

引用格式: MA Fengxiang, ZHAO Yue, ZHAO Xinyu, et al. High Sensitivity Detection Technology of SF₆ Characteristic Decomposition Component SO₂ Based on UV Photoacoustic Spectroscopy[J]. Acta Photonica Sinica, 2023, 52(3):0352115
马凤翔,赵跃,赵新瑜,等. 基于紫外光声光谱的SF₆特征分解组分SO₂的高灵敏度检测技术[J]. 光子学报, 2023, 52(3): 0352115

基于紫外光声光谱的SF₆特征分解组分SO₂的高灵敏度检测技术

马凤翔¹, 赵跃¹, 赵新瑜², 王楠², 朱太云¹, 杭忱¹, 陈珂²

(1 国网安徽省电力有限公司 电力科学研究院, 合肥 230601)

(2 大连理工大学 光电工程与仪器科学学院, 大连 116024)

摘要:搭建了一套气室容积仅为 0.79 mL 的非共振式光声光谱检测装置, 在 0 至 100 ppm 浓度范围内, 激发的光声信号幅度与 SO₂/SF₆ 混合气体浓度之间有良好的线性关系, 响应度为 5.59 μV/ppm。系统的归一化噪声等效吸收系数为 $7.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \text{ W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ 。Allan-Werle 方差分析结果表明, 当平均时间为 100 s 时, 系统对 SO₂ 的检测极限达到 0.1 ppm。本文提出的高灵敏度 SO₂ 气体原位检测技术为判断 SF₆ 气体绝缘设备的故障程度提供了有效的解决方案。

关键词: 气体绝缘设备; SF₆ 特征分解组分; 微量气体检测; 光声光谱; 非共振式光声池

中图分类号: O433.4

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20235203.0352115

0 引言

SF₆ 气体是一种化学性质稳定且无毒的惰性气体, 具有优良的绝缘和灭弧性能(约为空气的 100 倍), SF₆ 气体作为绝缘介质在高电压电气设备中得到了广泛的应用^[1-2]。SF₆ 气体绝缘设备结构复杂, 一些常规试验中难以发现的隐藏缺陷在运行后逐步发展, 产生局部放电, SF₆ 在强电磁场条件下分解产生多种低氟硫化物, 进而与设备内部存在的微量 H₂O 和 O₂ 等杂质发生化学反应产生 HF、SO₂F₂、CO、CF₄、H₂S 和 SO₂ 等气体^[3-5]。设备内部的故障类型以及严重程度与 SF₆ 分解产物的种类和含量密切相关。SO₂ 气体是 SF₆ 分解产物的重要特征组分之一, 表征绝缘设备的故障程度, 且具有强腐蚀性。SO₂ 含量的增加会加剧金属表面腐蚀, 加重放电程度, 因此实时监测微量 SO₂ 浓度, 对设备内部的放电严重程度进行初判, 及时的诊断潜伏性故障并排除安全隐患, 是保证电力系统安全稳定运行的重要手段。

SF₆ 分解产物中微量 SO₂ 的检测方法主要包括电化学传感法、气相色谱法、紫外荧光法、拉曼光谱法以及光声光谱法。2013 年, 史会轩等采用电化学传感器搭建了一套 SO₂ 在线监测装置^[6], 对于 10 ppm (1 ppm = 1×10^{-6}) SO₂ 气体, 系统的检测误差约为 1%, 然而该方法存在温漂、时漂等突出问题, 且易老化导致使用寿命短。2015 年, 樊小鹏等研发了用于检测 SF₆ 分解产物的气相色谱仪, 实现了 SO₂ 的定性定量测量, 检测极限达到 ppm 量级^[7], 但色谱法难以做到无损检测, 且需要定期更换载气瓶和色谱柱, 导致维护工作量较大。2018 年, 张晓星等基于紫外荧光法检测 SF₆ 中 SO₂ 气体, 检测极限达到 1.11 ppm^[8], 然而此装置的灵敏度低, 检测极限难以满足现场高灵敏度的实时在线检测需求。2021 年, 钱国超等基于拉曼光谱法搭建了 SF₆ 及其分解产物 SO₂ 的检测平台^[9], 使 SO₂ 的检测灵敏度达到 25.6 Pa, 但是在检测过程中目标气体的引入会对测体体系带来一定程度的污染, 影响检测结果。

基金项目: 国家电网有限公司总部科技项目(No. B31205210011), 国家自然科学基金(No. 61905034)

