

文章编号:1001-5078(2025)01-0085-06

· 红外技术及应用 ·

1511 cm^{-1} 处 SO_2F_2 的光声光谱探测研究

齐汝宾¹, 丁金峰¹, 陈东升¹, 张一博¹, 张伊涛¹, 任林娇¹, 秦自瑞¹, 张培¹, 姜利英², 李新田³, 赫树开³

(1. 郑州轻工业大学 电气信息工程学院, 河南 郑州 450002; 2. 郑州轻工业大学 电子信息学院, 河南 郑州 450002;

3. 河南省日立信股份有限公司, 河南 郑州 450001)

摘要: 氟化硫酰(SO_2F_2)是 SF_6 早期分解产物的代表,对 SO_2F_2 的精准定量分析,可以有效预判电气设备的潜在故障,进而避免设备的损坏以维护电力系统的安全稳定运行,因此对 SO_2F_2 的快速、高灵敏度检测显得尤为重要。为此,研制了一种基于中红外波段的高灵敏度 SO_2F_2 气体光声传感系统,该检测系统结合小型共振式光声池与QCL激光器,首次在中心波长为1511 cm^{-1} 的肩峰吸收波段,实现了对 SO_2F_2 的高灵敏的光声探测。研究结果表明,该光声系统响应度为63.32 mV/ppm,当积分时间为13s,最低检出限可达1.7 ppb。

关键词: SO_2F_2 ; QCL激光器; 光声光谱; 小型光声池; 肩峰

中图分类号:O433; TM213 文献标识码:A DOI:10.3969/j.issn.1001-5078.2025.01.013

Research on photoacoustic spectroscopic detection of SO_2F_2 at 1511 cm^{-1}

QI Ru-bin¹, DING Jin-feng¹, CHEN Dong-sheng¹, ZHANG Yi-bo¹, ZHANG Yi-tao¹,
REN Lin-jiao¹, QIN Zi-rui¹, ZHANG Pei¹, JIANG Li-ying², LI Xin-tian³, HE Shu-kai³

(1. College of Electrical Information Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China;

2. School of Electronics and Information, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China;

3. HENAN RELATIONS CO., LTD, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Sulfuryl fluoride (SO_2F_2) is a representative early decomposition product of SF_6 , and accurate quantitative analysis of SO_2F_2 can effectively predict potential faults in electrical equipment, thereby preventing equipment damage and maintaining the safe and stable operation of the power system. Therefore, the rapid and highly sensitive detection of SO_2F_2 is of great importance. To this end, a highly sensitive SO_2F_2 gas photoacoustic sensor system for SO_2F_2 gas based on the mid-infrared wavelength band is developed, which combines a miniature resonant photoacoustic cell with a QCL laser, enabling high-sensitivity photoacoustic detection of SO_2F_2 for the first time in the side peak absorption band at a central wavelength of 1511 cm^{-1} . The results show that the photoacoustic system has a responsivity of 63.32 mV/ppm and a minimum detection limit of up to 1.7 ppb when the integration time is 13s.

Keywords: Sulfuryl fluoride (SO_2F_2); Quantum Cascade Laser (QCL); photoacoustic spectroscopy; miniature photoacoustic cell; side peak absorption band

基金项目: 河南省重点研发专项项目(No. 221111220200); 河南省重点研发与推广专项(科技攻关)项目(No. 222102210226); 2023年河南省重大科技专项项目(No. 231100220800)资助。

作者简介: 齐汝宾(1984-), 男, 工学博士, 讲师, 硕士生导师, 主要从事激光光谱测量技术及仪器、气体红外吸收光谱及检测技术等方向研究。E-mail: qirubin@zzuli.edu.cn

通讯作者: 姜利英(1981-), 女, 博士, 教授, 硕导, 兼职博导, 主要从事光、电、磁、气体传感器及检测技术方面的研究。E-mail: jiangliying@zzuli.edu.cn

收稿日期: 2024-04-07; 修订日期: 2024-05-22

1 引言

SF₆ 气体作为优良的绝缘和灭弧介质,被广泛应用于气体绝缘断路器、气体绝缘组合电器设备(GIS)、变压器、互感器、电力电缆等各种长期运行的电气设备中^[1]。然而在高压电弧或高能因子的作用下 SF₆ 气体会发生分解^[2],使得设备的绝缘性能下降,为电力设备的运行埋下安全隐患。在 SF₆ 的分解组分中,SO₂F₂ 气体是最先产生的稳定分解产物^[3],因此,通过对 SO₂F₂ 气体的快速、高灵敏度检测,可以有效预判 SF₆ 气体绝缘设备的潜在故障,提早采取措施避免设备损坏,进而维护电力系统的安全稳定运行^[4]。因此,研究能够快速、准确反映 SO₂F₂ 气体浓度变化的检测系统具有重要的现实意义。

