

引用格式: LI Chenxi, WANG Guangzhen, FU Dehui, et al. Research on Interference Characteristics of  $C_3$  Components to Photoacoustic Spectroscopy Detection of  $C_1$  and  $C_2$  Gases[J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50(11):1130001

李辰溪,王广真,付德慧,等.  $C_3$ 组分对  $C_1$ 和  $C_2$ 气体光声光谱检测的干扰特性研究[J].光子学报,2021,50(11):1130001

# $C_3$ 组分对 $C_1$ 和 $C_2$ 气体光声光谱检测的干扰特性研究

李辰溪<sup>1</sup>,王广真<sup>2</sup>,付德慧<sup>2</sup>,张广寅<sup>1</sup>,郭珉<sup>1</sup>,张博<sup>1</sup>,袁帅<sup>2</sup>,陈珂<sup>1</sup>

(1 大连理工大学 光电工程与仪器科学学院, 辽宁 大连 116024)

(2 中国电力科学研究院高电压研究所, 北京 100192)

**摘要:** 变压器发生过热或者放电故障时,绝缘油中除了溶解有  $C_1$ 、 $C_2$  等特征气体外,还存在少量  $C_3$  组分气体,会对其他特征气体的检测产生干扰。通过分析气体交叉干扰产生的原因和  $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$  组分气体的红外吸收图谱,确定了滤光片参数并研究了滤光片带宽内的气体吸收系数,理论计算了  $C_3H_8$  和  $C_3H_6$  组分对  $C_1$  和  $C_2$  气体测量的干扰系数。搭建了基于红外热辐射光源和非共振光声池的光声光谱多组分气体分析系统。实验结果表明,  $C_3H_8$  气体对  $CH_4$ 、 $C_2H_6$ 、 $C_2H_4$ 、 $C_2H_2$  四种气体的干扰系数分别为 3.78%、84%、1.5% 和 1.6%,  $C_3H_6$  气体对  $CH_4$ 、 $C_2H_6$ 、 $C_2H_4$ 、 $C_2H_2$  四种气体的干扰系数分别为 2%、32%、69.6% 和 2.6%。该研究对于评价和指导提升光声光谱变压器油中溶解气体分析装置的技术水平具有重要意义。

**关键词:** 变压器;油中溶解气体;光声光谱;多组分气体检测;交叉干扰

中图分类号: O433.4

文献标识码: A

doi:10.3788/gzxb20215011.1130001

## Research on Interference Characteristics of $C_3$ Components to Photoacoustic Spectroscopy Detection of $C_1$ and $C_2$ Gases

LI Chenxi<sup>1</sup>, WANG Guangzhen<sup>2</sup>, FU Dehui<sup>2</sup>, ZHANG Guangyin<sup>1</sup>, GUO Min<sup>1</sup>, ZHANG Bo<sup>1</sup>,  
YUAN Shuai<sup>2</sup>, CHEN Ke<sup>1</sup>

(1 School of Optoelectronic Engineering and Instrumentation Science, Dalian University of Technology, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024, China)

(2 High Voltage Research Institute China Electric Power Research Institute, Beijing 100192, China)

**Abstract:** When the transformer is overheated or has a discharge failure, characteristic gases such as  $C_1$  and  $C_2$  gases are dissolved in the insulating oil. There is also a small amount of  $C_3$  component gases that may interfere with the detection of other characteristic gases. By analyzing the causes of gas cross-interference and the infrared absorption spectra of  $C_1$ ,  $C_2$ , and  $C_3$  component gases, the gas absorption coefficients within the filter bandwidth were studied and the interference coefficients of  $C_3H_8$  and  $C_3H_6$  gases to  $C_1$  and  $C_2$  gases were theoretically calculated. According to the analysis results, the parameters of the optical filters were determined. A photoacoustic spectroscopy based multi-component gas analysis system using infrared thermal radiation source and non-resonant photoacoustic cell was built. The experimental results show that the interference coefficient of  $C_3H_8$  gas to  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$  is 3.78%, 84%, 1.5% and 1.6%,

**基金项目:** 国家自然科学基金(No.61905034), 国家电网公司总部科技项目(No.5200-201955050A-0-0-00), 大连市高层次人才创新支持计划(No.2019RQ010)

**第一作者:** 李辰溪(1998-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为光声光谱技术。Email: lichenxi@mail.dlut.edu.cn

**通讯作者:** 陈珂(1988-), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为光纤传感和激光光谱。Email: chenke@dlut.edu.cn

**收稿日期:** 2021-05-08; **录用日期:** 2021-08-27

<http://www.photon.ac.cn>

respectively. The interference coefficient of  $C_3H_6$  gas to  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$  is 2%, 32%, 69.6% and 2.6%, respectively. This research is of great significance for evaluating and guiding the improvement of the technical performance of photoacoustic equipment for dissolved gas analysis in transformer oil.

**Key words:** Transformer; Dissolved gas in oil; Photoacoustic spectroscopy; Multi-component gas detection; Cross interference