第一作者: 马凤翔, njumfx@foxmail.com

通讯作者: 陈珂, chenke@dlut.edu.cn

收稿日期: 2022-04-26; 录用日期: 2022-06-02

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

上述的传统微量气体检测方法普遍存在灵敏度低、响应时间长和交叉干扰大等缺点。基于 Beer-Lambert 吸收定律的光声光谱法因其具有无需载气、检测灵敏度高、选择性好和响应速度快等优点^[10-11], 在 SF₆ 分解产物检测领域得到了应用。中红外波段存在很多气体分子的基频吸收^[12], 利用 SO₂ 气体在 7.3 μm 波段处的高吸收系数, 苏镇西等采用 Kelman 公司的 Transport-X 检测装置并结合 SO₂ 滤光片对 SF₆ 分解产物中的 SO₂ 进行了检测, 检测极限达到 9.54 ppm^[13]; 张晓星等基于共振式光声池提出了 SO₂ 气体在线监测的拓扑结构, 实现了 1.94 ppm 的检测极限^[14]。但是, 高浓度的 SF₆ 背景气体在中红外存在较强的吸收, 对微量 SO₂ 的检测产生干扰, 导致灵敏度难以提高。紫外波段几乎没有 SF₆ 气体的吸收干扰, 2017 年, 董磊等研制了小型化的差分式 SO₂ 光声传感器, 采用中心波长为 303.6 nm 的紫外二极管泵浦固态激光器作激发光源, 对 SO₂ 的检测灵敏度达到 74 ppb^[15], 然而光源的高成本阻碍了该检测方法的广泛应用。

本文采用小型化非共振式光声池搭建了一套基于紫外光声光谱的 SF₆ 特征分解组分 SO₂ 检测装置, 选择中心波长为 275 nm 的紫外发光二极管 (Ultraviolet Light-emitting Diode, UV-LED) 激发 SO₂ 气体产生光声信号, 大幅度降低了系统成本, 并实现了对 SF₆ 背景中 SO₂ 气体的高灵敏度实时定量检测。

1 基于紫外光声光谱的 SO₂ 气体检测原理

1.1 SF₆ 分解产物 SO₂ 的产生机理

SF₆ 气体绝缘设备内部在制造、装配、运输和运行等环节存在一些潜伏性绝缘缺陷, 主要包括金属颗粒、金属突出物等, 在高电压作用下缺陷处局部电场畸变, 场强集中, 当场强大于临界阈值时发生局部放电^[16]。电场强度远高于气体的分子密度, SF₆ 气体处于局部放电作用下会自身分解或与金属材料表面反应生成低氟硫化物 SF₄, 即



SF₆ 气体绝缘设备在运行过程中, 设备内部存在的微量水分等杂质会影响低氟硫化物进一步发生化学反应。SF₄ 性质活泼, 易与 H₂O 发生水解反应生成硫氟氧化物 SOF₂ 和 HF, 即



当水分含量高时, 随着时间的变化 SOF₂ 浓度峰值逐渐增高, 进一步发生水解反应生成 SO₂, 即



1.2 紫外光声光谱气体检测原理

特定波长的光照射到目标气体时, 气体分子吸收光能后由基态跃迁到激发态, 气体吸收辐射光产生吸收光谱^[17]。吸收光谱的生成与气体分子之间的振转能级跃迁紧密相关, 气体分子内存在三种相互作用的运动, 即: 价电子的运动、原子间的振动及分子的转动。气体分子的吸收光谱具有特异性, 这是由于目标气体分子在能级系统中发生跃迁时只有能量符合分子上下能极差的光子才能被吸收

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_j \quad (5)$$

式中, ΔE 表示气体分子吸收光能跃迁前后的能级差, E_1 和 E_2 分别表示能级跃迁前后的能量, ΔE_e 、 ΔE_v 和 ΔE_j 分别表示电子能级能量、振动能量以及转动能量, $\Delta E_e > \Delta E_v > \Delta E_j$ 。

ΔE_e 能量高达 1~20 eV, 气体分子与紫外和可见光波段的光相互作用产生紫外-可见光谱或电子光谱; ΔE_v 能量一般为 0.05~1 eV, 气体分子与光相互作用产生的红外光谱或分子振动光谱在近红外和中红外区; ΔE_j 能量通常小于 0.05 eV, 气体分子与远红外波段的光相互作用产生分子转动光谱。

光声光谱技术的检测原理基于光声效应, 如图 1 所示。SO₂ 气体吸收 275 nm 的宽谱光后被激发到高能态, 高能态的寿命极短, 经过无辐射弛豫释放能量转移到低能态, 吸收的光能被转换为热量。经过调制的激发光源使光声池中的温度发生周期性的变化, 密封性良好的非共振式光声池内部的气压也随之改变, 产生光声信号。信号处理单元根据声波传感器探测的光声信号幅度反演出待测 SO₂ 气体的浓度信息。

