

引用格式: YUAN Shuai, WANG Guangzhen, FU Dehui, et al. Cross Interference Characteristics of Photoacoustic Spectroscopy Multi-gas Analyzer[J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50(4):0430002

袁帅,王广真,付德慧,等. 光声光谱多组分气体分析仪的交叉干扰特性研究[J]. 光子学报, 2021, 50(4):0430002

# 光声光谱多组分气体分析仪的交叉干扰特性研究

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

(1 中国电力科学研究院 高压研究所, 北京 100192)

(2 大连理工大学 光电工程与仪器科学学院, 辽宁 大连 116024)

**摘要:**设计了一套基于红外热辐射光源的光声光谱多组分气体分析仪。通过分析多组分气体间交叉干扰的主要因素以及特征气体的红外吸收谱线,确定了中红外带通滤光片的参数。利用标准气体对设计的光声光谱仪进行标定,研究了待测气体之间交叉干扰的定量关系,并利用湿度发生器对装置受到水气干扰情况进行分析。实验结果表明,C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>对CH<sub>4</sub>、CH<sub>4</sub>对C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>的干扰水平分别达到10.49  $\mu\text{V}/(\mu\text{L}/\text{L})$ 、18.66  $\mu\text{V}/(\mu\text{L}/\text{L})$ ,其他烃类气体间的干扰可以忽略。CO<sub>2</sub>对CO、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>和C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>干扰响应度分别为1.615  $\mu\text{V}/(\mu\text{L}/\text{L})$ 、0.055  $\mu\text{V}/(\mu\text{L}/\text{L})$ 、0.130  $\mu\text{V}/(\mu\text{L}/\text{L})$ 以及0.016  $\mu\text{V}/(\mu\text{L}/\text{L})$ 。此外,水气对C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、CO和CO<sub>2</sub>都会产生一定的干扰,干扰的响应度分别为0.591  $\mu\text{V}/(\mu\text{L}/\text{L})$ 、0.421  $\mu\text{V}/(\mu\text{L}/\text{L})$ 、0.071  $\mu\text{V}/(\mu\text{L}/\text{L})$ 、0.007  $\mu\text{V}/(\mu\text{L}/\text{L})$ 、0.051  $\mu\text{V}/(\mu\text{L}/\text{L})$ 和0.055  $\mu\text{V}/(\mu\text{L}/\text{L})$ 。实验结果表明C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>对CH<sub>4</sub>、CH<sub>4</sub>对C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、CO<sub>2</sub>对CO以及高浓度水气对其他气体的检测会产生较高水平的干扰,在测量过程中应当考虑扣除。

**关键词:**光声光谱;多组分气体检测;红外光谱;交叉干扰;测量误差

中图分类号:O433.4

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20215004.0430002

## Cross Interference Characteristics of Photoacoustic Spectroscopy Multi-gas Analyzer

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

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

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

**Abstract:** A photoacoustic spectroscopy multi-gas detection system based on infrared heat radiation light source was developed. The broadband mid-infrared thermal radiation source and band-pass filter were used to generate the photoacoustic excitation light. Combined with a small-volume non-resonant photoacoustic cell, the time-sharing measurement of multi-component gas concentration was realized. The parameters of the mid-infrared bandpass filter were determined by analyzing the main factors of cross-interference among multi-component gases and the infrared absorption spectrum of target gases. To determine the quantitative relationship of cross interference among the gases to be measured, the

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.SGFJDK00PJJS1800018)

第一作者:袁帅(1980-),男,教授级高工,博士,主要研究方向为高压绝缘技术和气体传感技术。Email:yuans@epri.sgcc.com.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@dltu.edu.cn.

收稿日期:2020-11-02;录用日期:2020-12-15

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

photoacoustic spectrometer system was calibrated by using the standard gas, and a humidifier was used to analyze the interference from water vapor. The experimental results showed that the interference levels of  $C_2H_2$  to  $CH_4$  and  $CH_4$  to  $C_2H_6$  reached  $10.49 \mu V/(\mu L/L)$  and  $18.66 \mu V/(\mu L/L)$  respectively, and the interference between other hydrocarbon gases can be ignored. The responsiveness of  $CO_2$  to  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$  and  $C_2H_4$  interference was  $1.615 \mu V/(\mu L/L)$ ,  $0.055 \mu V/(\mu L/L)$ ,  $0.130 \mu V/(\mu L/L)$  and  $0.016 \mu V/(\mu L/L)$ , respectively. In addition, water vapor will cause certain interference to  $C_2H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $CO$  and  $CO_2$ , and the responsiveness of the interference was  $0.591 \mu V/(\mu L/L)$ ,  $0.421 \mu V/(\mu L/L)$ ,  $0.071 \mu V/(\mu L/L)$ ,  $0.007 \mu V/(\mu L/L)$ ,  $0.051 \mu V/(\mu L/L)$  and  $0.055 \mu V/(\mu L/L)$ . The experimental results indicated that there was a high level of interference when detecting  $CH_4$  in  $C_2H_2$  background,  $C_2H_6$  in  $CH_4$  background,  $CO$  in  $CO_2$  background, and other target gases in high concentration water vapor background, which should be considered in the measurement process.