以往对 SO₂F₂ 的检测研究主要聚焦于将其作为杀虫剂时,在环境中的扩散度和残留量进行测量,且主要在实验室内采用气相色谱法进行^[5],然而,气相色谱法在样品准备、灵敏度、便携性、操作复杂性以及维护成本等方面存在一定的局限性,无法满足现场快速、高灵敏度检测的需求。而光声光谱技术因具有成本低、测量速度快、抗干扰能力强、选择性好、灵敏度高和无背景检测等优点,是目前最具前景的痕量气体检测技术之一^[6-8],非常适合在复杂环境中准确、快速地检测出 SO₂F₂,满足现场气体检测的要求。而基于光声光谱技术对 SO₂F₂ 的检测尚处于起步阶段,如 2014 年, Tao Lin 等人基于宽带红外光源在中红外处对 SF₆ 分解的产物 SO₂F₂、SO₂、CF₄、CO₂ 等四种组分进行了光声检测,并通过测量相同的气体样品,对光声和气相色谱-质谱两种系统进行了比较,结果表明光声气体检测的相对偏差更小,且其中 SO₂F₂ 的测量达到了亚 ppm 级检出限^[7],2022 年, Yassine H 等人对与 SO₂F₂ 相似吸收特性的几种无毒的烯烃类物质进行了傅里叶红外光谱分析,其中一种丙烷类高分子化合物对 SO₂F₂ 有高度的灵敏性,因此该研究基于热辐射光源与非谐振光声池间接测量研究了 SO₂F₂,得到了 1.5 ppm 的检出限^[8]。

本文针对 SF₆ 分解产物特征组分 SO₂F₂ 的测量需求,不同于以上研究,首次在 1511 cm⁻¹ 的肩峰处利用 QCL 激光器结合电调制技术和小型共振式光

声池对 SO₂F₂ 进行快速、高灵敏度的探测研究,实现了 SO₂F₂ 的 ppb 级测量,为高压开关 SF₆ 绝缘气体的故障检测提供了新的技术手段。

2 原理

光声光谱技术是以吸收光谱为基础,将被测物质对特定波长光的吸收转换为声压的一种间接式测量技术^[9]。当特定波长的光能被密闭腔室内的待测气体吸收后,会使得气体温度升高并产生热膨胀,若对入射光强进行周期性调制时,会产生同频声波,通过微音器等设备拾取声压信号强度,即可实现对待测气体的浓度等信息的定性定量分析。

密闭腔室内气体的声压波动方程可表示为^[10]:

$$\nabla^2 p - c^{-2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = - \left[\frac{\gamma - 1}{c^2} \right] \frac{\partial H}{\partial t} \quad (1)$$

式中, p 表示气体声压; c 为气体声速; γ 为池内气体等压比热与等容比热的比值; H 为气体吸收光能产生的热功率密度。

其中,若激光光强为 I 且待测气体未出现光饱和时, H 的幅值可表示为:

$$H = \alpha I \quad (2)$$

在使用共振式光声池检测未知浓度气体时,气体光声信号与其浓度呈正比,光声信号关系式为:

$$S_{PA} = S_m P_{laser} C_{cell} \alpha c \quad (3)$$

式中, S_{PA} 表示光声信号值; S_m 表示麦克风灵敏度; P_{laser} 为激光功率; C_{cell} 为光声池的池常数; α 表示样品气体吸收系数; c 表示样品气体的体积浓度。

由式(3)可知,当麦克风灵敏度、激光功率、气体吸收系数都确定时,所检测的光声信号幅值只与气体浓度呈正相关,故可通过检测光声信号幅值得到待测气体的浓度,从而实现气体的定量测量。