**OCIS Codes:**

**OCID Codes:** 300.1030; 300.6340; 300.6370; 300.6390

## 0 引言

电能是当今社会最重要的能源形式之一,电力系统中的核心设备之一是电力变压器,变压器的安全稳定和有效运行是电网正常工作的重要保障<sup>[1]</sup>。目前电力系统中最常用的是油浸式变压器,其中的绝缘介质是以液态的变压器油和纤维制品的绝缘纸为主的绝缘结构。在变压器长期运行的过程中,会出现油纸过热、火花和电弧放电或者受潮等故障。这些故障会导致绝缘材料中的高碳有机分子裂解,通过化学反应生成故障特征气体。常见的特征气体有  $CH_4$ 、 $C_2H_2$ 、 $C_2H_4$ 、 $C_2H_6$ 、 $H_2$ 、 $CO_2$  和  $CO$  等<sup>[2-3]</sup>。通过对这些变压器油中溶解气体的定量检测,就可以判断出变压器的故障类型和严重程度<sup>[2]</sup>。目前,对多组分变压器油中溶解气体的在线监测通常采用气相色谱法,但是其长期检测的重复性较差,并且载气和色谱柱的定期更换极大地增加了维护工作量<sup>[4-5]</sup>。而光声光谱法从根本上解决了气相色谱法的诸多问题,正逐步替代气相色谱仪广泛应用于变压器油中溶解气体分析中<sup>[6-8]</sup>。光声光谱气体检测技术通常采用的红外光源主要有激光器和红外热辐射光源。2008年,陈伟根等<sup>[9]</sup>利用分布式反馈(Distributed Feedback,DFB)激光器做光源,实现了变压器油中的  $CH_4$  气体检测,检测极限为  $50 \mu L/L$ 。2009年,云玉新等<sup>[10]</sup>设计了基于激光光源的  $C_2H_2$  光声光谱检测系统,对变压器油中的  $C_2H_2$  气体检测极限达  $1.4 \mu L/L$ 。2013年,MA Yufei 等<sup>[11]</sup>基于中红外量子级联激光器设计了石英增强光声光谱多组分气体检测系统,对  $CO$  和  $NO_2$  气体的检测极限为  $3.4 \times 10^{-4} \mu L/L$  和  $4 \times 10^{-3} \mu L/L$ 。虽然激光具有光谱线宽窄、功率高和可调谐的优点,可以有效减少气体分子吸收光谱重叠而造成的交叉干扰<sup>[12-13]</sup>。但是近红外激光器所在的近红外波段是  $CO$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$  和  $C_2H_2$  等气体的泛频吸收带,较低的气体吸收系数难以实现较高的灵敏度。中红外波段是这些气体的基频吸收带,气体吸收系数相比于近红外通常高出 3~5 个数量级,然而中红外激光器价格昂贵,无法在变压器油中溶解气体的多组分检测中得到广泛应用。目前,现场广泛应用的是基于红外热辐射光源的光声光谱气体分析仪。通过红外热辐射光源配合不同中心波长的滤光片,可以实现较低成本的多组分气体检测。2017年,查申龙等<sup>[14]</sup>设计了一套基于宽带光源的多组分气体探测系统,对  $CH_4$  和  $CO$  气体的检测灵敏度达到  $10^{-6}$  量级,且线性度良好。2018年,官振峰等<sup>[15]</sup>设计了基于红外热辐射光源的光声光谱多组分气体检测系统,对  $C_2H_2$ 、 $CH_4$ 、 $C_2H_6$ 、 $C_2H_4$ 、 $CO$  和  $CO_2$  气体的探测极限均达到亚  $10^{-6}$  量级。但是由于滤光片的带宽在 100 nm 量级,不同气体分子的吸收光谱重叠导致交叉干扰问题。因此,结合激光线宽窄,可调谐和红外热辐射光源易于多组分检测的优势,可以有效地对多组分气体实现高精度检测<sup>[16-17]</sup>。2020年,陈珂等<sup>[18]</sup>设计了一套双光源光声光谱多组分气体分析仪,利用近红外激光器作为波长调制光源,配合二次谐波检测技术检测  $CH_4$ 、 $C_2H_2$  气体,热辐射光源结合红外滤光片检测  $CO$ 、 $CO_2$ 、 $C_2H_4$  和  $C_2H_6$  气体的光声信号,6种气体检测极限均达到亚  $10^{-6}$  量级。

变压器油中溶解气体除了常见的几种故障特征气体外,还存在少量的  $C_3H_8$ 、 $C_3H_6$  气体。这些气体的生成是因为当变压器发生故障时,烃类的热稳定性随碳原子数不同而各异,高碳烷烃分子热稳定性较差。300℃热分解平衡状态下,全部烷烃就能分解成碳原子数  $C_4$  以下的烃类。同时烯烃和炔烃的热稳定性比烷烃好,当故障中以  $CH_4$  为主的烷烃气体含量最高,饱和烃析出量大于不饱和烃析出量,且变压器油中分解的乙烯、丙烯含量低于乙烷、丙烷时,变压器油将无法继续裂解成更小分子烃类气体和饱和烃,进而产生  $C_3H_8$ 、 $C_3H_6$  等碳原子数相对较多的次要故障气体<sup>[19-21]</sup>。正常情况下  $C_3H_8$ 、 $C_3H_6$  气体含量极少,但随着变压器老化,或当变压器发生严重故障时,例如火花放电,电弧放电等, $C_3H_8$ 、 $C_3H_6$  气体含量会急剧升高,一般  $C_3$  气体浓度范围为 0~100  $\mu L/L$ 。故障产生的  $H_2$ 、 $CO$  和  $CO_2$  等特征气体其主要官能团与烃类气体的官能团不同,因此吸收谱线和  $C_3H_6$ 、 $C_3H_8$  的气体吸收谱线交叠较少,产生的交叉干扰相对较弱。而  $C_3H_8$ 、 $C_3H_6$  与  $C_2H_2$ 、 $CH_4$ 、 $C_2H_6$ 、 $C_2H_4$  等烃类小分子气体因结构相近、吸收能量相近,导致吸收谱线重叠较多,造成光声光谱气体检测

的干扰较大,进而影响油中溶解气体分析(DGA)系统的检测性能。因此研究C<sub>3</sub>组分气体对变压器油中溶解气体光声光谱检测的影响具有重要意义。

本文对变压器油中C<sub>3</sub>组分对C<sub>1</sub>和C<sub>2</sub>气体光声光谱检测的干扰特性进行了深入研究。根据吸收光谱理论,分析了气体吸收谱线展宽机制及气体检测的干扰来源。通过分析数据库中C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>和C<sub>3</sub>的吸收光谱图,计算了C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>和C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>组分对C<sub>1</sub>和C<sub>2</sub>气体测量的干扰系数。利用搭建的红外光声光谱气体分析系统对C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>和C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>的干扰系数进行了测量。

## 1 基本原理

### 1.1 红外光声光谱气体检测技术

红外光声光谱气体检测技术是结合光声效应和朗伯-比尔定律,将气体吸收光的能量通过光声池转换成声波压力信号,再利用微音器实现对声音信号的检测,进而测定待测气体的浓度。对于非共振式光声光谱系统,声波在非共振光声池中激发。非共振光声池内部的声场呈均匀分布,通过光声池内部安装的声传感器来探测产生的光声信号,声传感器将检测到的光声信号转化为电信号,然后通过放大和解调等处理将微弱的光声信号提取出来<sup>[22]</sup>。微音器接收到的光声信号 $S_{PA}$ 可表示为

$$S_{PA} = s_m |A_0(\omega)| = s_m PFC\alpha(\nu) \quad (1)$$

式中, $s_m$ 为微音器灵敏度, $\omega$ 为光声频率, $A_0(\omega)$ 为光声信号在频率 $\omega$ 下的幅值, $P$ 为光功率, $F$ 为非共振光声池池常数, $C$ 为待测气体浓度, $\alpha(\nu)$ 为光谱气体吸收系数。根据式(1)可知,通过测量光声信号的幅度,可反演出气体的浓度。