**Key words:** Photoacoustic spectroscopy; Multi-gas detection; Infrared spectroscopy; Cross interference; Measurement error

**OCIS Codes:** 300.6340; 300.1030; 120.0280; 280.4788

## 0 引言

随着我国经济水平的不断发展,居民及工业用电量迅速增加,目前我国正在建设更加智能化和高效化的智慧电力系统。变压器是电力系统中变换电压的中枢部件,一旦发生故障将会影响电网的稳定运行。目前,在电力系统中应用最广泛的是油浸式变压器,其中绝缘介质是液态变压器油和固体纤维素的混合物,变压器在长期不间断运行过程中,由于过热、放电等故障导致绝缘油和绝缘纸发生裂解,并通过化学反应产生故障特征气体( $CO$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$ 、 $C_2H_2$ 、 $C_2H_4$ 、 $C_2H_6$ 等),对这些溶解到油中的特征气体的成分和浓度进行检测分析,可判断变压器内部的故障情况。目前,变压器油中溶解气体分析(Dissolved Gas Analysis, DGA)技术作为变压器故障诊断最有效的方法已在行业内获得了广泛的认可和使用<sup>[1-3]</sup>。

传统的变压器油中溶解气体检测方法有气相色谱法和电学气敏传感法等,其中气相色谱法常被用于变压器特征气体的含量检测,该方法可对多种气体组分的浓度进行检测,但需要消耗载气并且色谱柱需要定期更换,无法对变压器的运行状态进行在线监测<sup>[4-5]</sup>。电学气敏传感法利用被测气体与气敏元件之间的相互作用将气体浓度信息转化为电信号,其中应用最为广泛的就是半导体气敏传感器和电化学传感器。电学气敏传感器对于低浓度的氢气等气体灵敏度高且响应时间快,因此受到了广泛的关注,但实际应用中存在选择性差和交叉干扰严重等问题。与这些方法相比,光声光谱法具有良好的选择性和高灵敏度特性,选择合适波长的光源和光谱测量方法就可以对多组分特征气体进行在线监测,运行过程中免维护,近年来正在电网推广应用<sup>[6-11]</sup>。

国内外已有多家单位相继开展了光声光谱气体检测相关技术的研究。得益于激光技术的飞速发展,近年来激光光声光谱技术越来越多的用于多组分气体检测<sup>[12]</sup>。由于激光的高光谱功率密度和波长可调谐特性,可以通过波长调制光谱技术大幅度提高光声信号检测的信噪比<sup>[13-14]</sup>。此外,由于激光发射光谱的窄线宽,可以大大减少由气体分子的吸收光谱之间的重叠引起的交叉干扰。MCNAGHTEN E D等<sup>[15]</sup>报道了一种基于近红外可调谐二极管激光器的光声光谱多组分气体检测方法,通过频分复用对4个近红外可调二极管激光器进行波长调制,可以同时检测 $CO$ 、 $C_2H_2$ 和 $CH_4$ ,检测限分别为 $249.6 \mu L/L(CO)$ 、 $1.5 \mu L/L(C_2H_2)$ 以及 $293.7 \mu L/L(CH_4)$ 。但是,一个激光器通常只能测量一种气体的浓度。此外,激光源(特别是中红外激光器)的价格昂贵,导致基于多个激光器的多气体分析仪的结构复杂且成本高昂。为了增加系统的集成度并降低单一气体测量的平均成本,通常将宽带光源与滤光片结合用作光声激励源。由于红外光源发出的宽带光覆盖了许多气体分子的主要吸收带,通过选择不同中心波长的滤光片,可以使用基于热辐射光源的光声光谱仪检测多种气体成分。2003年,英国Kelman公司率先研制出基于红外黑体辐射宽谱光源的光声光谱油中溶解气分析设备,可对油中多种特征气体进行在线监测。该仪器具备免维护、无需载气和在线监测等优势,在国内外得到了广泛关注和应用,但其实际测量精度和灵敏度不高,这是由于系统采用黑体辐射红外光源结合宽带滤光片方案,导致多种气体组分间的交叉干扰较大,并且采用的基频信号检测方法使光声池壁和窗片吸收光能产生的本底易受温度和光源功率影响而产生基线漂移。2017年,查申龙等<sup>[16]</sup>设计了一

套基于宽带光源的多组分气体探测系统,系统线性度良好,对于CH<sub>4</sub>和CO气体的探测极限达到1 μL/L。为了提高检测灵敏度,2018年,大连理工大学宫振峰等<sup>[17]</sup>设计了基于红外热辐射光源和光纤声波传感器的光声光谱多组分气体检测系统,对C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、CO和CO<sub>2</sub>的检测灵敏度达到0.11 μL/L、0.21 μL/L、0.13 μL/L、0.16 μL/L、0.15 μL/L和0.48 μL/L。

为了深入研究光声光谱气体检测装置中的误差来源,本文设计了一套基于红外热辐射光源的光声光谱多组分气体分析仪,理论结合实验对交叉干扰和水气干扰进行了分析。

## 1 光声光谱技术原理

当待测气体吸收入射到光声池中的特定波长的光子后,气体分子就会由振-转能级的基态跃迁到激发态并放出热量。对于某一特定的气体吸收波长,吸收截面 $\sigma(\nu)$ 为常数。将光声池内的气体近似认为理想气体,则可以得到波动方程

$$\nabla^2 p - \frac{1}{v^2} \cdot \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = - \frac{(\gamma - 1)}{v^2} \cdot \frac{\partial H}{\partial t} \quad (1)$$

