

GIS 中 HF 气体检测用 TDLAS 传感器的 设计及吸附实验

唐 峰¹, 刘顺桂¹, 吕启深¹, 李新田², 赫树开², 曾晓哲², 岳运奇²

(1. 深圳供电局有限公司, 广东 深圳 518000; 2. 河南省日立信股份有限公司, 河南 郑州 450001)

摘 要: HF 气体是气体绝缘封闭开关设备(GIS)中 SF₆ 气体的重要分解产物, 是评价高压组合电器微水环境及故障隐患的重要指标, 因此对 HF 气体的检测意义重大。采用分布式反馈激光器(DFB)的可调谐二极管激光吸收光谱技术(TDLAS)的传感器来实现对 GIS 气室中 HF 气体的检测。设计了激光信号发射及接收电路, 实现对发射激光信号的调制及对激光器温度的控制, 并对探测输出信号进行动态放大及电压跟随, 进一步提升系统的稳定性及灵敏度。搭建实验系统, 对 304 不锈钢(SUS304)、聚四氟乙烯(PTFE)及偏聚二氟乙烯(PVDF)等 3 种材质光程池进行气体吸附实验, 不同进样次数对应的谐波幅值指数拟合结果显示吸附饱和后二次谐波幅值基本保持不变, 趋近恒定极值, 一阶指数拟合相关系数 R^2 分别为 0.995、0.996、0.997, PVDF 进样 3 次后达到吸附饱和, 气体测试的响应时间为 3 min, 性能最优。吸附机理分析 SUS304 吸附过程中静电引力起到关键作用, 而 PVDF 及 PTFE 材料微孔结构发达, Vander Waals force 起主要作用。HF 气体校准实验显示气体浓度与二次谐波幅值的线性关系良好, 拟合系数 R^2 为 0.9985, 浓度反演的最大绝对误差为 -0.83, 最大相对误差为 -2%, 检测下限为 0.85 ppm。综上, 设计了用于 GIS 气室中 HF 气体检测的 TDLAS 传感器, 实验验证了 PVDF 材质光程池在吸附时间及检测精度等方面的优势, 并从物质结构角度对吸附机理进行了分析。

关键词: 可调谐二极管激光吸收光谱; HF 检测; 吸附实验; 吸附机理; 气体绝缘封闭开关设备; 探测限

中图分类号: TM83; TN249 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1001-5078.2020.05.006

Design and adsorption experiment of TDLAS sensor for HF detection in GIS

TANG Feng¹, LIU Shun-gui¹, LÜ Qi-shen¹, LI Xin-tian², HE Shu-kai², ZENG Xiao-zhe², YUE Yun-qi²

(1. Shenzhen Power Supply Co., Ltd., Shenzhen 518000, China; 2. Henan Relations Co., Ltd., Zhengzhou 450001, China)

Abstract: HF gas is an important decomposition product of SF₆ gas in Gas insulated switchgear (GIS), and is an important index to evaluate the moisture environment and potential faults of high-voltage combination appliances. Therefore, HF gas detection is of great significance. A tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) sensor based on distributed feedback laser (DFB) is used to detect HF gas in GIS gas chamber. The transmitting and receiving circuits of laser signals are designed to realize the modulation of the transmitting laser signals and the control of the laser

基金项目: 中国南方电网重大科技项目 (No. 090000KK52170140) 资助。

作者简介: 唐 峰 (1969 -), 男, 高级工程师, 博士, 主要研究方向为电网技术监督工作。E-mail: tang feng@sz. csg. cn

通讯作者: 曾晓哲 (1986 -), 男, 工程师, 硕士, 主要研究方向为仪器仪表传感器及高压绝缘气体化学研究。E-mail: zengx-iao zhe9@126. com. com

收稿日期: 2019-08-15; **修订日期:** 2019-09-18

temperature. Meanwhile, dynamic amplification and voltage tracking are carried out on the detection output signal to further improve the stability and sensitivity of the system. The experimental system of 304 stainless steel (SUS304), poly tetra fluoroethylene (PTFE) and polyvinylidene difluoride (PVDF) three kinds of material such as optical fibers for gas adsorption experiment are set up. the different sample number corresponding harmonic amplitude index fitting results show that the saturated adsorption after second harmonic amplitude basic remains the same, reaching constant extreme, first-order index fitting correlation coefficient R^2 is 0.995, 0.996, 0.997, respectively, PVDF to sample three times after adsorption saturation, gas testing response time is 3 min, optimal performance. Analysis of adsorption mechanism in SUS304 adsorption process, electrostatic attraction plays a key role, while PVDF and PTFE materials have developed microporous structures, and Vander Waals force plays a major role. HF gas calibration experiment shows that the linear relationship between gas concentration and second harmonic amplitude is well, the fitting coefficient R^2 is 0.9985, the maximum absolute error of concentration inversion is -0.83 , the maximum relative error is -2% , and the lower limit of detection is 0.85 PPM. To sum up, TDLAS sensor used for HF gas detection in GIS gas chamber was designed, the advantages of PVDF material optical path cell in adsorption time and detection accuracy were verified by experiments, and the adsorption mechanism was analyzed from the perspective of material structure.