### 1.2 红外吸收谱线的展宽机理分析

光声光谱气体检测技术中的关键部分是选取吸收谱线,合适的吸收谱线可以提高探测的灵敏度和气体选择性<sup>[23]</sup>。理想情况下,红外光谱吸收谱线通常用一条没有宽度的几何线表示,但实际情况下,气体的吸收谱线具有一定展宽<sup>[24]</sup>。一般情况下,气体谱线的加宽函数同时受到自然展宽、碰撞展宽和多普勒展宽的影响。在常温常压下,碰撞加宽起主要作用。碰撞加宽主要取决于气体分子间平均碰撞时间,属于均匀加宽,加宽函数近似用洛伦兹线型表示<sup>[25]</sup>。在红外光声光谱气体检测技术中,由碰撞展宽导致的不同气体分子吸收谱线相互交叠,是引起多种气体交叉敏感的重要原因。

## 2 C<sub>3</sub>气体对C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>气体干扰图谱分析

红外光声光谱气体检测技术是利用待测气体分子在红外波段的“指纹”吸收光谱特性实现浓度测量的,因此,需要明确待测气体的吸收谱线<sup>[26]</sup>。针对变压器油中溶解气体在线分析的实际情况,主要研究的故障特征气体有CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>和C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>,根据HITRAN2012数据库,绘制出这四种气体浓度为1 μL/L时的吸收谱线,如图1所示。

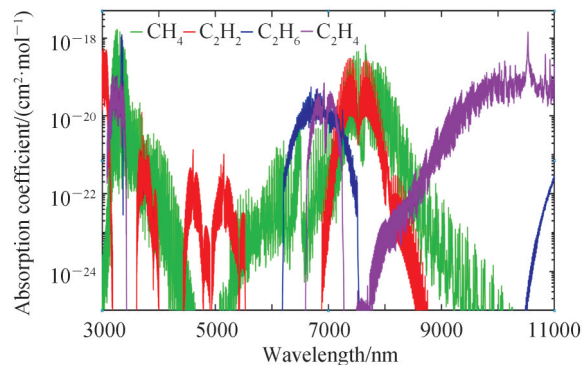


图1 C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>混合气体的红外吸收谱

Fig. 1 Absorption lines of C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> mixed composition in the infrared spectral region

由图可知4种气体的红外吸收光谱存在明显重叠。多组分气体间交叉干扰的主要原因是吸收谱线展宽导致的谱线重叠。为了实现对多组分气体的检测,可以利用红外热辐射光源,配合不同中心波长的红外滤光片,作为不同待测气体的激发光源。由于烃类小分子相似的碳氢键结构导致短波区光谱密集重叠。因此,滤光片的选择对于减小气体交叉干扰十分重要。本着在考虑提高信号强度的同时又能尽可能减小气体之间的交叉干扰的原则,选择的红外带通滤光片参数如表1。

表1 滤光片中心波长和带宽的选择

Gas	Center wavelength/nm	Bandwidth/nm
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3 050	100
CH <sub>4</sub>	3 220	60
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3 340	70
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	10 600	850

变压器油中溶解气体除CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>四种气体外,还存在部分C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>气体。图2(a)和(b)分别是C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>和C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>气体浓度为1 μL/L时的红外吸收谱图。由图2可知,C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>气体分子在红外光谱区具有丰富的吸收带,和C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>气体分子的吸收谱线不同,C<sub>3</sub>气体分子的吸收谱图呈包络状,吸收线几乎覆盖波长3 000~13 000 nm的整个区域。为了研究C<sub>3</sub>组分对C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>气体在对应滤光片的波段范围内的干扰情况,将C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>和被干扰气体的吸收谱线进行比对,结果如图3。图3(a)~(d)分别是C<sub>3</sub>气体在CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>对应的滤光片波段对其的干扰程度,气体浓度均为1 μL/L。考虑到谱线展宽,将某波长下吸收系数转换为波段内吸收系数的积分,*i*气体在*j*气体对应滤光片波段的红外吸收系数积分 $a_{ij}$ 表示为

$$a_{ij} = \int_{\lambda_2}^{\lambda_1} a(\lambda) d\lambda \quad (2)$$

式中, $\lambda_1$ 和 $\lambda_2$ 是带通滤光片的截止和起始波数。

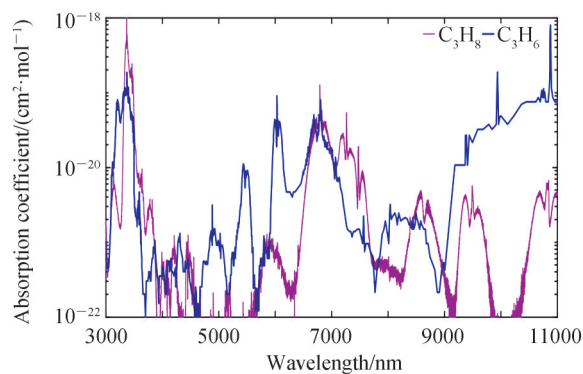
图2 C<sub>3</sub>分子红外吸收光谱图Fig. 2 Infrared absorption spectrum of C<sub>3</sub> molecular

图3(a)为C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>和CH<sub>4</sub>气体分子在波长范围3 190~3 250 nm内,C<sub>3</sub>气体和CH<sub>4</sub>气体的光谱交叠程度和积分吸收系数大小,该波段处于CH<sub>4</sub>气体分子的主要吸收带内。根据式(2)在该波段对吸收系数积分,浓度1 μL/L的CH<sub>4</sub>分子积分吸收系数为 $2.57 \times 10^{-18}$  cm/mol,谱线呈脉冲状,C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>分子吸收谱线均匀,积分吸收系数大小分别为 $1.34 \times 10^{-19}$  cm/mol和 $2.86 \times 10^{-18}$  cm/mol,C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>分子积分吸收系数远大于C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>分子的积分吸收系数。在对CH<sub>4</sub>气体检测中,C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>分子的积分吸收系数比CH<sub>4</sub>分子的积分吸收系数小一个数量级,干扰系数为5.2%,但是C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>分子的积分吸收系数大于CH<sub>4</sub>分子的积分吸收系数,因此C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>分子是引起的CH<sub>4</sub>气体检测误差的主要因素。