对于非共振式光声系统, 入射光束的调制频率远低于简正角频率, 工作在平面波模式。引入池常数 F 来表征非共振式光声系统将吸收的光能转换为声能的能力, 与光声池尺寸参数和调制角频率等因素有关, 与光功率和吸收系数无关^[18-19], 表示为

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

式中, R_c 为光声管的半径, ω 为调制角率, γ 为气体的比热容, τ_c 为平面波的阻尼时间。

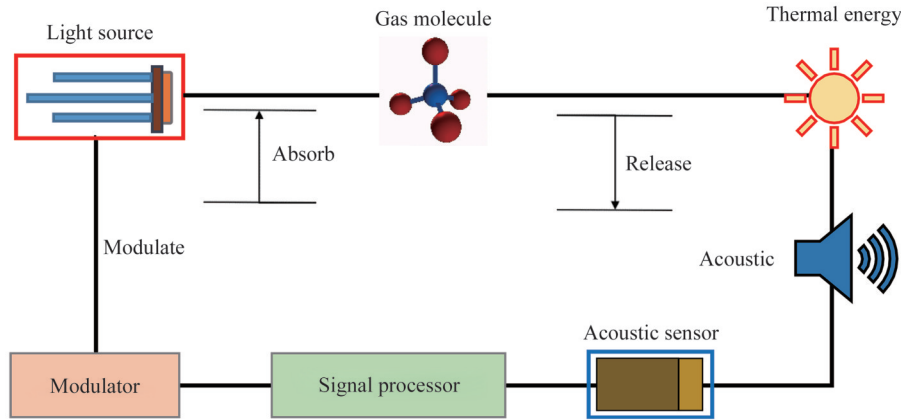


图1 光声光谱检测原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of photoacoustic spectroscopy detection principle

光声信号的幅度 S_{PA} 与声波传感器的灵敏度 S_m 、有效光功率 P 、池常数 F 、气体浓度 C 及吸收系数 $\alpha(\nu)$ 之间均成正比例关系, 表示为

$$S_{PA} = S_m P F C \alpha(\nu) \quad (7)$$

2 系统设计

2.1 吸收谱线的选择

根据 Beer-Lambert 吸收定律, 光声信号的强度与目标气体的吸收系数成正比, 吸收谱线的选择决定光声光谱检测系统的灵敏度和气体选择性^[20]。在 SF₆ 气体绝缘设备发生故障时, SF₆ 分解产生 SO₂ 和 H₂S 等特征气体^[21], 因此选择 SO₂ 吸收谱线时应考虑以下三点: 高吸收系数、SF₆ 和 H₂S 的低干扰以及低光源成本。SO₂ 气体的光谱检测技术主要利用中红外和紫外两个波段。在中红外 7.3 μm 波段, 气体的吸收系数高但是存在 SF₆ 背景吸收干扰问题并且量子级联激光器成本过高; 在紫外波段, SO₂ 具有两个吸收带, 分别位于 190 nm 和 290 nm 附近, 根据 MPI-Mainz 数据库, 绘制了常温常压下 190 nm 至 310 nm 波段范围内 1 ppm SO₂ 和 1 ppm H₂S 的吸收谱线, 如图 2(a) 所示。190 nm 波段 SO₂ 具有较强的吸收, 但存在 H₂S 气体的交叉干扰, 且该波段光源体积较大、成本过高; 290 nm 波段吸收系数较高且不存在 SF₆ 背景和 H₂S 气体干扰, 是检测