式中, $t$ 为时间, $\gamma$ 为气体的热容比, $p$ 为声压, $v$ 为光声池内气体的声速, $H$ 为热功率密度源, $H$ 的单位是W/cm<sup>3</sup>。

对于经过了正弦调制的调制光来说,对 $p$ 作傅里叶变换,得到

$$\left( \nabla^2 + \frac{\omega^2}{v^2} \right) p(\mathbf{r}, \omega) = \frac{\gamma - 1}{v^2} i\omega H(\mathbf{r}, \omega) \quad (2)$$

式中, $\omega$ 为角调制频率, $\mathbf{r}$ 为位移矢量。光声压力波的振幅表示为

$$A_j(\omega) = - \frac{i\omega}{\omega_j^2} \cdot \frac{N\sigma \frac{\gamma - 1}{V_c} \iiint p_j^*(\mathbf{r}) I(\mathbf{r}, \omega) dV}{1 - \left( \frac{\omega}{\omega_j} \right)^2 - i \frac{\omega}{\omega_j Q_j}} \quad (3)$$

式中, $I(\mathbf{r}, \omega)$ 为透射光的强度, $N$ 为总分子密度, $Q_j$ 为声共振品质因数, $p_j^*(\mathbf{r})$ 为 $p_j(\mathbf{r})$ 的复数共轭, $V_c$ 是光声池谐振腔的体积, $\omega_j$ 为第 $j$ 阶简正频率。

对于非共振式光声光谱系统,设 $I(\mathbf{r}, \omega) = Pg(\mathbf{r})$ , $g(\mathbf{r})$ 为归一化的光分布函数, $\alpha(\nu)$ 表示气体在波数为 $\nu$ 处的吸收系数, $C$ 为待测气体的体积分数和吸收光程,式(3)可以简化为

$$A_0(\omega) = \frac{iCP\alpha(\nu)(\gamma - 1)}{\pi R_c^2 \omega \left[ 1 + \left( \frac{i}{\omega\tau_c} \right) \right]} = \frac{CP\alpha(\nu)(\gamma - 1)}{\pi R_c^2 \omega} \cdot \frac{\frac{1}{\omega\tau_c} + i}{1 + \left( \frac{1}{\omega\tau_c} \right)^2} \quad (4)$$

式中, $R_c$ 为光声池的半径, $\tau_c$ 是平面波的阻尼时间, $P$ 为光功率的大小, $A_0(\omega)$ 的模 $|A_0(\omega)|$ 为

$$|A_0(\omega)| = \frac{CP\alpha(\nu)(\gamma - 1)}{\pi R_c^2 \omega} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \left( \frac{1}{\omega\tau_c} \right)^2}} \quad (5)$$

对于非共振式光声池来说,池常数可以表示为

$$F = \frac{\gamma - 1}{\pi R_c^2 \omega} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \left( \frac{1}{\omega\tau_c} \right)^2}} \quad (6)$$

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。光声池中光声信号的幅度可以表示为

$$S_{PA} = s_m |A_0(\omega)| = s_m PFC\alpha(\nu) \quad (7)$$

式中,  $s_m$  为传声器灵敏度。

## 2 光声光谱多组分气体分析仪设计

基于红外热辐射光源的光声光谱多组分气体分析仪的结构示意图和实物图分别如图1和图2所示。光声信号激发光源选用Hawkeye公司生产的IR-Si272型红外热辐射光源,光源发出的光首先通过斩波器进行强度调制后,再经红外带通滤光片转换为特定波段的窄带光,入射到光声池中。为了实现多组分气体的测量,通过控制步进电机转动固定滤光片的转盘对滤光片进行切换,进而改变入射到光声池中的激发光谱。对于变压器油中溶解气体分析,由于油气分离装置通常脱出的气样量较少,需要采用小体积的光声气室。与共振式光声池相比,非共振光声池优点主要有:采气量小、易与红外热辐射光源匹配,因此设计了小体积的非共振式光声池作为检测气室。光声池的内径为10 mm,长度为30 mm,气室总体积为2.4 mL,池体采用黄铜材料设计。通过打开两个气阀使待测气体进出光声池,在测量过程中则关闭气阀以隔离外界噪音。选择Brüel & Kjær公司生产的型号为Type 4189的传声器作为光声信号探测元件。根据式(5)和(7),为了提高光声信号的强度,通常需要降低工作频率。在本系统中,斩波器的最高工作频率在20 Hz附近,此外考虑到传声器的频响在低于15 Hz后出现明显的衰减,为了获得较高的信噪比并且保证斩波器运行的稳定性,斩