图3(b)为C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>和C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>气体分子在波长范围3 305~3 375 nm内,C<sub>3</sub>气体和C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>气体的光谱交叠程度和积分吸收系数大小,该波段处于C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>气体分子的主要吸收带内,积分吸收系数为 $3.2 \times 10^{-18}$  cm/mol。在该波段,C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>分子具有明显吸收,积分吸收系数为 $1.9 \times 10^{-17}$  cm/mol,明显大于C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>分子积分吸收系数,C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>

积分吸收系数为  $4.9 \times 10^{-18}$  cm/mol, 同样具有较高水平。因此在 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 气体的检测过程中 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 分子都会引入较大误差, 且需着重考虑 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 分子的影响。

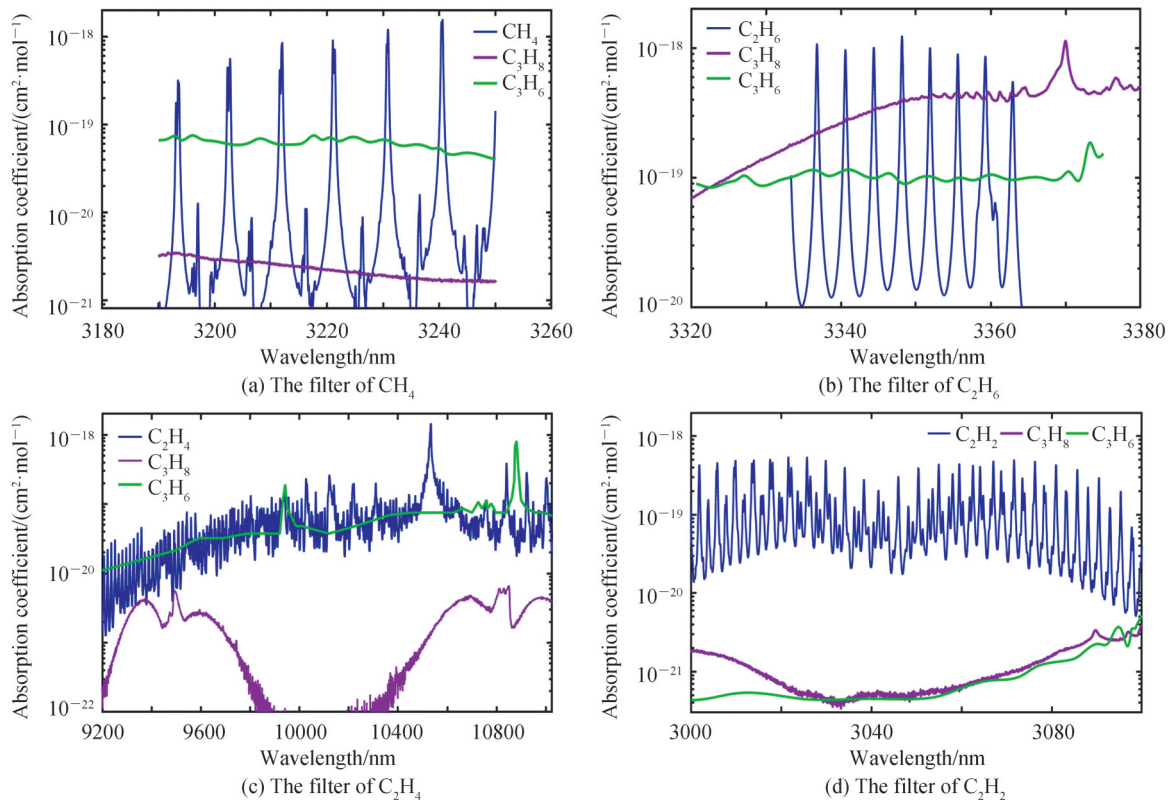


图3 选取滤光片波段内混合气体分子红外吸收光谱图

Fig. 3 The infrared absorption spectrum of mixed gas molecules in the filter band was selected

图3(c)为 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 气体分子在波长范围 9 175~11 025 nm 内, C<sub>3</sub> 气体和 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 气体的光谱交叠程度和积分吸收系数大小, 该波段处于 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 气体分子的主要吸收带内, 积分吸收系数为  $1.1 \times 10^{-17}$  cm/mol。在该波段, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 分子吸收非常微弱, 积分吸收系数为  $3.05 \times 10^{-19}$  cm/mol, 远远小于 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 分子积分吸收系数, 干扰系数为 2.8%。C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 分子积分吸收系数相对较大, 为  $9.65 \times 10^{-18}$  cm/mol, 干扰系数为 88%, 且和 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 分子在图谱上有明显重叠。因此在 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 气体的检测过程中, 应着重考虑 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 气体的干扰。

图3(d)为 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气体分子在波长范围 3 000~3 100 nm 内, C<sub>3</sub> 气体和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气体的光谱交叠程度和积分吸收系数大小, 该波段处于 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气体分子的主要吸收带内, 积分吸收系数为  $9.84 \times 10^{-18}$  cm/mol。在该波段, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 分子吸收都非常微弱, 积分吸收系数分别为  $1.25 \times 10^{-19}$  cm/mol 和  $9.77 \times 10^{-20}$  cm/mol, 远远小于 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 分子积分吸收系数, 干扰系数分别为 1.3% 和 1%。因此在 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气体的检测过程中, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 和 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 气体的干扰较小。

### 3 C<sub>3</sub> 气体干扰特性实验结果与分析

#### 3.1 系统设计

红外光声光谱多组分气体分析系统的结构示意图如图4。光声信号的激发光源为红外热辐射光源 (Hawkeye, IR-Si272), 将斩波器以 15 Hz 的频率进行调制, 此时激发的光声信号频率也为 15 Hz, 根据光声光谱特性, 频率越低, 光声信号越大, 同时该频率远离 50 Hz, 可有效避免工频干扰。利用步进电机控制滤光片的转盘, 可以切换不同中心波长和带宽的滤光片, 使宽谱光依次经过 CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 四种气体所对应的滤光片, 转换为特定波段的激发光, 入射到光声池中, 实现对多组分气体的检测。光声池选取非共振式光声池, 非共振式光声池由于体积小、采气量小, 易于红外热辐射光源匹配的优势, 适合变压器油中溶解气分析中脱气量少的情况。该光声池为黄铜材质, 内径为 10 mm, 长度为 30 mm, 气室总体积为 2.4 mL, 光声