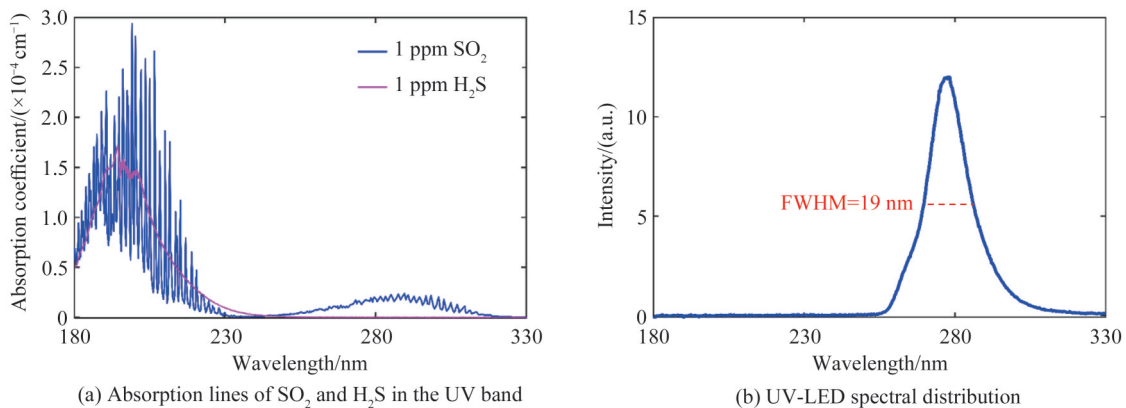


图2 SO₂在紫外波段的吸收谱线及UV-LED光谱分布示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the absorption lines of SO₂ in the UV band and UV-LED spectral distribution

SO₂的理想波段。选用中心波长为275 nm的低成本UV-LED作为激发光源,由HR4000光谱仪测量得到该光源的光谱分布,如图2(b)所示。吸收谱线的半高全宽(Full Width at Half Maximum, FWHM)为19 nm, SO₂气体在UV-LED发射波长范围内气体吸收系数的平均值为11.2 cm⁻¹。

2.2 SO₂气体检测系统设计

为检测SF₆背景中的微量SO₂气体浓度,设计了基于紫外LED的光声光谱检测系统,其结构如图3(a)所示,系统包括激励光源模块、光声池模块、气路模块以及信号处理模块等。检测系统实物图如图3(b)所示,中心波长为275 nm的UV-LED(银月光科技:G3535N1UVN5U06-275)作为激发光源,光功率以及发散角度分别为3.23 mW和60°,经过调制后的激发光束透过紫外石英窗口片纵向穿过光声池内的待测气体,从出射端的窗口片出射。图3(c)所示的光声池模块由非共振式光声池壳体、声波传感器、窗口片、进气阀和出气阀组成。黄铜材质的小型化非共振式光声池的内径和长度分别为6 mm和22 mm,气室容积仅为0.79 mL。为了减小SO₂气体分子在光声池壁上的吸附,并减弱光声池壁的光吸收产生的背景,对池壁进行镜面抛光处理。在信号测量过程中关闭进出气阀来使光声池密封,避免因气室内气压与外界气压平衡而造成的光声信号衰减。气路模块由两个500 SCCM的质量流量控制器构成,用于控制配比产生不同浓度的SO₂/SF₆混合气体,质量流量控制器的标称流量误差为1%。非共振式光声池内部声压均匀分布,两个声波传感器(北京声望声电,MP201)对称嵌入于池体以实时接收激发的声音信号并将其转换为电信号。信号处理模块由数字信号发生器、数模转换器、前置放大器、滤波器以及基于现场可编程门阵列(Field Programmable Gate Array, FPGA)的锁相放大器组成。采集的弱信号经过放大、滤波后,锁相放大器提取与调制同频的光声信号^[22-23]。最后,利用LABVIEW程序反演出待测气体的浓度信息。

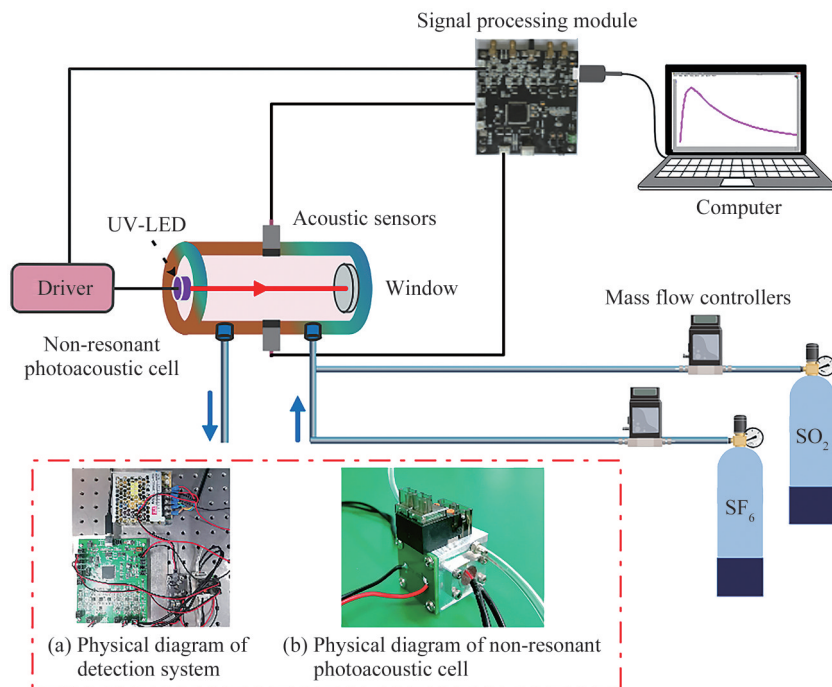


图3 基于紫外光声光谱的SO₂检测系统示意图

Fig. 3 Schematic diagram of SO₂ detection system based on UV photoacoustic spectroscopy