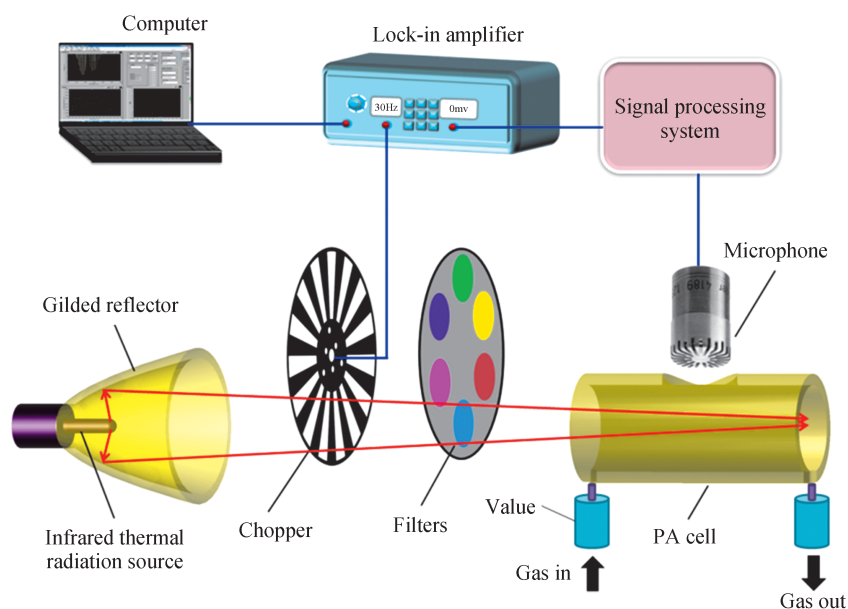


图1 光声光谱多组分气体分析仪的结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the photoacoustic spectroscopy based multi-gas analyzer



图2 光声光谱多组分气体分析仪的实物图

Fig. 2 Picture of the photoacoustic spectroscopy based multi-gas analyzer

波器的频率设置为 15 Hz,对应的光声信号频率也为 15 Hz。气体吸收产生的光声信号由麦克风转化成电信号,采用基于 FPGA 的锁相放大模块提取出微弱的光声信号。最后,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。

多组分气体间交叉干扰的主要因素有:1)吸收谱线展宽导致谱线重叠;2)由于多原子分子光谱振动模式多,不同模式的振动基带、泛频和组合频谱使得吸收光谱十分复杂。烃类小分子相似的碳氢键结构导致短波区光谱密集重叠;3)在进行油中溶解气体分析时,通常采用环境空气作为背景气体,空气中的高浓度水气和高浓度  $\text{CO}_2$  吸收会产生背景干扰;4)宽带热辐射光源和滤光片的带宽降低了吸收谱线的选择性。因此,滤光片的选择对于减小气体交叉干扰十分重要。根据 HITRAN2012 数据库,绘制出了  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的吸收谱线,如图 3 所示。由于环境空气中  $\text{H}_2\text{O}$  分子的浓度较高,并且  $\text{H}_2\text{O}$  的吸收光谱几乎覆盖了整个中红外光谱区域,因此需要重点考虑  $\text{H}_2\text{O}$  吸收的干扰。在考虑提高信号强度的同时尽可能减小气体间交叉干扰的原则下,选择的中红外带通滤光片的参数如表 1 所示。

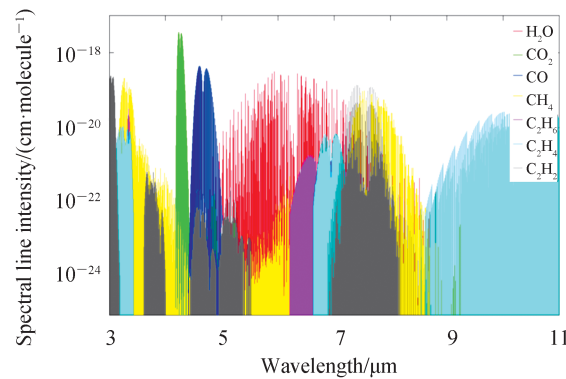


图 3 多组分气体的吸收光谱

Fig. 3 Absorption coefficients of the multi-component gases

表 1 滤光片中心波长和带宽的选择

Table 1 Selection of the center wavelength and bandwidth of the filter

Gas tape	Center wavelength/ $\mu\text{m}$	Bandwidth/ $\mu\text{m}$
$\text{CH}_4$	3.22	0.06
$\text{C}_2\text{H}_6$	3.34	0.07
$\text{C}_2\text{H}_4$	10.60	0.85
$\text{C}_2\text{H}_2$	3.05	0.10
$\text{CO}$	4.69	0.17
$\text{CO}_2$	4.27	0.15
$\text{H}_2\text{O}$	6.08	0.20

### 3 干扰特性测试实验结果与分析

为了对光声光谱多组分气体分析仪的光谱干扰特性进行分析,搭建了如图 4 所示的测试系统。首先,利用多种不同浓度的标准气体对光声光谱仪进行标定。以乙炔气体为例,利用质量流量控制器(七星华创,CS200,500SCCM)将浓度为  $50 \mu\text{L}/\text{L}$  的乙炔/氮气混合气与浓度 99.999% 的高纯氮气以特定比例混合,分别得到浓度为  $0 \mu\text{L}/\text{L}$ 、 $40 \mu\text{L}/\text{L}$ 、 $30 \mu\text{L}/\text{L}$ 、 $20 \mu\text{L}/\text{L}$  和  $10 \mu\text{L}/\text{L}$  的乙炔/氮气混合气,质量流量控制器的精度为  $\pm 1\%$ 。将混合气分别通入光声系统进行测量,得到系统对于不同浓度乙炔的响应,并利用线性拟合,基于此结果对系统检测乙炔进行标定。采用同样的方法,对甲烷、乙烷、乙烯、二氧化碳和一氧化碳也进行了标定;然后,确定待测气体之间交叉干扰的定量关系;最后,利用湿化器和质量流量计配置不同浓度的水气对装置受到湿度干扰的情况进行分析。