池上装有电磁阀,用来控制进气口和出气口的闭合进而控制气体进出光声池。利用温控器对整个实验系统工作温度进行控制,实验温度稳定在 $40^{\circ}\text{C}$ 。气体进入光声池后被特定波长的光激发,通过光声效应产生声信号,声压信号经微音器(Brüel & Kjær, Type 4189)转换成电信号。利用自主设计的信号处理单元对微音器提取的电信号进行前置放大和低频滤波处理,再由自主设计的FPGA数字锁相放大器提取斩波器的同频信号,进一步抑制系统的低频噪声,实现对光声信号信噪比的进一步提高,最后由计算机中的LabVIEW软件对光声信号进行处理,计算得到各组分气体的浓度。

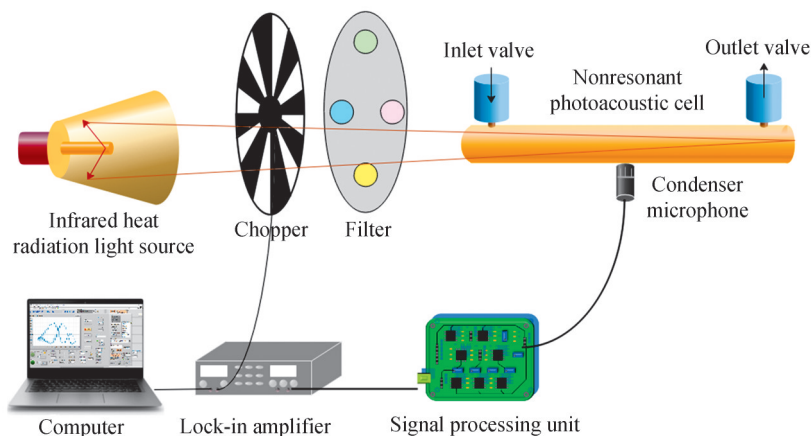


图4 红外光声光谱多组分气体分析系统结构示意图

Fig. 4 Schematic structure of the infrared multi-component photoacoustic spectroscopy gas analyzer

为了研究 $\text{C}_3$ 气体对 $\text{C}_1$ 、 $\text{C}_2$ 气体的干扰系数,搭建一套气体干扰测试系统。首先,利用纯 $\text{N}_2$ 气体和多种不同浓度的 $\text{C}_1$ 、 $\text{C}_2$ 标准气体(大连大特气体有限公司)对光声光谱仪进行标定,记录每种气体通过对应滤光片后的信号值。 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 四种气体信号响应与浓度线性度良好,响应度分别为 $17.83 \mu\text{V}/(\mu\text{L}/\text{L})$ ,  $39.78 \mu\text{V}/(\mu\text{L}/\text{L})$ ,  $7.508 \mu\text{V}/(\mu\text{L}/\text{L})$ ,  $43.01 \mu\text{V}/(\mu\text{L}/\text{L})$ 。对系统噪声进行测试,计算每种气体检测极限分别为 $0.6 \mu\text{L}/\text{L}$ ,  $0.3 \mu\text{L}/\text{L}$ ,  $1.4 \mu\text{L}/\text{L}$ ,  $0.3 \mu\text{L}/\text{L}$ 。然后,利用质量流量控制器(七星华创,CS200)将浓度为 $1000 \mu\text{L}/\text{L}$ 的丙烷/氮气标准气(大连大特气体有限公司)与浓度99.999%的高纯氮气以特定比例混合,分别得到浓度 $200 \mu\text{L}/\text{L}$ 、 $400 \mu\text{L}/\text{L}$ 、 $600 \mu\text{L}/\text{L}$ 、 $800 \mu\text{L}/\text{L}$ 和 $1000 \mu\text{L}/\text{L}$ 的丙烷/氮气标准气体。将不同浓度的丙烷/氮气标准气体依次通入光声系统进行测量,记录不同浓度丙烷气体背景下 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 四种气体对应的滤光片的检测值,并对检测值进行线性拟合,分析丙烷气体对 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 四种气体的干扰情况;最后将丙烷气体换成丙烯气体,重复上述操作,同理分析得到丙烯气体对 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 四种气体的干扰情况。

### 3.2 $\text{C}_3\text{H}_8$ 气体对 $\text{C}_1$ 和 $\text{C}_2$ 气体检测的干扰

分别向光声池中通入浓度为 $200 \mu\text{L}/\text{L}$ 、 $400 \mu\text{L}/\text{L}$ 、 $600 \mu\text{L}/\text{L}$ 、 $800 \mu\text{L}/\text{L}$ 和 $1000 \mu\text{L}/\text{L}$ 的丙烷/氮气标准气,调节滤光片转盘,测量其他气体受到丙烷气体干扰的光声信号值并进行线性拟合,结果如图5。图5(a)~(d)分别是 $\text{C}_3\text{H}_8$ 气体对 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 和 $\text{C}_2\text{H}_2$ 气体的干扰系数,由图可以看出, $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 和 $\text{C}_2\text{H}_2$ 气体受 $\text{C}_3\text{H}_8$ 气体干扰具有良好的线性度,其中 $\text{C}_3\text{H}_8$ 气体对 $\text{C}_2\text{H}_6$ 气体具有明显的干扰,其次是 $\text{CH}_4$ 气体,对于 $\text{C}_2\text{H}_4$ 和 $\text{C}_2\text{H}_2$ 气体干扰较小。表2是不同浓度 $\text{C}_3\text{H}_8$ 气体下检测到的 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 气体浓度和占 $\text{C}_3\text{H}_8$ 气体浓度比例。计算可知,对于 $\text{C}_2\text{H}_6$ 气体, $\text{C}_3\text{H}_8$ 气体对其干扰系数为84%,结合红外吸收谱图和计算的波段内红外吸收系数, $\text{C}_3\text{H}_8$ 气体在 $\text{C}_2\text{H}_6$ 气体对应的滤光片波段有显著吸收,波段内积分吸收系数大于 $\text{C}_2\text{H}_6$ 气体积分吸收系数,具有明显的干扰。对于 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 和 $\text{C}_2\text{H}_2$ 气体, $\text{C}_3\text{H}_8$ 气体对其干扰系数分别是3.78%、1.5%和1.6%,和理论计算值5.2%、2.8%和1.3%基本一致。结合红外吸收谱图和计算的波段内红外吸收系数, $\text{C}_3\text{H}_8$ 气体在这些波段几乎没有吸收,因此对 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 气体的检测几乎没有干扰。