3 系统的性能测试与分析

3.1 系统的频率响应

为了获得最佳的光声信号幅值,对非共振式光声系统的幅频响应进行测试。将100 ppm的SO₂/SF₆混合气体通入光声池对系统的频率响应进行分析,调节激励光源的调制频率,得到如图4所示的频率响应曲线。在0 Hz至500 Hz范围内,光声信号呈现先增大再减小的趋势,系统最大的频率响应出现在40 Hz处。在后续的检测实验中,频率设置为40 Hz以得到最强的光声信号。

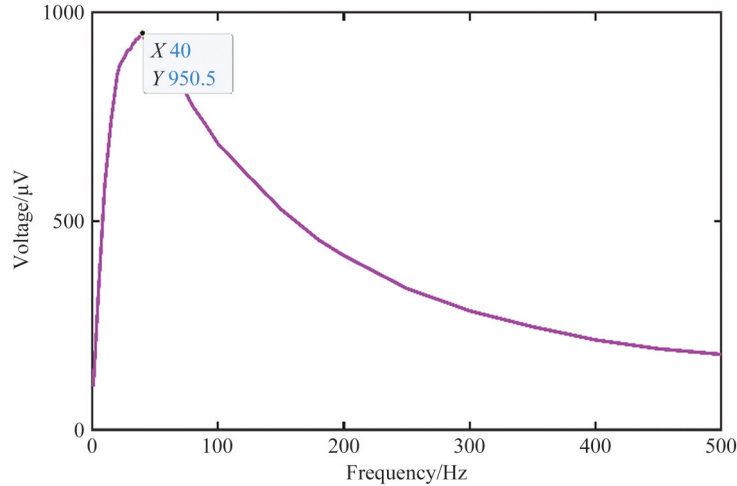


图4 测量的光声光谱系统的幅频响应

Fig. 4 The amplitude-frequency response of the measured photoacoustic spectroscopy system

3.2 系统的光声响应

对此光声系统的检测灵敏度和线性响应进行评估,将不同浓度的SO₂/SF₆混合气体充入气密性良好的非共振式光声池,分析系统对SO₂气体的光声响应。用高纯SF₆稀释100 ppm的SO₂/SF₆混合气体,通过控制两个质量流量控制器配比得到浓度分别为80 ppm、60 ppm、50 ppm、40 ppm、20 ppm、10 ppm和0 ppm的SO₂/SF₆混合气体。由于SO₂气体具有较强的吸附性,在每次充入不同浓度的SO₂/SF₆混合气体之前,使用高纯SF₆气体清洗光声池10 min,避免吸附气体对检测结果产生影响。图5(a)为不同浓度SO₂/SF₆混合气体的光声响应,UV-LED光源调制频率为40 Hz,锁相积分时间为1 s,每个浓度气体测量60个数据点,该实验在常温常压下完成。图5(b)为不同浓度下光声信号值的拟合函数,光声信号与SO₂气体浓度之间呈良好的线性关系,线性响应度为5.59 μV/ppm。