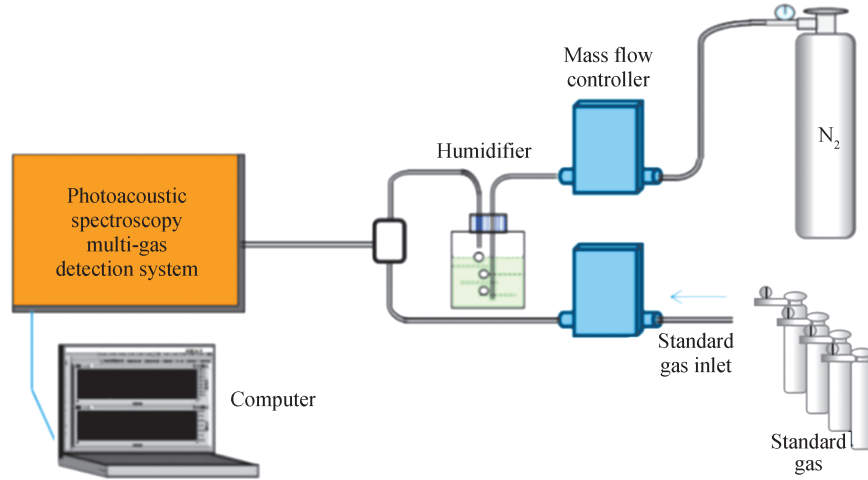


图4 光声光谱多组分气体分析仪的性能测试系统

Fig. 4 Test system of the photoacoustic spectroscopy based multi-gas analyzer

### 3.1 交叉敏感性实验

#### 3.1.1 乙烷和甲烷对其他特征气体检测的干扰

首先,以乙炔气体为例对烃类气体的交叉干扰情况进行分析。由于变压器油中溶解的烃类气体浓度通常不高,分别向分析仪中通入浓度为 $10 \mu\text{L/L}$ 、 $20 \mu\text{L/L}$ 、 $30 \mu\text{L/L}$ 、 $40 \mu\text{L/L}$ 和 $50 \mu\text{L/L}$ 的低浓度乙炔气体,调节滤光片转盘,分别测量其他气体受到乙炔气体干扰的光声信号值,如图5所示。从图5可以看出乙炔气体只对甲烷气体有一定程度的干扰,对于其他气体几乎没有干扰。如图6所示,对甲烷受到乙炔的干扰信号做

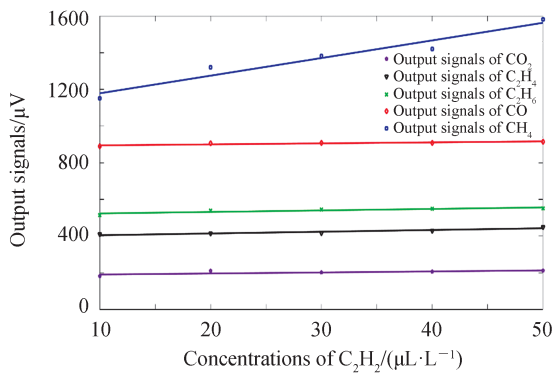


图5 乙炔对其他气体的干扰情况

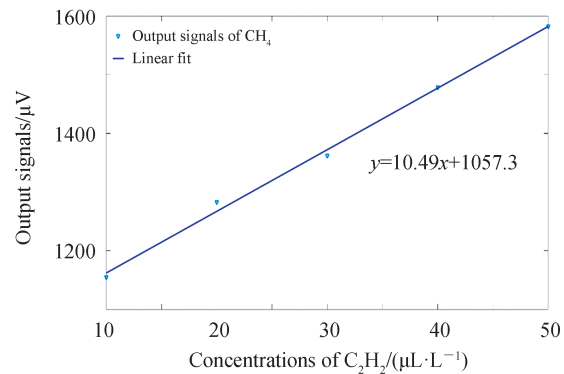
Fig. 5 Interference of  $\text{C}_2\text{H}_2$  on other gases

图6 乙炔对于甲烷的干扰情况

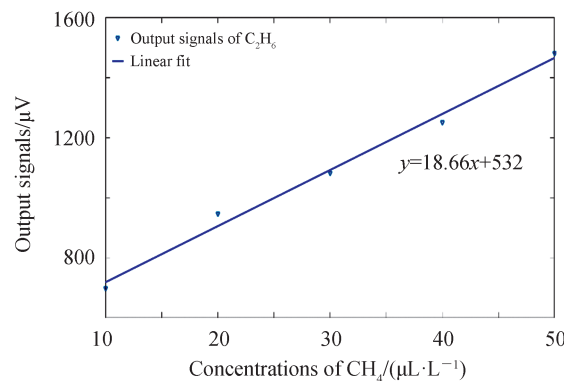
Fig. 6 The interference of  $\text{C}_2\text{H}_2$  on  $\text{CH}_4$ 