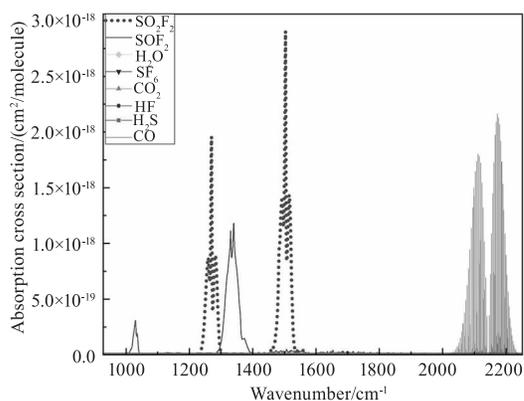
3 谱线选择与系统设计

3.1 谱线选择

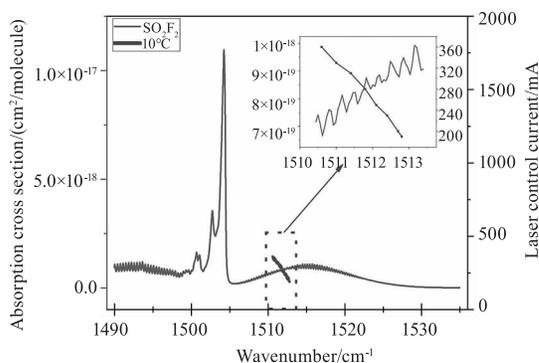
由前述理论分析可知,为获取较强的光声信号,应选择具有较高吸收强度的谱线以实现最佳的探测效果^[11],且应避免其他气体吸收谱线的混叠干扰。本文首先基于 HITRAN 数据库^[12],提取得到 SO₂F₂ 在(500 cm⁻¹ ~ 2500 cm⁻¹ 278.15K 1atm)条件下的吸收截面数据,如图 1(a)所示,可看出 SO₂F₂ 在 1505 cm⁻¹ 附近处有较强吸收峰且没有其他共存气

体如 SF_6 、 H_2O 等的干扰。

但由于受限于 QCL 激光技术,室温条件下激发波长正好处于 1505 cm^{-1} 处的激光器较难获得,因此,本文选择了一款中心波长为 1511 cm^{-1} 处的 QCL 激光器,其波长调谐范围如图 1(b) 中虚线方框内粗实线所示。从图中可看出,当激光器温度为 $10 \text{ }^\circ\text{C}$ 时其输出波长覆盖了 SO_2F_2 在 1505 cm^{-1} 主峰的右侧肩峰处的部分吸收谱带。又由于基于强度调制的光声光谱技术不需要对整个吸收峰进行扫描,在吸收较为平坦的 1511 cm^{-1} 肩峰处并不影响光声测量,且可避免由于光源输出波长的不稳定带来的测量误差,因此,本文所选目标波长在提高系统稳定性方面具有一定优势。



(a) SO_2F_2 、 H_2O 与 SF_6 等共存气体吸收截面



(b) 激光器调谐范围

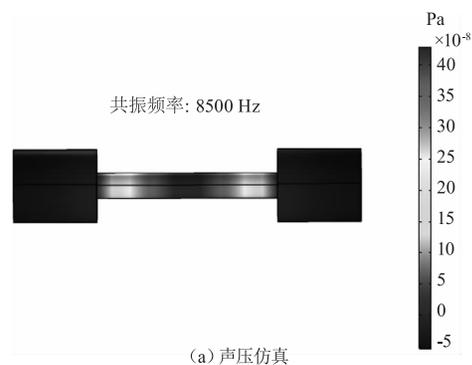
图 1 SO_2F_2 及共存气体吸收截面与激光器调谐范围

Fig. 1 Absorption cross sections of SO_2F_2 and coexisting gases and laser tuning range

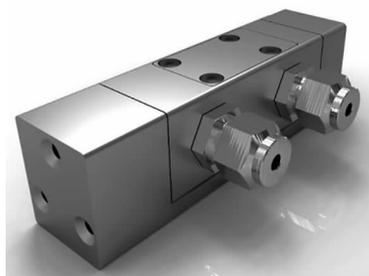
3.2 光声池设计

本实验系统设计了一种小型的圆柱型共振式光声池^[13],利用仿真软件建立了光声池的简化物理模型并进行特性分析。由于光声信号在光声池内的传播会有损耗,因此采用热粘性声学 and 有限

元的方法更加细化的分析光声池的特征频率,定义光声池腔内气体为氮气,常压,温度为 $20 \text{ }^\circ\text{C}$,声速为 343 m/s ,热源功率为 0.5 mW ,仿真结果如图 2(a) 所示,当特征频率为 8500 Hz 时能量相对集中在谐振腔中心位置,适合安装微音器,同时两侧声压基本为零,适合安装进出气口,可减小气流对光声信号的影响。在使用共振式光声池时,只有光声信号的频率与谐振腔的共振频率相互匹配才能够获得更大的光声信号输出,通过实验验证后,将激光器的调制频率设定为 8426 Hz 。图 2(b) 为设计的光声池实物外观展示。