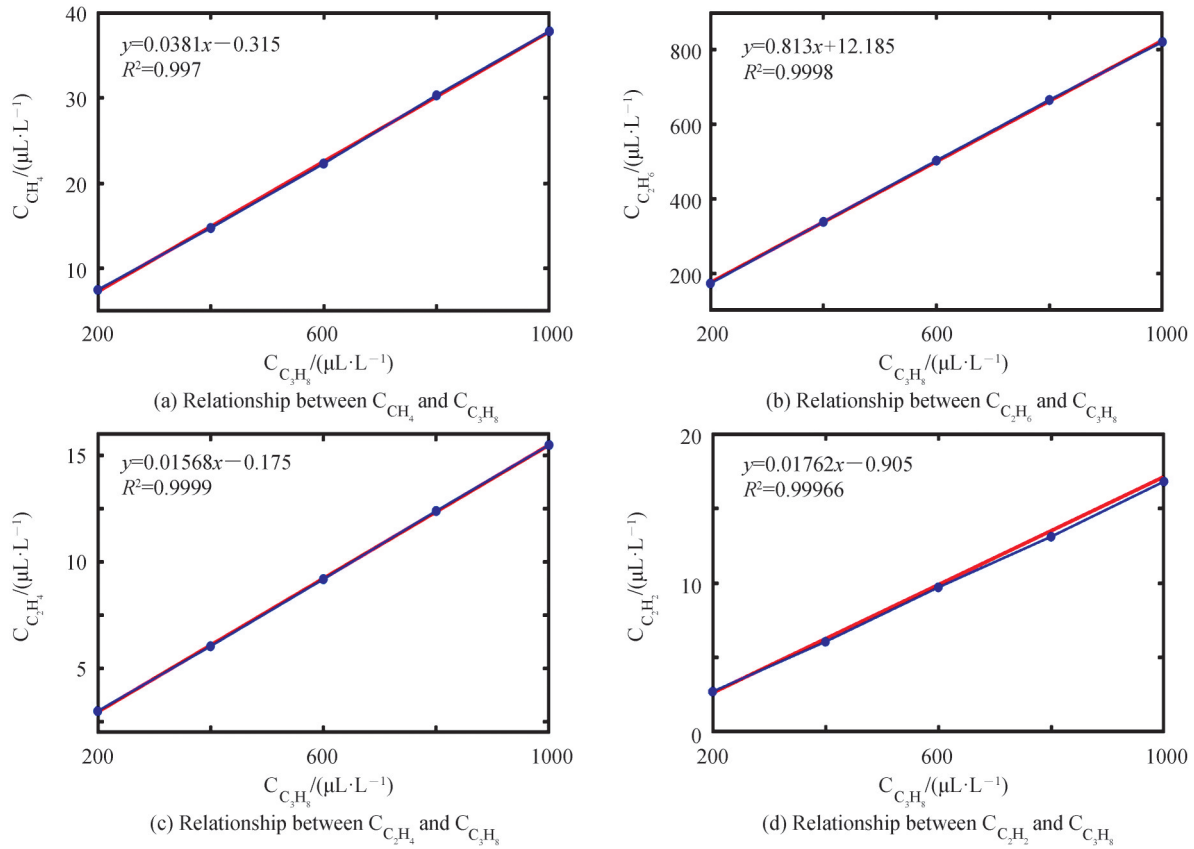


图5 不同浓度C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>气体下C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>气体浓度检测结果

Fig. 5 C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> gas concentration detection results under different concentrations of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> gas

表2 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>气体对C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>气体检测的干扰  
Table 2 The influence of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> gas on the detection of C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> gas

Gas	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Detection gas concentration value / (μL·L <sup>-1</sup> )	200	7.5	172.4	3	2.7
	400	14.75	337.9	6.05	6.05
	600	22.3	502.5	9.2	9.7
	800	30.3	665.45	12.4	13.1
	1 000	37.8	821.6	15.5	16.8
Ratio		0.037 8	0.84	0.015	0.016

### 3.3 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>气体对C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>气体检测的干扰

用同样的方法来研究C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>气体对C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>气体的干扰,分别向光声池中通入浓度为200 μL/L、400 μL/L、600 μL/L、800 μL/L和1 000 μL/L的丙烯/氮气标准气,调节滤光片转盘,测量其他气体受到丙烯气体干扰的光声信号值并进行线性拟合,结果如图6。图6(a)~(d)分别是C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>气体对CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>气体的干扰系数,由图可以看出,CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>气体受C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>气体干扰程度普遍比C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>气体干扰大,也具有好的线性度,其中C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>气体对C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>气体的干扰最明显,其次是对C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>气体有较大干扰,对CH<sub>4</sub>气体和C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>气体干扰较小。表3是不同浓度C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>气体下检测到的CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>气体浓度和占C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>气体浓度比例。计算可知,对于C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>气体,C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>气体对其干扰约占69.6%,和理论计算值88%基本一致,具有显著的干扰。结合红外吸收谱图和计算的波段内红外吸收系数,C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>气体在C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>对应的滤波片波段有主要吸收带,虽然波段内吸收没有C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>显著,但主要吸收峰的影响也造成了明显的干扰。对于C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>气体,C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>气体对其干扰系数约32%,结合红外吸收谱图和计算的波段内红外吸收系数,虽然C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>气体在该波段范围内积分吸收系数略大于C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>气体积分吸收系数,但是由于C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>气体在该波段部分波长处具有大量显著吸收峰,而

$C_3H_6$ 气体在该波段虽然积分吸收系数大,但是整个波段吸收系数均匀,没有明显吸收峰,因此有效地减少了 $C_3H_6$ 气体对 $C_2H_6$ 气体的干扰。对于 $CH_4$ 气体, $C_3H_6$ 气体对其干扰系数为2%,虽然 $C_3H_6$ 气体在该波段范围内积分吸收系数略大于 $CH_4$ 气体积分吸收系数,但是由于 $CH_4$ 气体在该波段部分波长处具有大量显著吸收峰,而 $C_3H_6$ 气体在该波段虽然积分吸收系数大,但是整个波段吸收系数均匀,没有明显吸收峰。同时,由于滤波片特性,并不是带宽范围内的标准矩形窗,在截止带宽以外波段的光仍能透过, $CH_4$ 气体在3 000~3 500 nm范围内都有密集的强吸收带,可以有效减小 $C_3H_6$ 气体对 $CH_4$ 气体的干扰。综合以上两方面原因, $C_3H_6$ 气体在该波段附近对 $CH_4$ 气体的检测干扰较小。对于 $C_2H_2$ 气体, $C_3H_6$ 气体对其干扰系数为2.6%,和理论计算值1%接近。结合红外吸收谱图和计算的波段内红外吸收系数, $C_3H_6$ 气体在该波段吸收较弱,对 $C_2H_2$ 气体的检测干扰较小。