Keywords: tunable diode laser absorption spectroscopy; HF detection; adsorption experiment; adsorption mechanism; gas insulated switchgear; detection limit

1 引言

SF_6 气体强的电负性使其具有优异的绝缘及灭弧性能, 且与高压电气设备中绝缘件及导电材料具有良好的兼容性, 使其广泛应用于气体绝缘封闭开关设备 (GAS insulated SWITCHGEAR, GIS)、断路器、变压器、互感器等高压电设备中^[1-3]。高压开关室在放电条件下, 当有微水及 O_2 杂质存在时, 产生的高活性离子 OH 及 O 捕获 F 原子发生复杂的化学反应, 生成 HF 等有毒气体, 将对设备的安稳运行及运维人员的生命健康构成重大威胁^[4]。

传统的 HF 气体检测方法主要有红外吸收光谱法、检测管法、碳纳米管气敏传感器法, 其中红外光谱法谱线较宽, 吸收峰密集, 抗干扰能力差, 易受环境气体影响, 针对较低浓度的气体难以检出; 检测管法利用化学显色反应原理能实现 HF 气体现场检测, 也易受环境影响, 存在气体交叉干扰等缺点; 碳纳米管法准确性低, 难以单独实现现场检测。可调谐二极管激光吸收光谱 (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS) 技术利用激光器的窄线宽具有抗干扰能力强、非接触、灵敏度高、可实时在线监测等优势, 是克服高温、有毒有害气体等恶劣环境下痕量气体检测的理想方法之一^[5-6]。近些年, 利用 TDLAS 技术实现对 HF 气体的检测国内外并不多见, 中国科学院安徽光机所的张志荣^[7]等采用 $1.33\text{ }\mu\text{m}$ 的分布式反馈激光器 (Distributed Feedback Laser, DFB) 结合波长调制技术研究了工业 HF 气体的在线检测。张施令等^[8]采用 $1.312\text{ }\mu\text{m}$

的 DFB 激光器实现了对 HF 气体的实验室检测。Deluca A C^[9]等分别采用 $1.7\text{ }\mu\text{m}$ 及 $1.321\text{ }\mu\text{m}$ 的 DFB 激光光源结合双色调频光谱法及波长调制技术实现对垃圾焚烧厂废气 HCl 及 HF 的检测。Civiš S^[10]等研究了用于 HF 气体检测的近红外 $1.310\text{ }\mu\text{m}$ 垂直腔面发射激光器的结构及性能。

综上, 对 HF 气体的检测国内外主要采用 $1.33\text{ }\mu\text{m}$ 附近的吸收谱线, 检测精度有限, 根据 HF 气体强极性的固有属性, 一些实验数据尚待论证, 难以满足真实条件下 GIS 气室 HF 痕量气体的检测的实际需求, 且国内外尚没有针对 HF 气体在不同材质光程池条件下的响应时间、吸附特性及吸附机理进行研究, 鉴于上述, 本工作采用 $1.278\text{ }\mu\text{m}$ 的 DFB 激光器, 设计了 GIS 气室 HF 气体检测传感系统, 在不同材质光程池条件下进行了气体吸附实验, 优化选择了偏聚二氟乙烯 (PVDF) 作为最终气体池材料, 并从物质结构角度对不同材质的吸附机理进行剖析, 通过校准实验及浓度反演测试得到系统测量误差及检测限。

2 检测系统原理

利用 TDLAS 技术实现对工业气体的检测, 气体吸收后激光强度的衰减亦遵循 Lambert-Beer law:

$$I(\nu) = I_0 \exp[-\sigma(\nu)cL] \quad (1)$$

采用波长调制技术 (WMS) 可以降低测量系统中噪声的干扰, 实现对微弱信号的提取, 提高检测限值, 适合吸收较弱的痕量气体的检测。此时, 激光器的瞬时发射频率为:

$$v = v_0(t) + a \cos(\omega t) \quad (2)$$

其中 $v_0(t)$ 为激光器输出中心频率; a 调制幅值; t 为时间。将式(2)按傅里叶级数展开得到激光器透射系数:

$$I_{v_0(t)} = \sum_{n=0}^{+\infty} A_n(v_0) \cos(n\omega t) \quad (3)$$

其中, $A_n(v_0)$ 为第 n 阶傅里叶系数展开式, 在调制幅度较小情况下, I_0 与 v 无关, 则 n 阶傅里叶系数为:

$$A_n(v_0) = \frac{2I_0 c L}{\pi} \int_0^\pi -\sigma(v_0 + a \cos \omega t) c L \cdot \cos(n\omega t) d(\omega t) \quad (4)$$

当 $n=2$ 时, $A_n(v_0)$ 按泰勒级数展开, 则有:

$$A_2(v_0) = \frac{I_0 c L}{24} \sigma_v^2 \frac{d^2 \sigma(v)}{dv^2} \Big|_{v=v_0} \quad (5)$$

可见二次谐波幅值 $A_2(v_0)$ 与入射光强 I_0 , 光程长度 L 、待测气体浓度 c 及吸收截面 σv 的二阶导数成正比^[11], 只需测得二次谐波幅值 $A_2(v_0)$ 及代表光强 I_0 的直流分量, 就可得到待测气体浓度 c 。