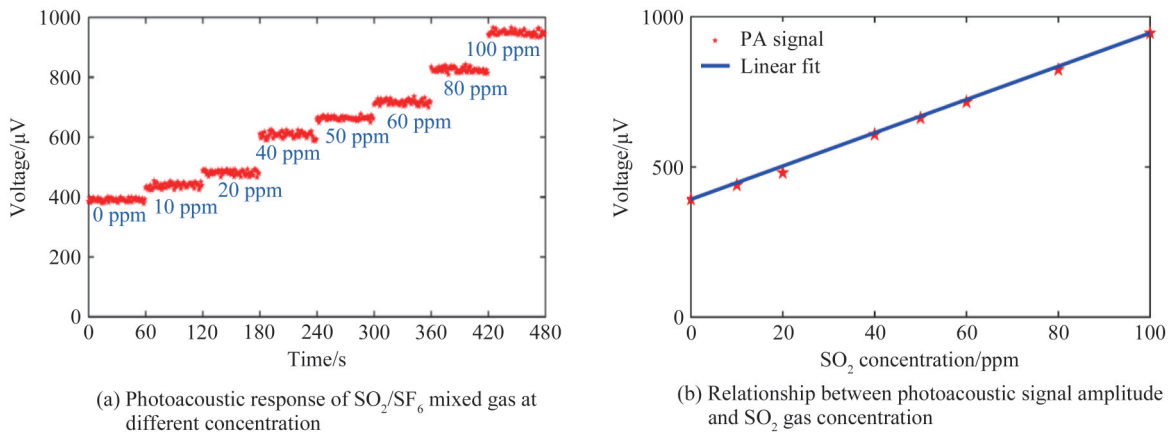


图5 光声响应与SO₂/SF₆混合气体浓度的关系

Fig. 5 Relationship between photoacoustic response and SO₂/SF₆ mixed gas concentration

3.3 系统的检测极限

系统的最低检测极限主要受声波传感器噪声以及池壁和窗片吸收背景漂移的影响。将高纯SF₆气体通入光声池20 min避免吸附残留在池壁的SO₂气体对测试结果产生影响。锁相积分时间为1 s,UV-LED光源调制频率设置为40 Hz,对噪声水平进行测量。400 s内系统的噪声水平如图6中内插图所示,一倍标准差(1σ)为5.6 μV。根据线性响应度为5.59 μV/ppm,分析此系统的检测灵敏度为1 ppm。归一化噪声等效吸收(Normalized Noise Equivalent Absorption, NNEA)系数将吸收线强度和激发光有效功率进行归一化处理。根据MPI-Mainz数据库,在常温常压下,SO₂气体在中心波长为275 nm的UV-LED发射波长范围内的

气体吸收系数平均值为 11.2 cm^{-1} , 波长范围的平均输出光功率为 3.23 mW 。根据以上数值, NNEA 系数计算为 $7.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \text{ W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ 。通过 Allan-Werle 方差分析, 对系统的检测灵敏度和稳定性进行评估。图 6 显示了 Allan-Werle 方差^[24]作为连续时间序列测量的平均时间函数的结果, 随着平均时间的增加, Allan-Werle 方差呈现连续下降趋势, 说明本系统具有较好的稳定性, 检测灵敏度主要受限于系统中的白噪声。因此, 可以通过更长的平均时间来提高检测系统的灵敏度。当平均时间为 30 s 时, SO_2 的最低检测极限为 0.18 ppm ; 当平均时间为 100 s 时, 最低检测极限达到 0.1 ppm 。

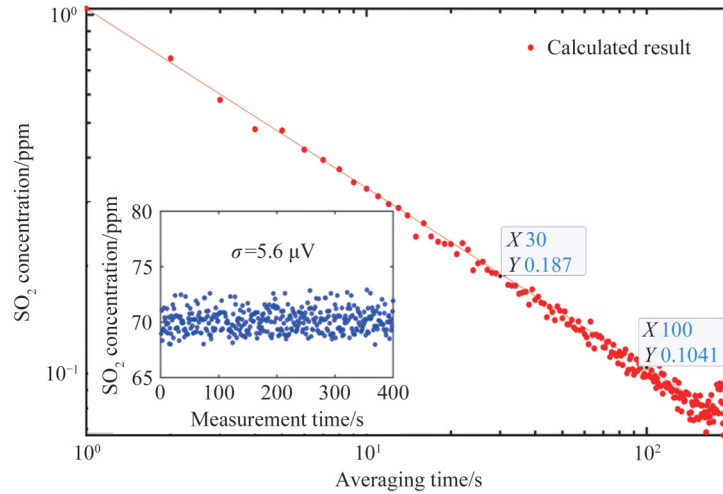


图 6 Allan-Werle 方差分析结果, 内插图为测量的系统噪声
Fig. 6 Allan-Werle deviation analysis results. Inset: measured system noise

4 结论

本文提出一种基于紫外 LED 的 SF_6 特征分解组分 SO_2 的高灵敏度气体检测技术, 采用中心波长为 275 nm 、输出光功率为 3.23 mW 的 UV-LED 作为光声激发光源, 结合小气室容积的非共振式光声池, 实现了 SF_6 背景气体中 SO_2 的高灵敏度检测, 并大幅度降低了系统成本。通过测量光声系统的频率响应发现工作频率为 40 Hz 时, 光声信号幅度最高。通过配比产生不同浓度的 SO_2/SF_6 混合气体, 对系统的线性响应进行了测试分析, 实验结果表明, 光声信号与不同浓度 SO_2 气体之间呈良好的线性关系, 响应度为 $5.59 \mu\text{V}/\text{ppm}$ 。锁相积分时间为 1 s 时的最低检测极限为 1 ppm , 计算的系统 NNEA 系数为 $7.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \text{ W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ 。Allan-Werle 方差分析表明, 当平均时间为 100 s 时, 系统对 SO_2 的检测极限达到 0.1 ppm 。

