的定量关系，可对待测气体中 H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> 的体积分数进行浓度反演计算。

$$x_{\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2} = 10.30279y_{\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2} + 1.37754 \quad (2)$$

以相同的实验条件，对 5 μL/L、10 μL/L、20 μL/L、100 μL/L、150 μL/L 5 个浓度梯度的标准 H<sub>2</sub>S/SF<sub>6</sub> 气体进行 CEPAS 检测试验。每次测量前后均用高纯 SF<sub>6</sub> 对光声池进行抽真空-冲洗-抽真空-冲洗-抽真空处理。将 100 次测量值的平均值作为该浓度梯度下的原始光声信号，最后得到 5 种不同体积分数的标

准 H<sub>2</sub>S/SF<sub>6</sub> 气体的原始光声信号如图 9c 所示。

采用相同的处理方法，将 H<sub>2</sub>S/SF<sub>6</sub> 原始光声信号幅值做背景扣除处理，得到测量气体的净光声信号幅值，并对其与气体体积分数的关系做线性拟合，拟合结果如图 9d 所示。

H<sub>2</sub>S/SF<sub>6</sub> 气体的净光声信号幅值与其体积分数之间也存在良好的线性关系，其线性回归拟合优度高达 0.999 81，线性拟合表达式如式(3)所示。利用该表达式所确立的 H<sub>2</sub>S 气体净光声信号与其体积分数之间的定量关系，可对待测气体中 H<sub>2</sub>S/SF<sub>6</sub> 的体积分数进行浓度反演计算。

$$x_{\text{H}_2\text{S}/\text{SF}_6} = 41.13732y_{\text{H}_2\text{S}/\text{SF}_6} - 2.93691 \quad (3)$$

### 3.4 系统噪声分析及检测限的确定

悬臂梁增强型光声光谱检测系统的噪声来源主要有：检测系统的电噪声、斩波器引起的机械振动噪声、背景气体微弱红外吸收引起的噪声、气体分子布朗运动噪声和环境噪声及硅微悬臂梁传声器测量准确度等。由于实验条件恒定、背景气体的红外光吸收已饱和，所以环境噪声、检测系统电噪声、分子布朗运动噪声在检测过程中可视为定值。如果将在背景气体中测得的背景信号扣除该部分的定值噪声，则可得到由悬臂梁传声器测量准确度带来的随机噪声，即系统噪声。

气体检测灵敏度是衡量光声光谱检测系统性能的重要指标，灵敏度主要受到系统噪声的限制，可定义为光声信号刚好能从背景噪声中分辨出来的气体浓度，即信噪比 SNR 为 1 时对应的气体浓度。系统检测灵敏度可以根据已知的气体浓度及其光声信号的信噪比来计算<sup>[25]</sup>。

$$c_{\min} = \frac{c}{\text{SNR}} \quad (4)$$

式中， $c_{\min}$  为系统检测灵敏度； $c$  为已知的气体某浓度。本文计算了浓度为 5 μL/L 的 H<sub>2</sub>S 标准气体的净光声信号幅值以及系统噪声；通过该浓度对应的信噪比，计算得到本系统的检测灵敏度。表 1 给出了本文搭建的 CEPAS 检测系统对以 N<sub>2</sub> 为背景气体和以 SF<sub>6</sub> 为背景气体的痕量 H<sub>2</sub>S 的系统噪声及检测灵敏度。

表 1 CEPAS 检测系统的系统噪声和检测极限

Tab. 1 The system noise level and detection limit of CEPAS gas detection system

| 背景气体            | 5 μL/L H <sub>2</sub> S<br>净光声幅值/mV | 系统噪声/mV | 信噪比 SNR | 检测灵敏度/(μL·L <sup>-1</sup> ) |
|-----------------|-------------------------------------|---------|---------|-----------------------------|
| N <sub>2</sub>  | 0.445                               | 0.075   | 5.934   | 0.84                        |
| SF <sub>6</sub> | 0.172                               | 0.060   | 2.816   | 1.75                        |

### 3.5 CEPAS 检测系统性能评估

为了评估悬臂梁增强型光声光谱检测系统的实测性能,本文采用不同于定标时所用的3种浓度分别为 $10.6 \mu\text{L/L}$ 、 $55.5 \mu\text{L/L}$ 、 $115 \mu\text{L/L}$ 的标准 $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ 气体,联合色谱质谱联动仪(GC-MS)对CEPAS检测系统进行了定量分析评价,两种仪器测量到的结果见表2。表中RSD为相对标准偏差,常用于标识测量方法的精密度<sup>[26]</sup>。

$$\text{RSD} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} \times \frac{1}{\bar{x}} \times 100\% \quad (5)$$