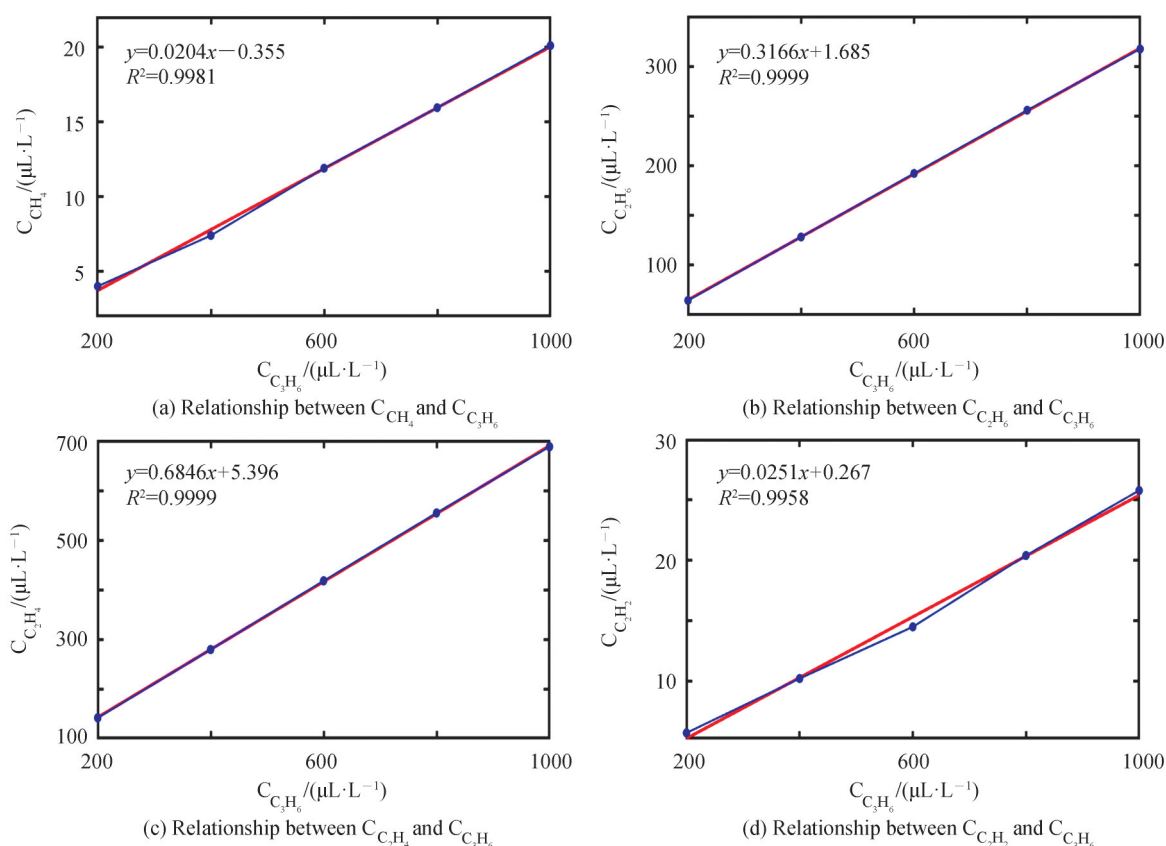


图6 不同浓度 $C_3H_6$ 气体下 $C_1$ 和 $C_2$ 气体浓度检测结果

Fig. 6  $C_1$ ,  $C_2$  gas concentration detection results under different concentrations of  $C_3H_6$  gas

表3  $C_3H_6$ 气体对 $C_1$ 和 $C_2$ 气体检测的干扰

Table 3 The influence of  $C_3H_6$  gas on the detection of  $C_1$  and  $C_2$  gas

Gas	$C_3H_6$	$CH_4$	$C_2H_6$	$C_2H_4$	$C_2H_2$
Detection gas concentration value / ( $\mu L \cdot L^{-1}$ )	200	4	64.5	141.3	5.75
	400	7.4	128.35	279.05	10.25
	600	11.9	192.25	417.65	14.52
	800	15.95	255.8	554.55	20.42
	1 000	20.1	317.4	688.11	25.8
Ratio		0.02	0.32	0.696	0.026

## 4 结论

本文针对变压器油中溶解气检测中存在的 $C_3$ 组分气体对 $C_1$ 、 $C_2$ 气体干扰的问题,研究了 $C_3H_8$ 、 $C_3H_6$ 气体分子对 $CH_4$ 、 $C_2H_6$ 、 $C_2H_4$ 、 $C_2H_2$ 四种气体的干扰特性。基于红外光声光谱气体检测技术的理论基础,设计了以



红外热辐射光源配合带通滤光片和非共振光声池为核心器件的多组分红外光声光谱气体分析系统。通过分析红外吸收谱线的展宽机理,研究特征气体的红外吸收谱线,得到C<sub>3</sub>组分气体对C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>气体干扰的主要原因,并确定带通滤光片的中心波长和带宽。通过实验研究C<sub>3</sub>组分气体对C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>气体的干扰系数,搭建测试系统,对C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>和C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>气体的干扰系数进行了逐一研究。实验结果表明,由于吸收谱线交叠的原因和C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>气体对CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>四种气体都有一定程度干扰,并且干扰系数具有良好的线性度。其中C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>气体针对C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>气体干扰系数最大,高达84%,对CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>气体干扰系数较小,分别为3.78%、1.5%和1.6%。C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>气体针对C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>气体干扰系数最大,干扰系数为69.6%,其次是C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>气体,干扰系数为32%,对CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>气体干扰较小,分别为2%和2.6%。本文在理论分析的基础上通过实验确定了C<sub>3</sub>组分气体对CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>四种气体光声光谱检测的干扰系数,对评价和指导提升变压器DGA在线监测装置的技术性能具有重要的意义。