3 实验部分

3.1 谱线选择分析

适当谱线的选取对气体检测至关重要, 根据 HITRAN 谱库在 296 K、1 atm、600~8000 cm^{-1} 范围内对 HF 气体吸收进行 Lorentz 线型仿真拟合, 结果显示 HF 气体在 3556~4287 cm^{-1} 范围内 4039.05 cm^{-1} (2.476 μm) 处吸收最强, 而在近红外 7400~7965 cm^{-1} 区域 7823.84 cm^{-1} (1.278 μm) 处有强吸收, 考虑到中红外区域激光器价格昂贵, 成本较高, 因此系统选择近红外 7823.84 cm^{-1} 处吸收谱线来实现对 HF 气体的检测。

由于 GIS 气室 SF_6 气体在放电及缺陷情况下的其他分解产物可能带来的干扰, 在 7820~7830 cm^{-1} 范围内对 1×10^{-6} 的 HF 气体及其他分解产物 1% CF_4 、0.1% H_2S 、1% SO_2 、1% CO 、1% CO_2 、1% SO_2F_2 、10% H_2O 等气体在 1 atm、296 K、100 cm 光程下进行 Lorentz 线型拟合, 拟合结果如图 1 所示, 其中 CF_4 、 SO_2 、 CO 、 SO_2F_2 等在此范围内无吸收, HF 气体在 7823.84 cm^{-1} 处吸收最强, 在该吸收中心处, HF 气体、 H_2O 分子、 H_2S 及 CO_2 的线强分别为 $7.6 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-1}/\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $4.6 \times 10^{-27} \text{ cm}^{-1}/\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $4.7 \times 10^{-25} \text{ cm}^{-1}/\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $1.5 \times 10^{-29} \text{ cm}^{-1}/\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2}$, 数量级差别较大, 故 H_2O 分子、 H_2S 及 CO_2 等气体的干扰亦可忽略不计。因此,

在 7823.84 cm^{-1} 位置可实现对 HF 气体的检测。

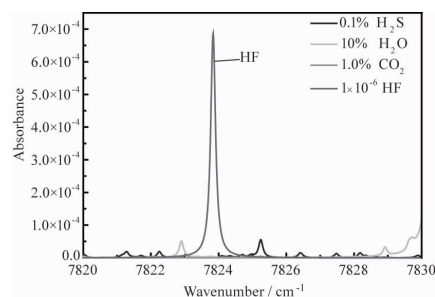


图1 HF、 H_2O 、 H_2S 、 CO_2 在 7823.84 cm^{-1} 处吸收光谱仿真

Fig. 1 Absorption spectrum simulation of HF, H_2O , H_2S

and CO_2 at 7823.84 cm^{-1}

3.2 HF 气体检测系统的设计

整个气体检测实验系统包括氦普北分高纯 N_2 ($\geq 99.9995\%$), 定制 $4.1 \times 10^{-6} \text{ HF} - \text{N}_2$ 、 $8.5 \times 10^{-6} \text{ HF} - \text{N}_2$ 、 $18 \times 10^{-6} \text{ HF} - \text{N}_2$ 、 $30 \times 10^{-6} \text{ HF} - \text{N}_2$ 、 $41.5 \times 10^{-6} \text{ HF} - \text{N}_2$ 、 $50 \times 10^{-6} \text{ HF} - \text{N}_2$ 、 $55 \times 10^{-6} \text{ HF} - \text{N}_2$ 、 $65 \times 10^{-6} \text{ HF} - \text{N}_2$ 等标气。传感器系统采用德国 nano PLUS 的 DFB 激光器, 激光器发射的中心波长为 1278 nm, 波长调谐范围为 1260~1288 nm, 典型的阈值发光电流为 15 mA, 最大驱动电流为 120 mA, 采用傅里叶红外光谱 (Nicolet 8700) 对其测试, 调节不同的工作温度, 分别注入不同电流, 计算得到电流调谐系数为 0.014 nm/mA, 温度调谐系数为 0.1 nm/°C, HF 分子在 298.15 K、782384 cm^{-1} 处的调制电流为 15 mA, 扫描锯齿波频率 1 Hz。铟镓砷光电探测器型号为 OD-PD-1000-TO46-F, 其光敏面直径 1000 μm , 光谱的响应范围为 1000~1700 nm。采集卡型号为 PCI-4474, 最高采样率为 102.4 kS/s。为了获取较高的探测度, 系统采用多次反射 Herriott 光程池, 光程为 1.0 m, 进一步增强系统集成度。系统采集到的吸收信号经过光电探测、锁相放大、数字采集, 谐波光谱最终在计算机终端显示, 传感系统原理如图 2 所示。