式中,  $n$ 为测量次数;  $x_i$ 为第*i*次测量的结果;  $\bar{x}$ 为*n*次测量结果的算术平均值; *i*为测量序号。

表 2 GC-MS 与 CEPAS 测量结果对比

Tab. 2 A measurement result comparison of the GC-MS and the CEPAS

| 标气浓度/<br>( $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | 测量<br>方法 | 测量<br>次数 | 测量结果/<br>( $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | 示值误差/<br>( $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | RSD<br>(%) |
|--|----------|----------|--|--|------------|
| 10.6   | CEPAS    | 1        | 10.94  | 0.34   | 1.92       |
|  |          | 2        | 10.89  | 0.29   |            |
|  |          | 3        | 11.28  | 0.68   |            |
|  | GC-MS    | 1        | 8.53   | 2.07   | 3.76       |
|  |          | 2        | 9.07   | 1.53   |            |
|  |          | 3        | 8.48   | 2.12   |            |
|  | CEPAS    | 1        | 53.46  | 2.04   | 4.26       |
|  |          | 2        | 58.05  | 2.55   |            |
|  |          | 3        | 54.81  | 0.69   |            |
| 55.5   | CEPAS    | 1        | 54.96  | 0.54   | 1.93       |
|  |          | 2        | 52.90  | 2.60   |            |
|  |          | 3        | 53.72  | 1.78   |            |
|  | GC-MS    | 1        | 113.30                                       | 1.70   | 0.26       |
|  |          | 2        | 112.90                                       | 2.10   |            |
|  |          | 3        | 112.73                                       | 2.27   |            |
| 115  | CEPAS    | 1        | 120.26                                       | 5.26   | 4.75       |
|  |          | 2        | 109.39                                       | 5.61   |            |
|  |          | 3        | 115.90                                       | 0.90   |            |

由表2可知,使用本文建立的CEPAS检测系统在检测低浓度痕量 $\text{H}_2\text{S}$ 气体时,其测量的相对标准偏差仅为1.92%,示值误差亦不超过 $0.68 \mu\text{L/L}$ ,显然检测精密度优于GC-MS。在对 $10 \times 10^{-6} \sim 150 \times 10^{-6}$ 浓度范围内的痕量 $\text{H}_2\text{S}$ 气体进行定量检测时,其相对标准偏差不超过4.26%,示值误差亦不过 $2.55 \mu\text{L/L}$ ;考虑试验过程中的仪器、环境、人为操作等因素带来的误差,认为该试验系统的性能评估结果是可接受的。

的。综上所述,本文建立的悬臂梁增强型光声光谱痕量气体检测系统及其气体定量分析方法是有效的。

### 4 结论

本文通过采用硅微悬臂梁传声器与DFB-LD建立了CEPAS定量检测系统,选取 $\text{H}_2\text{S}$ 分子中心波数为 $6\,636.62\,\text{cm}^{-1}$ 的特征吸收谱线作为定量检测的研究对象,建立了痕量 $\text{H}_2\text{S}$ 气体悬臂梁增强型光声光谱定量分析模型。实验得到了以下结论:

1)光声池内气体温度和压强对 $\text{H}_2\text{S}$ 分子的峰值吸收系数影响较大,对气体定量时应保持气温和压强的恒定;CEPAS系统的信噪比SNR随调制频率f的增大呈现出先增大后减小的趋势,本文搭建的CEPAS系统信噪比SNR最大值出现在20 Hz附近。

2)在气体吸收未发生饱和效益时, $\text{H}_2\text{S}$ 的光声信号强度与其体积分数存在良好的线性关系,以此为依据可对痕量 $\text{H}_2\text{S}$ 气体进行定量检测。

3)本文搭建的CEPAS定量检测系统对 $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ 的检测下限为 $0.84 \times 10^{-6}$ ,对痕量 $\text{H}_2\text{S}/\text{SF}_6$ 的检测下限为 $1.75 \times 10^{-6}$ ,通过与GC-MS的检测结果进行对比,确定了该系统检测结果的有效性。