### 参考文献

- [1] BUSTAMANTE S, MANANA M, ARROYO A, et al. Dissolved gas analysis equipment for online monitoring of transformer oil: a review[J]. *Sensors*, 2019, 19(19): 4057-4077.
- [2] DUVAL M. Dissolved gas analysis: it can save your transformer[J]. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 1989, 5(6): 22-27.
- [3] GB/T 17623-2017, 绝缘油中溶解气体组分含量的气相色谱测定法[S]. 北京:中国标准出版社,2017.
- [4] FAN J, LIU Z, MENG A, et al. Characteristics of tin oxide chromatographic detector for dissolved gases analysis of transformer oil[J]. *IEEE Access*, 2019, 7: 94012-94020.
- [5] KAMPBELL D H, VANDEGRIFT S A. Analysis of dissolved methane, ethane, and ethylene in ground water by a standard gas chromatographic technique[J]. *Journal of Chromatographic Science*, 1998, 36(5): 253-256.
- [6] MAO X, ZHOU X, ZHAI L, et al. Dissolved gas-in-oil analysis in transformers based on near-infrared photoacoustic spectroscopy[J]. *International Journal of Thermophysics*, 2015, 36(5-6): 940-946.
- [7] MAO Z, WEN J. Detection of dissolved gas in oil - insulated electrical apparatus by photoacoustic spectroscopy[J]. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 2015, 31(4): 7-14.
- [8] MA Fengxiang, TIAN Yu, CHEN Ke, et al. Technique for detection of dissolved gas in oil based on miniature photoacoustic sensor[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(7): 207-213.  
马凤翔, 田宇, 陈珂, 等. 基于微型光声传感器的油中溶解气体检测技术[J]. *光学学报*, 2020, 40(7): 207-213.
- [9] YUN Yuxin, CHEN Weigen, SUN Caixin, et al. Photoacoustic Detection of methane dissolved in transformer oil [J]. *Chinese Journal of Electrical Engineering*, 2008, (34): 40-46.  
云玉新, 陈伟根, 孙才新, 等. 变压器油中甲烷气体的光声光谱检测方法[J]. *中国电机工程学报*, 2008, (34): 40-46.
- [10] YUN Yuxin, ZHAO Xiaoxiao, CHEN Weigen, et al. Acetylene detection by laser resonant photoacoustic spectrometry [J]. *High Voltage Engineering*, 2009, 35(9): 2156-2162.  
云玉新, 赵笑笑, 陈伟根, 等. 采用激光共振光声光谱技术检测乙炔气体[J]. *高电压技术*, 2009, 35(9): 2156-2162.
- [11] MA Y, LEWICKI R, RAZEGHI M, et al. QEPAS based ppb-level detection of CO and N<sub>2</sub>O using a high power CW DFB-QCL[J]. *Optics Express*, 2013, 21(1): 1008-1019.
- [12] CHEN K, GUO M, LIU S, et al. Fiber-optic photoacoustic sensor for remote monitoring of gas micro-leakage [J]. *Optics Express*, 2019, 27(4): 4648-4659.
- [13] CHEN Ke, YUAN Shuai, GONG Zhenfeng, et al. High sensitive detection for SF<sub>6</sub> decomposition component of H<sub>2</sub>S based on laser photoacoustic spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(9): 138-144.  
陈珂, 袁帅, 宫振峰, 等. 基于激光光声光谱超高灵敏度检测SF<sub>6</sub>分解组分H<sub>2</sub>S[J]. *中国激光*, 2018, 45(9): 138-144.
- [14] CHA Shenlong, LIU Kun, TAN Tu, et al. Application of photoacoustic spectroscopy in multi-component gas concentration detection[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2017, 46(6): 14-19.  
查申龙, 刘锟, 谈图, 等. 光声光谱技术在多组分气体浓度探测中的应用[J]. *光子学报*, 2017, 46(6): 14-19.
- [15] GONG Z, CHEN K, YANG Y, et al. Photoacoustic spectroscopy based multi-gas detection using high-sensitivity fiber-optic low-frequency acoustic sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018(260): 357-363.
- [16] CHEN, K, LIU, S, ZHANG B, et al. Highly sensitive photoacoustic multi-gas analyzer combined with mid-infrared broadband source and near-infrared laser[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2020, 124: 105844-101851.
- [17] CHEN K, ZHANG B, GUO M, et al. Photoacoustic trace gas detection of ethylene in high-concentration methane background based on dual light sources and fiber-optic microphone[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 310: 127825-127831.
- [18] CHEN K, ZHANG B, GUO M, et al. All-optical photoacoustic multigas analyzer using digital fiber-optic acoustic detector[J]. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 2020, 69(10): 8486-8493.

- [19] WANG Xuelei, LI Qingmin, ZHANG Ying, et al. Simulation of reactive molecular dynamics of transformer oil pyrolysis at high temperature and the influence mechanism of acid in oil[J]. High Voltage Engineering, , 2017, 43(1): 247-255.  
王学磊, 李庆民, 张颖, 等. 变压器油高温裂解及油中酸影响机理的反应分子动力学模拟[J]. 高电压技术, 2017, 43(1): 247-255.
- [20] WANG Y, WEI Y, LIU T, et al. TDLAS detection of propane/butane gas mixture by using reference gas absorption cells and partial least square approach[J]. IEEE Sensors Journal, 2018, 18(20): 8587-8596.
- [21] GB/T 7252-2001, 变压器油中溶解气体分析和判断导则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.
- [22] TOMBERG T, VAINIO M, HIETA T, et al. Sub-parts-per-trillion level sensitivity in trace gas detection by cantilever-enhanced photo-acoustic spectroscopy[J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 1-7.
- [23] HUANG S, HUANG Y, CHUI H. Trace methane sensor using mid-infrared light emitting diode in hollow-core fiber[J]. Sensors & Actuators B: Chemical, 2019, 282: 599-602.
- [24] BENDANA F A, LEE D D, WEI C, et al. Line mixing and broadening in the  $\nu(1\rightarrow 3)$  first overtone bandhead of carbon monoxide at high temperatures and high pressures[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2019, 239: 106636-106647.
- [25] KREUZER L B. Ultralow gas concentration infrared absorption spectroscopy [J]. Journal of Applied Physics, 1971, 42(7): 2934-2943.
- [26] LI S, SUN L. Measurement of broadband absorbers in the near-infrared region based on wavelength modulation united absorption spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2021, 247: 119127-119132.