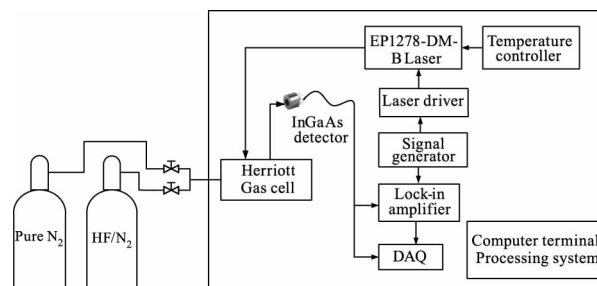


图2 TDLAS 传感器系统原理图

Fig. 2 Schematic diagram of TDLAS sensor system

为了实现对高压开关气室中 HF 气体的在线检测,在 HF 传感器系统进气口将通过变径接头与高压开关气室连接。

4 系统硬件设计

4.1 温度控制电路

本设计所使用的可调谐半导体激光器的输出光的中心波长随温度变化,环境温度每变化 1°C ,中心波长变化 0.1 nm ,因此需设计激光器温度控制电路。控制激光器温度需实现对激光器内部温度的感知及其内部 TEC 的调节,而激光器温度可通过激光器内部热敏电阻的阻值求得。本系统使用美信公司的 MAX8520ETP 温控芯片作为核心,通过激光器 TEC 与热敏电阻控制激光器温度。

激光器 TEC 制冷电路如图 3 所示,通过设定相应电阻的大小实现对电路输出到 TEC 的最大电流及最大电压值的控制,其对应关系如下:

$$I_{\text{TEC-MAX}} = \frac{R_3}{R_2 + R_3} \times \frac{0.15}{R_8} \quad (6)$$

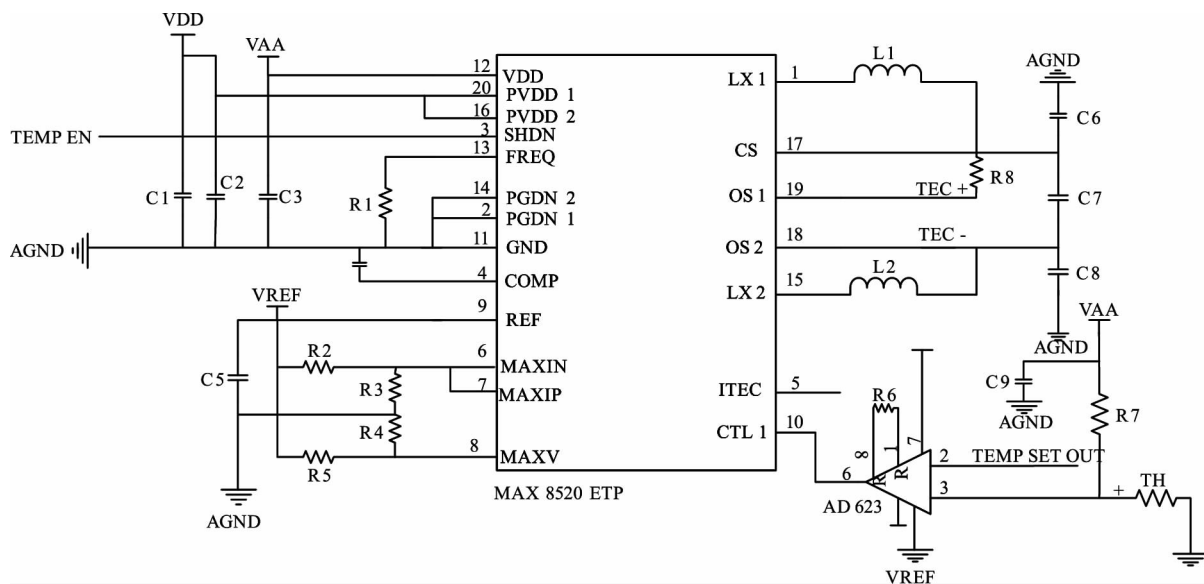


图 3 温度控制电路

Fig. 3 Temperature control circuit

4.2 激光器驱动电路

图 4 所示为激光器驱动电路,为激光器提供驱动电流进而产生本系统所需的探测光信号。该驱动电路分为两级,第一级对控制信号进行转换与合成,其中 MCU_DAC2 端输入调制信号,该调制信号与运放 OP-1 端的 12 脚输入端电平进行叠加,实现调制信号电压的抬升。运放 OP-2 对此信号及 9 脚的输入电压进行差分运算,运算结果输

$$V_{\text{TEC-MAX}} = \frac{R_4}{R_4 + R_5} \times \frac{0.15}{R_8} \quad (7)$$

式中, $I_{\text{TEC-MAX}}$ 为激光器两端的最大电流; $V_{\text{TEC-MAX}}$ 为激光器两端的最大电压。可根据式(6)及式(7)对电路进行设置,防止加载到 TEC 两端的电流值或电压值过大,进而起到电路保护的作用。

图 3 中 AD623 对激光器内部的温度及所设定的温度进行差分运算,其中 TEMPSETOUT 引脚的电压为激光器温度的设定输入电压,TH 端的电压为激光器热敏电阻的电压值,两信号的差分运算结果输入到 MAX8520ETP 芯片的 CTL1 引脚,流过 TEC 的电流与 CTL1 引脚电压的对应关系为:

$$I_{\text{TEC}} = \frac{V_{\text{CTL1}} - 1.5}{10 \times R_8} \quad (8)$$

式中, I_{TEC} 为 TEC 端的电流; V_{CTL1} 为 CTL1 引脚的输入电压。 I_{TEC} 的正负代表流过 TEC 电流的流向,该电流的流向决定 TEC 的制冷制热,实现对激光器温度的调节。