图7 甲烷对乙炔的干扰情况

Fig. 7 Interference of  $\text{CH}_4$  on  $\text{C}_2\text{H}_2$

线性拟合,可知甲烷气体受到乙炔气体干扰的响应度约为  $10.49 \mu\text{V}/(\mu\text{L}/\text{L})$ 。

用同样的方法对甲烷气体的干扰情况进行检测,根据实验结果显示,在低浓度情况下,甲烷会对乙烷气体产生干扰,干扰情况如图7所示,干扰响应度约为  $18.66 \mu\text{V}/(\mu\text{L}/\text{L})$ 。其他烃类气体间的相互干扰较小,可以忽略不计。

### 3.1.2 $\text{CO}_2$ 气体的干扰

考虑到实际应用中变压器工作时  $\text{CO}_2$  气体含量通常在  $500\sim 10\,000 \mu\text{L}/\text{L}$  之间,分别向分析仪中通入浓度为  $2\,000 \mu\text{L}/\text{L}$ 、 $3\,000 \mu\text{L}/\text{L}$ 、 $4\,000 \mu\text{L}/\text{L}$ 、 $5\,000 \mu\text{L}/\text{L}$ 、 $6\,000 \mu\text{L}/\text{L}$ 、 $7\,000 \mu\text{L}/\text{L}$ 、 $8\,000 \mu\text{L}/\text{L}$ 、 $9\,000 \mu\text{L}/\text{L}$  和  $10\,000 \mu\text{L}/\text{L}$  的高浓度二氧化碳气体,分别测量其他气体受到二氧化碳气体干扰的光声信号值。图8是高浓度的二氧化碳气体对于其他几种待测气体的干扰情况。从图8中可以发现,高浓度的  $\text{CO}_2$  主要会对  $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$  和  $\text{C}_2\text{H}_4$  产生较大干扰,其中对于  $\text{CO}$  的干扰较大,响应度达到  $1.615 \mu\text{V}/(\mu\text{L}/\text{L})$ ,  $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$  和  $\text{C}_2\text{H}_4$  在高浓度  $\text{CO}_2$  影响下的响应度分别为  $0.055 \mu\text{V}/(\mu\text{L}/\text{L})$ 、 $0.130 \mu\text{V}/(\mu\text{L}/\text{L})$  和  $0.016 \mu\text{V}/(\mu\text{L}/\text{L})$ 。

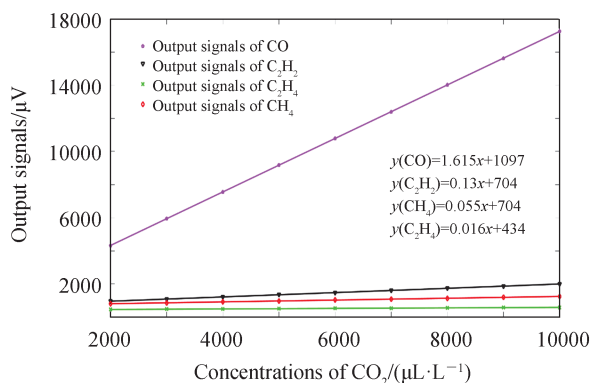


图8 高浓度二氧化碳气体的干扰情况

Fig. 8 Interference level of high concentration  $\text{CO}_2$

## 3.2 水气干扰实验

为了研究水气对待测特征气体的干扰情况,采用饱和盐溶液和高纯氮气配置出不同湿度的氮气。原理为:溶性盐溶液的表面具有一定数量的离解盐离子,这将导致溶液表面水气压的降低,而溶液表面的离子浓度和溶液中的离子尺寸则会决定表面水气压的降低程度。当温度变化时,一些盐离子在溶液中的溶解度变化趋势刚好与水的饱和水气压变化趋势类似,因此盐饱和和溶液表面相对湿度接近恒定值。在恒定温度下,不同盐的饱和溶液对应各自一个固定的湿度值,利用不同种类的盐溶液就可以配置出不同湿度的气体。采用氯化镁( $\text{MgCl}_2$ )及氯化钠( $\text{NaCl}$ )来配置饱和盐溶液,饱和盐溶液相对湿度与温度的关系如表2所示。利用质量控制器将经过饱和盐溶液的气体与纯净氮气混合可得到其他湿度的标准气体。

表2 饱和盐溶液相对湿度与温度的关系

Table 2 The relationship between relative humidity and temperature of saturated salt solution

Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	15	20	25	30	35
$\text{MgCl}_2$	$33.3\pm 0.3$	$33.1\pm 0.2$	$32.8\pm 0.2$	$32.4\pm 0.2$	$32.1\pm 0.2$
$\text{NaCl}$	$75.6\pm 0.2$	$75.5\pm 0.2$	$75.3\pm 0.2$	$75.1\pm 0.2$	$74.9\pm 0.2$