(a) 声压仿真



(b) 实物外观

图 2 光声池仿真与设计

Fig. 2 Photoacoustic cell simulation and design

3.3 系统设计

本文搭建的光声实验系统主要由中红外激光器、激光驱动、共振式光声池、信号发生器、锁相放大器和上位机等组成,系统结构如图 3 所示。由中心波长为 1511 cm^{-1} 、功率为 63.5 mW 的 QCL 量子级联激光器作为光源,由信号发生器 (Fluke 284, Fluke) 输出正弦波控制的激光器电流源 (LDX-3232) 和温控源 (Alpes Lasers TC-3) 共同实现对激光器输出波长的调制。调制激光经准直器准直后入射到共振式光声池中,微小型光声池腔内容积为 0.8 mL ,光声池内表面进行抛光处理,两侧窗口采用石英玻璃片密封,可抑制由窗片吸收

入射光以及气体流动产生的噪声。为了获得信噪比更高的光声信号,高灵敏度柱形微音器安装在光声池中间且紧贴内壁的位置,其输出信号经锁相放大器(SR830)解调放大后输入到数据采集集中(NI的PCI-6251采集卡)得到光声幅值信号,通过对光声信号进行数据处理,可以计算出待测气体的浓度等信息。

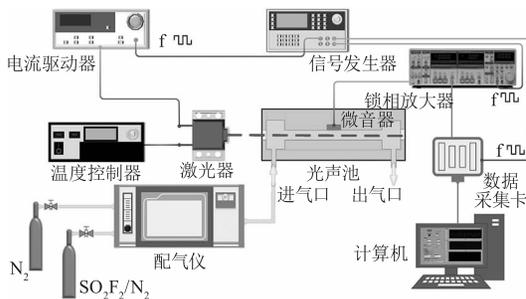


图3 光声系统结构图

Fig. 3 Photoacoustic system structure diagram

4 实验结果与分析

4.1 线性与响应度

由配气仪配比出浓度为 10、20、30、40、50 ppm 的 SO_2F_2 标准气体,分别进行光声测量,每次改变浓度前,都先用背景气体以 1000 sccm 的流速冲洗气路系统五分钟,以去除残留在光声池内的杂质气体。图 4 为光声信号幅值与 SO_2F_2 不同浓度的响应关系,图中,实心方块为实际测量所得 SO_2F_2 的不同浓度对应的光声信号幅值,实线为拟合所得直线,拟合的 R^2 值为 0.9999,这表明系统具有良好的线性,系统的响应度为 63.32 mV/ppm。

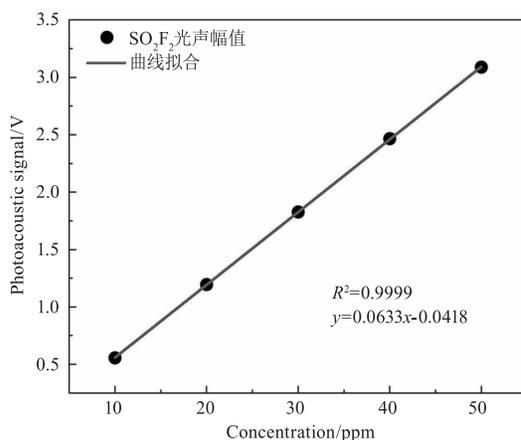


图4 SO_2F_2 浓度与光声信号幅值响应曲线

Fig. 4 Response curve of SO_2F_2 concentration and photoacoustic signal amplitude

4.2 检出限

为评估系统的最低检测能力,在光声池内持续充入高纯氮气,每隔一定时间记录背景噪声幅值,结果如图 5 所示,背景噪声均值为 7.4 mV,标准偏差 (1σ) 为 0.05 mV。将噪声均值代入反演公式中,获得 0.78 ppm 的检出限。然后,通过 Allan 方差^[14]对系统的检出限进一步分析,将持续采集的光声信号通过反演公式换算成 SO_2F_2 浓度参数并代入 Allan 方差分析,结果如图 6 所示。可以看出,当积分时间为 13 s 时,检测系统的最小检出限进一步提升至 1.7 ppb。以上结果表明,检测系统的最低检测能力较好,满足 SO_2F_2 的高灵敏检测。