出到三极管 Q1 的基极(1 脚)实现对三极管输出电流的控制,完成电压-电流的转换。三极管输出的电流加载到激光二极管,最终实现对激光器输出光的调制。

4.3 探测接收电路

作为接收端的激光探测器将接收到的光信号转化为电信号,而此类探测器所输出的电信号十分微弱,需设计电路对该输出信号进行放大以便进行后

续处理分析。

本设计系统的探测器接收电路如图 5 所示,探测器 SMA 将接收到的光信号转化为电信号,该电信号通过运放 OP-3 构成的第一级放大电路对该电信号进行放大处理,为适应光强信号强弱变化,该放大线路使用数字电位器 DP 设定放大倍数,以便对放大倍数进行实时动态调节。放大后的信号输出到运放 OP-4 所组成的第二级运放电路中,该电路为电压跟随电路,其消除了输出端 Osensor 负载对输出电压及电路的影响,提升驱动能力。

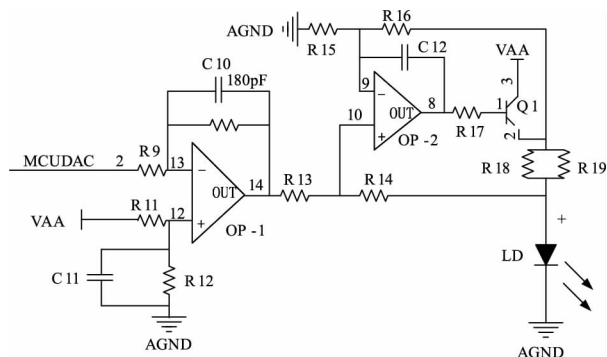


图 4 光源驱动电路

Fig. 4 Light source drive circuit

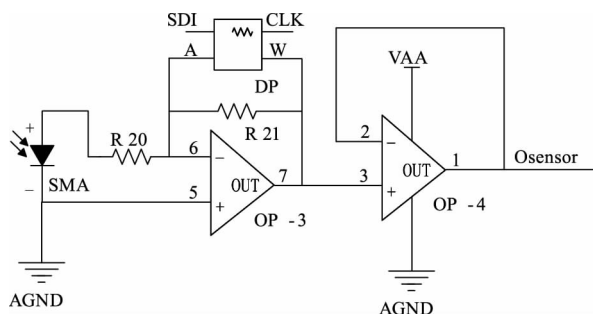


图 5 前置放大电路

Fig. 5 Preamplifier circuit

5 实验结果与讨论

5.1 不同材质的光程池吸附性实验

HF 检测系统完成后,首先采用 304 不锈钢 (SUS304) 光程池对标准浓度为 50×10^{-6} 的 HF 气体进行测试。实验过程如下:系统上电后,利用三通阀分别与高纯氮及固定浓度的 HF 标准气体连接,光程池排气口与流量计连接,以便于根据出口气体流速控制减压阀的压力,实验系统如图 6(a) 所示。HF 气体进入光程池之前,用 250 mL/min 恒定流量的高纯氮气对气体池进行置换吹扫,至谐波信号稳定在某一值后继续吹扫 10 min,停止氮气吹扫后,

同样以 250 mL/min 恒定流速通入 HF 标准气体,进样测试 30 min 后,谐波信号幅值增加明显放缓,但仍未稳定。由式(5)可知,气体浓度较低时,浓度 c 与二次谐波幅值 $A_2(v_0)$ 成正比,因此实验中以二次谐波幅值的变化作为主要的考察对象。取 100 组谐波幅值趋缓数据,加权平均后作为第 1 次进样,停止通气,继续采用高纯氮气以恒定流速对气室进行连续吹扫置换,直至谐波幅值稳定为止。重复上述操作,7 次进气谐波变化情况如图 7 所示。可见,对于 SUS304 材质的光程池,前 5 次进样,谐波幅值近似线性变化,谐波幅度变化较为明显,说明材料对 HF 气体的吸附远未达到饱和状态,从第 6 次进样开始,谐波幅值变化明显趋缓,在第 7 次之后,谐波幅值趋于稳定,吸附达到饱和状态。



(a) 实验系统

(b) HF 传感器内部集成

图 6 HF 检测实验系统

Fig. 6 HF test system

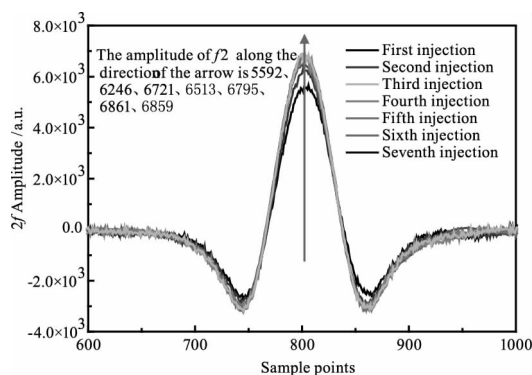


图 7 304 不锈钢光程池 50×10^{-6} HF/ N_2 不同进样次数下二次谐波吸收谱线

Fig. 7 The second harmonic absorption spectrum of 304 stainless steel optical circuit 50×10^{-6} HF/ N_2 with different injection times