后续的研究应侧重于采用纵向谐振式光声腔配合高灵敏度悬臂梁,对光声腔的参数进行优化,并详细测量实验光声池中待测气体温度和气压对CEPAS检测的影响,提出修订公式,以进一步提高检测准确度。

### 参考文献

- [1] 张晓星,姚尧,唐炬,等.  $\text{SF}_6$ 放电分解气体组分分析的现状和发展[J]. 高电压技术, 2008, 34(4): 664-669.  
Zhang Xiaoxing, Yao Yao, Tang Ju, et al. Actuality and perspective of proximate analysis of  $\text{SF}_6$  decomposed [J]. High Voltage Engineering, 2008, 34(4): 664-669.
- [2] 郑晓光,郑宇,唐念,等. GIS内环氧树脂绝缘沿面放电强度与产气关联规律的模拟实验[J]. 电工技术学报, 2015, 30(17): 172-179.  
Zheng Xiaoguang, Zheng Yu, Tang Nian, et al. Analog experiment on the relationship between the intensity of epoxy solid insulation surface discharge and the increasing law of characteristic gas in GIS[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2015, 30(17): 172-179.
- [3] Derdouri A, Casanovas J, Grob R, et al. Spark decomposition of  $\text{SF}_6/\text{H}_2\text{O}$  mixtures[J]. IEEE Transactions on Electrical Insulation, 1989, 24(6): 1147-1157.

- [4] 毛知新, 文劲宇. 光声光谱技术在油浸式电气设备故障气体检测中的应用[J]. 电力系统保护与控制, 2015, 43(7): 76-82.  
Mao Zhixin, Wen Jinyu. Dissolved gas analysis in oil-immersed electrical equipment based on photoacoustic spectroscopy[J]. Power System Protection and Control, 2015, 43(7): 76-82.
- [5] Belmadani B, Casanova J, Casanova A. SF<sub>6</sub> decomposition under power arcs. II. chemical aspects [J]. IEEE Transactions on Electrical Insulation, 1991, 26(6): 1177-1182.
- [6] 颜湘莲, 王承玉, 季严松, 等. 气体绝缘设备中 SF<sub>6</sub> 气体分解产物与设备故障关系的建模[J]. 电工技术学报, 2015, 30(22): 231-238.  
Yan Xianglian, Wang Chengyu, Ji Yansong, et al. Modeling of the relation between SF<sub>6</sub> decomposition products and interior faults in gas insulated equipment [J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2015, 30(22): 231-238.
- [7] Van Brunt R. Production rates for oxyfluorides SOF<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, and SOF<sub>4</sub>[J]. Are Brought to Light, 1985, 90(3): 229.
- [8] 王涛云, 马宏忠, 崔杨柳, 等. 基于可拓分析和熵值法的 GIS 状态评估[J]. 电力系统保护与控制, 2016, 44(8): 115-120.  
Wang Taoyun, Ma Hongzhong, Cui Yangliu, et al. Condition evaluation of gas insulated switchgear based on extension analysis and entropy method[J]. Power System Protection and Control, 2016, 44(8): 115-120.
- [9] Chu F. SF<sub>6</sub> decomposition in gas-insulated equipment [J]. IEEE Transactions on Electrical Insulation, 1986, EI-21(5): 693-725.
- [10] 唐炬, 潘建宇, 姚强, 等. SF<sub>6</sub> 在故障温度为 300 ~ 400 ℃ 时的分解特性研究[J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(31): 202-210.  
Tang Ju, Pan Jianyu, Yao Qiang, et al. Decomposition characteristic study of SF<sub>6</sub> with fault temperature between 300 ~ 400 ℃ [J]. Proceedings of the CSEE, 2013, 33 (31): 202-210.
- [11] 程林, 唐炬, 黄秀娟, 等. SF<sub>6</sub> 局部过热状态下涉及有机绝缘材料的分解产物生成特性[J]. 高电压技术, 2015, 42(2): 453-460.  
Cheng Lin, Tang Ju, Huang Xiujuan, et al. SF<sub>6</sub> partial overheating decomposition characteristics with organic insulating materials[J]. High Voltage Engineering, 2015, 42(2): 453-460.
- [12] 郑龙江, 李鹏, 秦瑞峰, 等. 气体浓度检测光学技术的研究现状和发展趋势[J]. 激光与光电子学进展, 2008, 45(8): 24-32.  
Zheng Longjiang, Li Peng, Qin Ruiyong, et al. Research situation and developing tendency for optical measurement technology of gas density[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2008, 45(8): 24-32.
- [13] 陈伟根, 万福, 周渠, 等. 基于光声光谱检测的变压器油中溶解乙炔气体的压强特性[J]. 电工技术学报, 2015, 30(1): 112-119.  
Chen Weigen, Wan Fu, Zhou Qu, et al. Pressure characteristics of dissolved acetylene in transformer oil based on photoacoustic spectroscopy detection[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2015, 30(1): 112-119.
- [14] 毛知新, 文劲宇. 变压器油中溶解气体光声光谱检测技术研究[J]. 电工技术学报, 2015, 30(7): 135-143.  
Mao Zhixin, Wen Jinyu. Research on the Detection of the dissolved gas in the transformer oil by photoacoustic spectroscopy[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2015, 30(7): 135-143.
- [15] 赵笑笑, 云玉新, 陈伟根. 变压器油中溶解气体的在线监测技术评述[J]. 电力系统保护与控制, 2009, 37(23): 187-191.  
Zhao Xiaoxiao, Yun Yuxin, Chen Weigen. Comment on on-line monitoring techniques for dissolved gas in transformer oil[J]. Power System Protection and Control, 2009, 37(23): 187-191.
- [16] Sievä P, Chekurov N, Raittila J, et al. Sensitivity-improved silicon cantilever microphone for acousto-optical detection[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2013, 190(1): 90-95.
- [17] Lindley R E, Parkes A M, Keen K A, et al. A sensitivity comparison of three photoacoustic cells containing a single microphone, a differential dual microphone or a cantilever pressure sensor[J]. Applied Physics B, 2007, 86(4): 707-713.
- [18] Brown L R, Naumenko O V, Polovtseva E R, et al. Hydrogen sulfide absorption spectrum in the 5 700 ~ 6 600 cm<sup>-1</sup> spectral region[C]//Proceedings of the 14th Symposium on High-Resolution Molecular Spectroscopy, Kransnoyarsk, Russia, 2004.
- [19] Swinehart D. The beer-lambert law[J]. Journal of Chemical Education, 1962, 39(7): 333.
- [20] IEC. 60480-2004 Guidelines for the checking and treatment of sulfur hexafluoride (SF<sub>6</sub>) taken from electrical equipment and specification for its re-use[S].