实验温度约为  $15^{\circ}\text{C}$ , 水的饱和蒸气压约为  $1\,705 \text{ Pa}$ , 分别向系统中通入相对湿度为  $16.4\%$ 、 $32.8\%$ 、 $46.5\%$ 、 $60.2\%$  和  $75.3\%$  的氮气,那么对应的蒸气压分别为  $285 \text{ Pa}$ 、 $568 \text{ Pa}$ 、 $800 \text{ Pa}$ 、 $1\,034 \text{ Pa}$  以及  $1\,289 \text{ Pa}$ , 对应的浓度分别约为  $3\,300 \mu\text{L}/\text{L}$ 、 $5\,900 \mu\text{L}/\text{L}$ 、 $8\,200 \mu\text{L}/\text{L}$ 、 $10\,500 \mu\text{L}/\text{L}$  和  $13\,000 \mu\text{L}/\text{L}$ 。测得的  $\text{H}_2\text{O}$  的光声信号值如图9(a)所示。可以发现光声信号幅度与水气浓度呈线性关系,响应度约为  $5.89 \mu\text{V}/(\mu\text{L}/\text{L})$ 。通过转动滤光片盘,测量其他气体受到水的干扰光声信号值,如图9(b)所示。可以发现,水气对  $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  都会产生一定的干扰,响应度分别为  $0.591 \mu\text{V}/(\mu\text{L}/\text{L})$ 、 $0.421 \mu\text{V}/(\mu\text{L}/\text{L})$ 、 $0.071 \mu\text{V}/(\mu\text{L}/\text{L})$ 、 $0.007 \mu\text{V}/(\mu\text{L}/\text{L})$ 、 $0.051 \mu\text{V}/(\mu\text{L}/\text{L})$  和  $0.055 \mu\text{V}/(\mu\text{L}/\text{L})$ , 其中乙炔和甲烷受干扰情况尤其

明显。

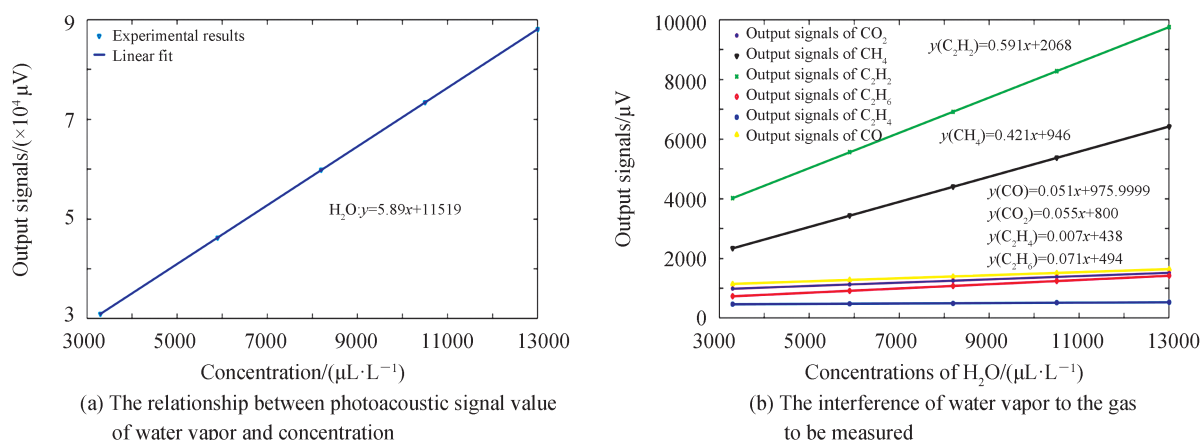


图9 水气的光声信号值与浓度的关系以及水气对待测气体的干扰情况

Fig. 9 The relationship between photoacoustic signal value of water vapor and concentration and the interference of water vapor to the gas to be measured.

## 4 结论

研究了多组分光声光谱气体分析仪的交叉干扰特性。在光声光谱气体检测理论分析的基础上设计了基于红外热辐射光源和非共振式光声池的光声光谱仪。分析了多组分气体间交叉干扰的主要因素,分析特征气体的红外吸收谱线,确定了中红外带通滤光片的参数。为了分析仪器的光谱干扰特性,搭建了一套测试系统。首先,研究了烃类气体的互相干扰情况,实验结果表明 $C_2H_2$ 对 $CH_4$ 以及 $CH_4$ 对 $C_2H_6$ 会产生较大的干扰,干扰的响应度分别为 $10.49 \mu V/(\mu L/L)$ 、 $18.66 \mu V/(\mu L/L)$ 。其次,研究了 $CO_2$ 的干扰情况,实验结果表明高浓度的 $CO_2$ 会对 $CO$ 、 $CH_4$ 、 $C_2H_2$ 和 $C_2H_4$ 产生干扰,其中对 $CO$ 的干扰较大,干扰响应度达到 $1.615 \mu V/(\mu L/L)$ 。最后,采用不同的盐溶液配置了不同湿度的气体,研究了水气的干扰情况,实验结果表明,水气对 $C_2H_2$ 、 $CH_4$ 、 $C_2H_6$ 、 $C_2H_4$ 、 $CO$ 和 $CO_2$ 都会产生一定的干扰,干扰的响应度分别为 $0.591 \mu V/(\mu L/L)$ 、 $0.421 \mu V/(\mu L/L)$ 、 $0.071 \mu V/(\mu L/L)$ 、 $0.007 \mu V/(\mu L/L)$ 、 $0.051 \mu V/(\mu L/L)$ 和 $0.055 \mu V/(\mu L/L)$ 。本文在理论分析的基础上通过实验确定了待测气体间交叉干扰以及高浓度水气干扰的水平,为光声光谱多组分气体分析仪中光谱干扰的修正提出了一种可行的技术方案。