采用 SUS304 光程池测试 HF 气体时,材料的吸附特性使得检测耗时过长,在第 7 次进样达到饱和时除去高纯氮气的置换时间,共耗时 210 min,难以确定响应时间。在同等进气流量条件下,项目组对聚四氟乙烯 (PTFE) 及偏聚二氟乙烯 (PVDF) 进行参比实验,

结果如图 8 所示,PTFE 在第 4 次达到吸附饱和,饱和后进气响应时间为 10 min,而 PVDF 进样 3 次后吸附达到饱和,饱和后进气测试响应时间为 3 min,性能最优。对 3 种材质的光程池在不同进样次数下的谐波幅值进行一阶指数函数拟合,拟合结果如表 1 所示,在吸附饱和后,随着进样次数 N 的增大,谐波幅值基本保持不变,都趋近一近似的恒定极值 6960,拟合相关系数分别为 0.996、0.995、0.997,证明了不同材质的光程池存在吸附饱和时间及响应时间的差异,但并不影响测量结果的正确性。综上,本系统最终采用 PVDF 作为光程池材料,如图 6(b)所示。

表 1 不同材质光程池进样测试原始数据拟合方程

Tab. 1 The fitting equation of the original data of the sample injection test with different materials

Material code	Fitting equation	Fitting coefficient y_0	Correlation coefficient R^2
PVDF	$y = -970.6 + \exp(-N/1.024) + 6962.36$	6962.36	0.997
PTFE	$y = -2089.13 + \exp(-N/2.54) + 7031.84$	7031.84	0.995
SUS304	$y = -1268.36 + \exp(-N/2.34) + 6977.48$	6977.48	0.996

5.2 吸附机理分析

HF 气体属于强极性物质,通过吸附实验可知,不同材质的光程池吸附饱和时的响应时间不同。对 SUS304 材料而言,由于 SUS304 材料为原子晶间填充的固溶体,相邻原子之间由于静电引力的存在而处于固定位置,而光程池与气体直接接触的内表面的原子比内层原子周围具有较少的相邻原子,为了弥补静电引力的不平衡,因而会吸附周围 HF 气体分子。

对有机材料而言,对气体的吸附与其结构特性有关,本研究中 PVDF 与 PTFE 单体分子结构相似,而 PVDF 材质的光程池响应时间最短,效果最优,以 PVDF 为例,对其分子结构进行分析。PVDF 的晶体参数取自实验的 X-射线晶体衍射(XRD)数据^[12],利用 Diamond 3.2 软件进行结构分析,如图 9(b)所示,在 PVDF 单体中,C-F 键长最长为 1.3218(1) Å,C-H 键最短为 1.083(2) Å,带部分正电荷的氢原子指向带负电荷的氟原子,单个分子之间形成平行的柱状结构,柱状结构通过 F 原子取代基的连接形成具有多微孔结构的 3D 网络骨架,如图 9(a)所示,该发达的微孔结构使 PVDF 材料具有较高的比表面积与一定的孔隙率,使得 PVDF 材料主要通过范德华瓦尔斯力(Vander Waals force)作用对气体分

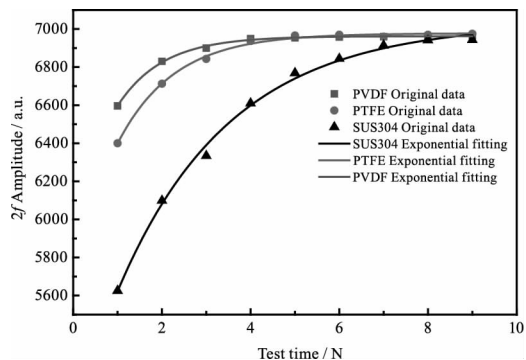
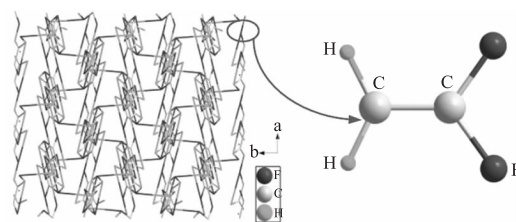


图 8 使用不同材质的光程池进样次数与二次谐波最大幅值的关系

Fig. 8 The relationship between the number of injection and the maximum value of the second harmonic