- Geneva: IEC. 2004.
- [21] Beyer C, Jenett H, Klockow D. Influence of reactive SF<sub>x</sub> gases on electrode surfaces after electrical discharges under SF<sub>6</sub> atmosphere[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2000, 7(2): 234-240.
- [22] Okabe S, Kaneko S, Minagawa T, et al. Detecting characteristics of SF<sub>6</sub> decomposed gas sensor for insulation diagnosis on gas insulated switchgears[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2008, 15(1): 251-258.
- [23] 张晓星, 任江波, 胡耀核, 等. SF<sub>6</sub> 局部放电分解组分长光程红外检测[J]. 电工技术学报, 2012, 27(5): 70-76.  
Zhang Xiaoxing, Ren Jiangbo, Hu Yaogai, et al. Research on long optical paths for SF<sub>6</sub> partial discharge decomposition components' infrared detection[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2012, 27(5): 70-76.
- [24] 张晓星, 刘恒, 张英, 等. 基于光声光谱峰面积的微量乙炔气体定量检测[J]. 高电压技术, 2015, 41(3): 857-863.  
Zhang Xiaoxin, Liu Heng, Zhang Ying, et al. Quantum detection of trace acetylene gas based on the peak area of photoacoustic spectroscopy[J]. High Voltage Engineering, 2015, 41(3): 857-863.
- [25] Gondal M, Dastgeer A, Shwehdi M. Photoacoustic spectrometry for trace gas analysis and leak detection using different cell geometries[J]. Talanta, 2004, 62(1): 131-41.
- [26] Yilmaz B, Arslan S. Determination of atenolol in human urine by gas chromatography-mass spectrometry method [J]. Journal of Chromatographic Science, 2011, 49(5): 365-369.

#### 作者简介

张晓星 男, 1972 年生, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为电气设备在线监测与故障诊断、绝缘状态评估、新型传感器技术。

E-mail: zhxx@cqu.edu.cn(通信作者)

李 新 男, 1990 年生, 硕士研究生, 研究方向为电气设备在线监测与故障诊断、绝缘状态评估。

E-mail: 15683219950@163.com