## 参考文献

- [1] SIADA A A. Improved consistent interpretation approach of fault type within power transformers using dissolved gas analysis and gene expression programming[J]. Energies, 2019, 12(4): 730.
- [2] XU Kun, ZHOU Jianhua, RU Qiushi, et al. Development and prospect of transformer oil dissolved gas on-line monitoring technology[J]. High Voltage Engineering, 2005(8):30-32+35.  
许坤,周建华,茹秋实,等.变压器油中溶解气体在线监测技术发展及展望[J].高电压技术,2005(8):30-32+35.
- [3] ZHOU Qu, TANG Chao, ZHU Shiping, et al. Detection of dissolved carbon monoxide in transformer oil using  $1.567 \mu m$  diode laser-based photoacoustic spectroscopy[J]. Journal of Spectroscopy, 2015, 2015: 737635.
- [4] WU Jun, TIAN Yuhang. Analysis and compare of photo-acoustic spect roscopy technology and gas chromatography technology in transformer on-line detecting[J]. Electrical Engineering, 2013, (12):65-68.  
吴军,田学航.光声光谱技术与气相色谱技术在变压器在线监测中的分析比较[J].电气技术,2013,(12):65-68.
- [5] LAN Shuli, SONG Kun, LIU Fang. A case study on fault diagnosis of 500kv transformer with gas chromatography method [J]. High Voltage Apparatus, 2008, 44(4):381-382.  
兰淑丽,宋昆,刘芳.应用气相色谱法判断500 kV变压器故障[J].高压电器,2008,44(4):381-382.
- [6] YANG Tianhe, CHEN Weigen, LI Zhijun. Detection of trace ethyne by photoacoustic spectroscopy based on fiber-optic cantilever acoustic sensor[J]. High Voltage Engineering, 2020, 46(6):1922-1928.  
杨天荷,陈伟根,李志军.基于悬臂梁光纤F-P声传感器的光声光谱检测法及其对微量乙炔气体的检测[J].高电压技术,2020,46(6):1922-1928.
- [7] CHEN Lejun, LIU Yuling, YU Feihong. New research progress of photoacoustic spectroscopy gas detector[J]. Optical Instruments, 2006, 28(5):86-91.



- 陈乐君,刘玉玲,余飞鸿.光声光谱气体探测器的新发展[J].光学仪器,2006,28(5):86-91.
- [8] CHEN Ke, GONG Zhenfeng, YU Qingxu. Fiber-amplifier-enhanced resonant photoacoustic sensor for sub-ppb level acetylene detection[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2018, 274: 184-188.
- [9] LASSEN M, HARDER D B, BRUSCH A, et al. Photoacoustic sensor for detection of oil contamination in compressed air systems[J]. Optics Express, 2017, 25(3): 1806-1814.
- [10] BAUER R, STEWART G, JOHNSTONE W, et al. 3D-printed miniature gas cell for photoacoustic spectroscopy of trace gases[J]. Optics Letters, 2014, 39(16): 4796-4799.
- [11] CHEN Ke, YUAN Shuai, GONG Zhenfeng, et al. Ultra-high sensitive photoacoustic spectrometer for trace gas detection based on fiber-optic acoustic sensors[J]. Acta Optica Sinica, 2018, 38(3):178-183.  
陈珂,袁帅,宫振峰,等.基于光纤声波传感的超高灵敏度光声光谱微量气体检测[J].光学学报,2018,38(3):178-183.
- [12] CHEN Dong, LIU Wenqing, ZHANG Yujun. Time sharing scanning multiplexing method of tunable diode laser spectroscopy system[J]. Acta Photonica Sinica, 2009, 38(8):1901-1905.  
陈东,刘文清,张玉钧.调谐半导体激光光谱分时扫描多路方法[J].光子学报,2009,38(8):1901-1905.
- [13] CHEN Ke, LIU Shuai, MEI Liang, et al. An auto-correction laser photoacoustic spectrometer based on 2 f/1 f wavelength modulation spectroscopy[J]. Analyst, 2020, 145(4): 1524-1530.
- [14] WANG Di, NI Ziyang, WANG Mingji, et al. Data processing of direct absorption spectroscopy for laser gas detection under modulated noise[J]. 2019, 48(3): 0307001.  
王迪,倪子颜,王明吉,等.调制噪声下激光检测气体吸收光谱信号处理研究[J].光子学报,2019,48(3):0307001.
- [15] MCNAGHTEN E D, GRANT K A, PARKES A M, et al. Simultaneous detection of trace gases using multiplexed tunable diode lasers and a photoacoustic cell containing a cantilever microphone[J]. Applied Physics B, 2012, 107(3): 861-871.
- [16] ZHA Shenlong, LIU Kun, TAN Tu, et al. Application of photoacoustic spectroscopy in multi-component gas concentration detection[J]. Acta Photonica Sinica, 2017, 46(6): 0612002.  
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):0612002.
- [17] GONG Zhenfeng, CHEN Ke, YANG Yang, 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.