子进行吸附。



(a) PVDF 材料的 3D 结构 (b) PVDF 单体

图 9 PVDF 材料的 3D 微孔结构及基本单体单元

Fig. 9 3D Microporous structure and basic monomer unit of PVDF material

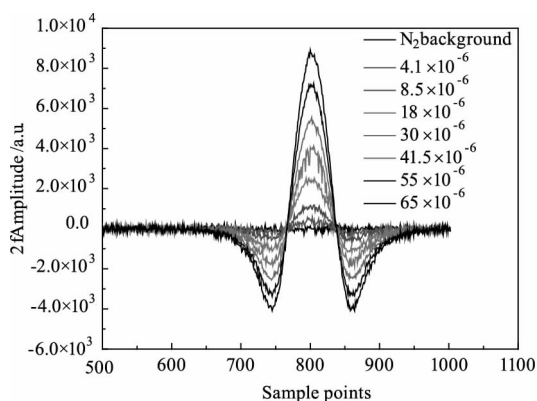
5.3 校准实验及探测限

根据式(5),待测气体浓度与二次谐波最大幅值成正比,在系统测量参量不变情况下,较低浓度范围内,二次谐波最大幅值与气体浓度近似成正比。在测量过程中,扫描频率为 2 Hz,调制频率为 5 kHz,注入调制电流为 30 ~ 80 mA,使得二次谐波峰值稳定在某一数值后,依次对称重法配制的 7 个钢瓶标样进行测量。在测试前,用高纯 N_2 对气室进行吹扫置换,排除气室内的杂质和空气,以无待测气体存在时的 N_2 背景信号作为基底。由于二次谐波吸收谱线受到噪声影响,采用多次采样平均法及三点均值滤波法^[13]消除噪声影响。待气室内待测气体的谐波信号幅值稳定后,分别对不同浓度下的标准

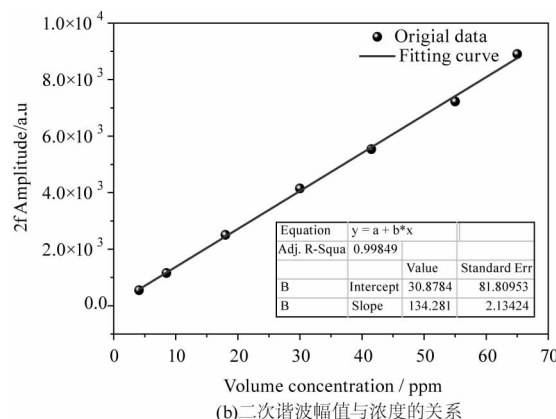
气体采集 100 组数据,做加权平均,扣减背景信号后分别得到不同浓度下的吸收信号,再以点 P 为中心,分别采用点 P 前后两点数据作平均,即:

$$A(P) = \frac{[A(P-1) + A(P) + A(P+1)]}{3} \quad (9)$$

经过采集多组数据加权平均扣基底及均值滤波去噪后,各标准浓度的二次谐波吸收幅值信号及对应关系分别如图 10(a)、(b)所示。图 10(b)所示的气体浓度与二次谐波幅值的线性关系良好,拟合系数 R^2 为 0.9985,其中 y 为二次谐波幅值, x 为气体浓度。根据拟合表达式及测得的气体二次谐波幅值,就可得到待测气体的浓度。谐波检测反演浓度结果如表 2 所示,最大绝对误差为 -0.83 ,最大相对误差为 -2% 。



(a)不同HF浓度的二次谐波信号



(b)二次谐波幅值与浓度的关系

图 10 HF 传感系统线性度测量结果

Fig. 10 Measurement results of linearity of HF sensing system

为了进一步获得系统的最小探测限,以上述无 HF 气体存在时纯 N_2 吹扫气室稳定时的谐波信号为基底,把该信号的波动作为基底噪声,采集 100 组 N_2 背景信号数据计算得到标准偏差为 $\sigma = 38.07$,通过谐波幅值与浓度拟合曲线及基底噪声来获得系统的最小探测限值,本系统中 HF 气体的最小探测限值采用式(10)得到^[14],即:

$$DL = \frac{k\sigma}{m} \quad (10)$$

其中, m 为线性拟合校准曲线的斜率, m 为 $134.28 / \text{ppm}$; k 为常数,当系统的置信度为 99.8% 以上时, k 取 3; σ 为背景信号的标准偏差,计算得到系统的最小探测限为 0.85 ppm 。

表 2 HF 传感系统测量结果

Tab. 2 Measurement results of HF sensing system

Sample number	2f Amplitude/a. u.	Standard concentration/ppm	Test concentration /ppm	Absolute error	Relative error/%
1	552	4.1	4.02	-0.08	-1.95
2	1158	8.5	8.45	-0.05	-0.59
3	2508	18	18.316	0.316	1.76
4	4149	30	30.31	0.31	1.03
5	5541	41.5	40.67	-0.83	-2.0
6	7227	55	54.78	-0.22	-0.4
7	8905	65	65.03	0.03	0.046

6 结 论

采用 1278 nm 的 DFB 激光器结合 TDLAS 技术设计了用于 GIS 气室 HF 气体检测的传感系统。针对 HF 气体极性极强且易于被吸附的问题,分别对 SUS304、PTFE 及 PVDF 等 3 种不同材质的光程池进行 HF 气体吸附实验,对不同进样次数反馈的二次谐波幅值信号一阶指数函数拟合分析表明:不同材

质光程池存在吸附饱和和时间的差异,但不影响测量结果准确度,其中 PVDF 材质气体池吸附饱和后测试响应时间最短,性能最优。物质结构分析显示 SUS304 材料吸附中静电引力占主导,PVDF 及 PTFE 吸附中范德华力占主导,发达的微孔结构会促进吸附现象的发生。对采用 PVDF 气体池的传感系统进行校准实验及浓度反演结果一致性良好,相关系数

R^2 为 0.9985, 最大相对误差 2%, 最小探测限为 0.85 ppm。该结果为优化解决 HF 测量过程中材料吸附问题拓宽了分析视角, 也为 GIS 气室 HF 气体光学无损检测提供一种新颖方法, 为现场实际应用提供坚实的实验数据支撑, 下一步将在高压开关设备现场进行测试验证, 确保 HF 便携式测量系统现场测试的稳定性及准确性。