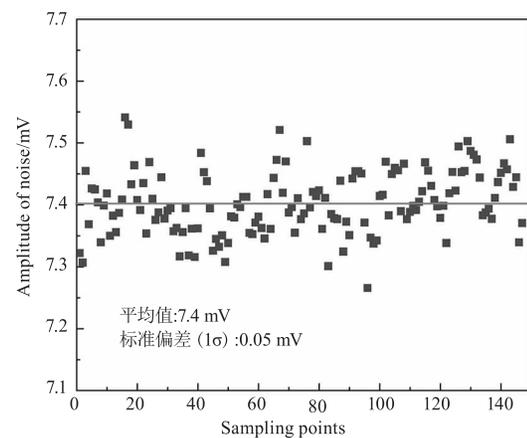


图5 系统背景噪声

Fig. 5 System background noise

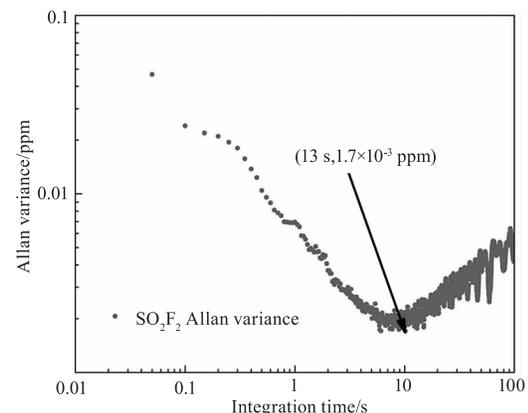


图6 SO_2F_2 Allan 方差分析

Fig. 6 SO_2F_2 Allan variance analysis

4.3 响应时间

对高压开关绝缘设备中可能出现的 SO_2F_2 进行测量,必须要具有快速性,因此,响应时间是测量系统的重要指标。本文以 1000 sccm 的流速持续向光声池内通入三种不同浓度(10,50,90 ppm)的 SO_2F_2

气体,记录测量数据以评估整个系统的响应时间。测量结果如图7所示,系统测量不同浓度 SO₂F₂ 气体的上升时间分别为 2.4 s、4.8 s、4.7 s,下降时间分别为 3.9 s、3.1 s、3.4 s,系统的平均响应时间为 3.7 s。因此,本光声检测系统具有较快的响应时间,可以满足实时检测的需要。

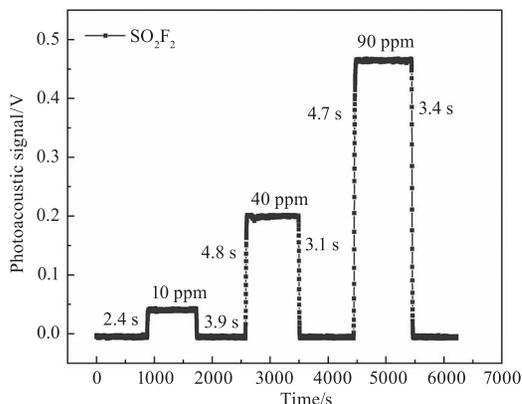


图7 系统响应时间

Fig. 7 System responding time

4.4 稳定性

为评估系统的稳定性,配置浓度为 50 ppm 的 SO₂F₂,通入光声检测系统,持续检测 2 h,每次测量间隔时间为 0.25 s,根据测量结果建立浓度统计直方图如图8所示。图8中良好的高斯拟合曲线表明系统噪声也是高斯分布。因此,可由拟合曲线的半高宽(HWHM)确定系统的在长期测量下的检测精度为 0.077 ppm。