参考文献

- [1] KURTE R, BEYER C, HEISE H, et al. Application of infrared spectroscopy to monitoring gas insulated high-voltage equipment: electrode material-dependent SF_6 decomposition[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2002, 373(7): 639-646.
- [2] ZENG Fuping, LI Haotian, CHENG Hongtu, et al. SF_6 decomposition and insulation condition monitoring of GIE: A review[J]. High Voltage, 2021, 6(6): 955-966.
- [3] ZHANG Shiling, YAO Qiang, MIAO Yulong, et al. Study on infrared absorption properties of SF_6 gas-decomposition product SO_2F_2 in GIS and its detection and sensing device[J]. High Voltage Apparatus, 2021, 57(10): 25-35.
张施令, 姚强, 苗玉龙, 等. 高压组合电器中 SF_6 分解产物 SO_2F_2 红外吸收特性及其检测传感装置研究[J]. 高压电器, 2021, 57(10): 25-35.
- [4] YIN Xukun, WU Hongpeng, DONG Lei, et al. Ppb-level photoacoustic sensor system for saturation-free CO detection of SF_6 decomposition by use of a 10 W fiber-amplified near-infrared diode laser[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 282: 567-573.
- [5] CHEN Ke, YUAN Shuai, GONG Zhenfeng, et al. High sensitive detection for SF_6 decomposition component of H_2S 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_6 分解组分 H_2S [J]. 中国激光, 2018, 45(9): 138-144.
- [6] QIAN Jin, SHI Huixuan, LIU Xiaobo, et al. Application of online monitoring technology for decomposition SO_2 of SF_6 electrical equipments[J]. Water Resour Power, 2013, 31(8): 192-195.