参考文献:

- [1] Shen Wan, Chang Jianhua, Zhao Yongyi, et al. Research on method of portable NDIR SF₆ gas detection[J]. Journal of Applied Optics, 2018, 39(4): 545–550. (in Chinese)
沈婉, 常建华, 赵勇毅, 等. 便携式非分光红外 SF₆ 气体检测方法研究[J]. 应用光学, 2018, 39(4): 545–550.
- [2] Chen Jun. Study on the gas insulated substation partial discharge diagnosis based on target decomposition gases and its application[D]. Wuhan: Wuhan University, 2014. (in Chinese)
陈俊. 基于气体分析的 SF₆ 电气设备潜伏性缺陷诊断技术研究及应用[D]. 武汉: 武汉大学, 2014.
- [3] Wu Junjie, Zhou Zhou, Qian Hui, et al. Analysis and treatment of GIS defect discovered by live detection of SF₆ decomposition products[J]. High Voltage Apparatus, 2019, 55(1): 243–247. (in Chinese)
吴俊杰, 周舟, 钱晖, 等. SF₆ 气体分解产物带电检测发现 GIS 设备缺陷及其分析与处理[J]. 高压电器, 2019, 55(1): 243–247.
- [4] Ji Shengchang, Zhong Lipeng, Liu Kai, et al. Research status and development of SF₆ decomposition components analysis under discharge and its application[J]. Proceedings of the Chinese Society for Electrical Engineering, 2015, 35(9): 2318–2332. (in Chinese)
汲胜昌, 钟理鹏, 刘凯, 等. SF₆ 放电分解组分分析及其应用的研究现状与发展[J]. 中国电机工程学报, 2015, 35(9): 2318–2332.
- [5] Li Zhenghui, Yao Shunchun, Lu Weiye, et al. Study on temperature correction method of CO₂ measurement by TDLAS[J]. Spectroscopy and Spectrum Analysis, 2018, 38(7): 2048–2053. (in Chinese)
李峥辉, 姚顺春, 卢伟业, 等. TDLAS 测量 CO₂ 的温度影响修正方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(7): 2048–2053.
- [6] Sun Dongyuan, Qiu Xuanbing, Li Chuanliang, et al. Research on ammonia temperature measurements based on two laser absorption spectroscopy lines[J]. Laser & Infrared, 2018, 48(5): 550–554. (in Chinese)
孙冬远, 邱选兵, 李传亮, 等. 基于激光双吸收谱线的氨气温度测量研究[J]. 激光与红外, 2018, 48(5): 550–554.
- [7] Zhang Zhirong, Dong Fengzhong, Wu Bian, et al. In-situ measurement of HF gas in industrial situation based on TDLAS technology[J]. Journal of Optoelectronics · Lasers, 2011, 22(11): 1691–1694. (in Chinese)
张志荣, 董凤忠, 吴边, 等. 基于 TDLAS 技术的工业环境中 HF 气体在线监测[J]. 光电子·激光, 2011, 22(11): 1691–1694.
- [8] Zhang Shiling, Yao Qiang, Li Xintian. On-line monitoring of HF gas in high voltage GIS based on flange optical fiber sensing technology[J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(2): 402–409. (in Chinese)
张施令, 姚强, 李新田. 基于法兰式光纤传感技术的高压组合电器 HF 气体在线检测[J]. 高电压技术, 2019, 45(2): 402–409.
- [9] Deluca A C, Pesce G, Rusciano G, et al. Detection of HCl and HF by TTFMS and WMS[J]. Spectrochimica Acta Part A, 2006, 63: 923–928.
- [10] Civiš, Zelinger Z, Nevrly V, et al. Near-infrared wafer-fused vertical-cavity surface-emitting lasers for HF detection[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2014, 147: 53–59.
- [11] Zhang Lifang, Wang Fei, Yu Libin, et al. The research for trace ammonia escape monitoring system based on tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(6): 1639–1642. (in Chinese)
张立芳, 王飞, 俞李斌, 等. 基于可调谐激光吸收光谱技术的脱硝过程中微量逃逸氨气检测实验研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(6): 1639–1642.
- [12] Dieter Lentz, Ansgar Bach, Jürgen Buschmann, et al. Crystal and Molecular Structures and Experimental Charge Density Determination of Fluorinated Ethenes[J]. Chemistry-A European Journal, 2004, 10: 5059–5066.
- [13] Lu Weiye, Zhu Xiaorui, Li Yuesheng, et al. Comparison of direct absorption and wavelength modulation methods for online measurement of CO₂ by TDLAS[J]. Infrared and Laser Engineering, 2018, 47(7): 0717002. (in Chinese)
卢伟业, 朱晓睿, 李越胜, 等. TDLAS 直接吸收法和波长调制法在线测量 CO₂ 的比较[J]. 红外与激光工程, 2018, 47(7): 0717002.
- [14] Jagadeeshwari M, Alan L, John T, et al. Wavelength modulation spectroscopy with a pulsed quantum cascade laser for the sensitive detection of acrylonitrile[J]. Applied Optics, 2011, 50(25): 112–118.