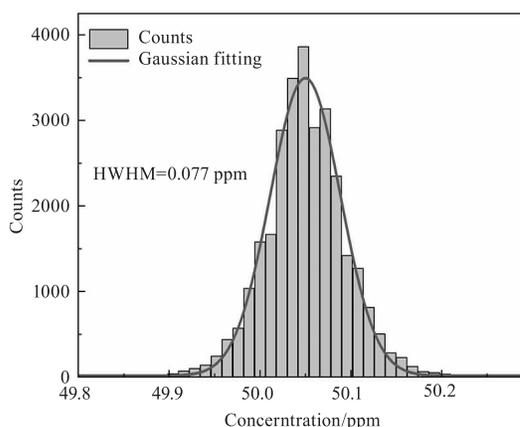


图8 稳定性测量

Fig. 8 Stability measurement

5 结论

本文设计了一种基于光声光谱技术的高灵敏 SO₂F₂ 气体检测装置,基于 QCL 激光器在 1511 cm⁻¹

的肩峰波段对其进行检测,结合小型光声池与相敏检波光强调制技术,实现了对 SO₂F₂ 的高灵敏度检测。结果显示,系统响应度为 63.32 mV/ppm,相关系数为 0.9999,系统具有很好的线性度,平均响应时间为 3.7 s,检测精度为 0.077 ppm,稳定性表现良好。本文设计的高灵敏度 SO₂F₂ 光声检测装置,可为高压开关 SF₆ 绝缘状态的评估提供重要技术手段。

参考文献:

- [1] Ambo N F, Zainuddin H, Kamarudin M S, et al. AC breakdown performance analysis of SF₆/N₂ and SF₆/CO₂ gas mixtures for ring main unit(RMU) switchgear application [C]//20th International Conference on Dielectric Liquids(ICDL), IEEE, 2019:1-4.
- [2] Luo J, Fang Y H, Zhao Y D, et al. Research on the detection of SF₆ decomposition products based on non-resonant photoacoustic spectroscopy [J]. Analytical Methods, 2015, 7(3):1200-1207.
- [3] Duzkaya H, Tezcan S S, Dincer M S, et al. Theoretical analysis of the synergism in the dielectric strength for SF₆ + Ar and SF₆ + CO₂ mixtures [C]//International Conference on Environment and Electrical Engineering and Industrial and Commercial Power Systems Europe (EEEIC/I&CPS Europe), IEEE, 2022:1-6.
- [4] Liang X, Fei Y, Xie Q, et al. Sulfuryl fluoride absorption from fumigation exhaust gas by biobased solvents: thermodynamic and quantum chemical analysis [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(112):5028-5029.
- [5] Li Jie, Yang Fang, Lu Shengyu. Determination of sulfuryl fluoride residue in various foods by headspace gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2023, 42(9):1195-1198. (in Chinese) 李捷, 杨方, 卢声宇. 顶空-气相色谱-质谱联用法测定多种食品中硫酰氟残留 [J]. 分析实验室, 2023, 42(9):1195-1198.
- [6] Jin Huawei, Hu Renzhi, Xie Pinhua, et al. Photo-acoustic technology applied to ppb level NO₂ detection by using low power blue diode laser [J]. Acta Physica Sinica, 2019, 68(7):070703. (in Chinese) 靳华伟, 胡仁志, 谢品华, 等. 适用于 ppb 量级 NO₂ 检测的低功率蓝光二极管光声技术研究 [J]. 物理学报, 2019, 68(7):070703.

- [7] Lin T, Zhang G, Qiu Z, et al. Photoacoustic detection of SF₆ decomposition by-products with broadband infrared source [C]//International Conference on Power System Technology. IEEE, 2014; 1541 – 1546.
- [8] Yassine H, Weber C, Brugger N, et al. Towards a miniaturized photoacoustic detector for the infrared spectroscopic analysis of SO₂F₂ and refrigerants [J]. Sensors, 2022, 23(1):180.
- [9] Wei Q, Li B, Zhao B, et al. EC-QCL based photoacoustic spectroscopy for detection of SF₆ decomposition components [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2022, 369:132351.
- [10] Yin X, Su Y, Xi T, et al. Research progress on photoacoustic SF₆ decomposition gas sensor in gas-insulated switchgear [J]. Journal of Applied Physics, 2022, 131(13):130701.
- [11] Yin X, Wu H, Dong L, et al. Ppb-level photoacoustic sensor system for saturation-free CO detection of SF₆ decomposition by use of a 10W fiber-amplified near-infrared diode laser [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 282:567 – 573.
- [12] HITRANonline [EB/OL]. [2023 – 06 – 15]. <https://hitran.org>.
- [13] Cheng Gang, Cao Yuan, Liu Kun, et al. Numerical calculation and optimization of photoacoustic cell for photoacoustic spectrometer [J]. Acta Physica Sinica, 2019, 68(7):074202. (in Chinese)
程刚, 曹渊, 刘锬, 等. 光声光谱检测装置中光声池的数值计算及优化 [J]. 物理学报, 2019, 68(7):074202.
- [14] Liu X, Wu H, Dong L. Methodology and applications of acousto-electric analogy in photoacoustic cell design for trace gas analysis [J]. Photoacoustics, 2023, 30:100475.