- 钱进,史会轩,刘晓波,等. SF₆电气设备中分解物SO₂的在线监测技术及应用[J]. 水电能源科学, 2013, 31(8): 192-195.
- [7] FAN Xiaopeng, ZHOU Yongyan, LI Li, et al. Development of research of PDHID gas chromatograph for the main products of SF₆[J]. Guangdong Chemical Industry, 2015, 42(23): 208-209.
樊小鹏,周永言,李丽,等. 六氟化硫分解产物氦离子化色谱检测仪的研发[J]. 广东化工, 2015, 42(23): 208-209.
- [8] ZHANG Xiaoxing, ZHOU Hong, CUI Zhaolun, et al. Quantitative detection of SO₂ produced by SF₆ decomposition based on ultraviolet fluorescence method[J]. Electric Power Automation Equipment, 2018, 38(6): 177-182.
张晓星,周红,崔兆仑,等. 运用紫外荧光法定量检测SF₆特征分解产物SO₂[J]. 电力自动化设备, 2018, 38(6): 177-182.
- [9] QIAN Guochao, PENG Qingjun, ZOU Yuepei, et al. Experiment study of SF₆ and its decomposition product SO₂ by Raman spectroscopy[J]. Electric Engineering, 2021, 19: 149-153.
钱国超,彭庆军,邹阅培,等. SF₆及其分解产物SO₂的拉曼光谱检测试验研究[J]. 电工技术, 2021, 19: 149-153.
- [10] YANG Tianhe, CHEN Weigen, WANG Pinyi. A review of all-optical photoacoustic spectroscopy as a gas sensing method[J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2021, 56(2): 143-170.
- [11] QIAO Shunda, MA Yufei, PATIMISCO Pietro, et al. Multi-pass quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy-based trace gas sensing[J]. Optics Letters, 2021, 46(5): 977-980.
- [12] LOU Cunguang, CHEN Hongjia, LI Xitong, et al. Graphene oxide and polydimethylsiloxane coated quartz tuning fork for improved sensitive near- and mid-infrared detection[J]. Optics Express, 2021, 29(13): 20190-20204.
- [13] LIU Tiantian, SU Zhenxi. Application of photoacoustic spectroscopy technology in detection of SF₆ decomposition[J]. Chinese Journal of Quantum Electronics, 2015, 32(5): 525-530.
刘添天,苏镇西. 光声光谱技术在SF₆分解产物中的应用研究[J]. 量子电子学报, 2015, 32(5): 525-530.
- [14] ZHANG Ying, ZHANG Xiaoxing, LI Junwei. On-line monitoring technology of SF₆ gas decomposition components based on photoacoustic spectroscopy[J]. High Voltage Engineering, 2016, 42(9): 2995-3002.
张英,张晓星,李军卫,等. 基于光声光谱法的SF₆气体分解组分在线监测技术[J]. 高电压技术, 2016, 42(9): 2995-3002.
- [15] YIN Xukun, DONG Lei, WU Hongpeng, et al. Highly sensitive SO₂ photoacoustic sensor for SF₆ decomposition detection using a compact mW-level diode-pumped solid-state laser emitting at 303 nm[J]. Optics Express, 2017, 25(26): 32581.
- [16] YAN Nianping, YU Qinxue, CAO Chunfeng, et al. Research progress of relationship between partial discharge and decomposition gas component in SF₆ electrical equipment[J]. Insulating Materials, 2013, 46(5): 1-3.
宴年平,于钦学,曹淳枫,等. SF₆电力设备局部放电与分解气体组分关系的研究进展[J]. 绝缘材料, 2013, 46(5): 1-3.
- [17] CHEN Ke, ZHANG Bo, GUO Min, 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.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] CHEN Ke, YU Qingxu, GONG Zhenfeng, et al. Ultra-high sensitive fiber-optic Fabry-Perot cantilever enhanced resonant photoacoustic spectroscopy[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 268: 205-209.
- [21] DONG Lei, YIN Xukun, WU Hongpeng, et al. Photoacoustic H₂S gas sensor for SF₆ decomposition analysis in an electric power system[J]. Optical Society of America, 2018: M2A-M5A.
- [22] CHENG Gang, CHEN Jiajin, CAO Yanan, et al. Influence of cylindrical photoacoustic cell structure and environmental factors on acoustic eigenfrequency[J]. Acta Photonica Sinica, 2020, 49(2): 0230001.
程刚,陈家金,曹亚南,等. 圆柱形光声池结构及环境因素对声学本征频率的影响[J]. 光子学报, 2020, 49(2): 0230001.
- [23] ZHAO Gang, TAN Wei, HOU Jiajia, et al. Calibration-free wavelength-modulation spectroscopy based on a swiftly determined wavelength-modulation frequency response function of a DFB laser[J]. Optics Express, 2016, 24(2): 1723-1730.
- [24] CHEN Ke, YU Zhihao, GONG Zhenfeng, et al. Lock-in white-light-interferometry-based all-optical photoacoustic spectrometer[J]. Optics Letters, 2018, 43(20): 5038-5041.

High Sensitivity Detection Technology of SF₆ Characteristic Decomposition Component SO₂ Based on UV Photoacoustic Spectroscopy

MA Fengxiang¹, ZHAO Yue¹, ZHAO Xinyu², WANG Nan²,
ZHU Taiyun¹, HANG Chen¹, CHEN Ke²

(1 *Electric Power Research Institute, State Grid Anhui Electric Power Co., Ltd., Hefei 230601, China*)

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

Abstract: SF₆ gas is a chemically stable and non-toxic inert gas with excellent insulation and arc extinguishing properties. It is widely used as an insulating medium in high-voltage electrical equipment. SF₆ decomposes under a strong electromagnetic field to produce a variety of low-fluorine sulfides and then chemically reacts with impurities such as trace H₂O and O₂ existing in the equipment to produce HF, SO₂F₂, CO, CF₄, H₂S, SO₂ and other gases. The type and severity of faults inside the equipment are closely related to the type and content of SF₆ decomposition products. SO₂ gas is one of the important characteristic components of SF₆ decomposition products, which can effectively reflect the severity of latent faults inside SF₆ gas insulation equipment and is highly corrosive. The increase of SO₂ content will aggravate metal surface corrosion and increase the degree of discharge. Therefore, real-time monitoring of trace SO₂ concentration is an important means to ensure the safe and stable operation of power systems. Photoacoustic Spectroscopy (PAS) based on the Beer-Lambert absorption law has been applied in the detection of SF₆ decomposition products due to its advantages of no carrier gas, high detection sensitivity, good selectivity and fast response speed. SO₂ gas was excited to a high-energy state after absorbing a broad-spectrum light of 275 nm. The life of the high-energy state was extremely short. The modulated excitation light source caused the temperature in the Photoacoustic Cell (PAC) to change periodically, and the pressure inside the non-resonant PAC with good sealing changed accordingly, generating a Photoacoustic (PA) signal. The signal processing unit inverted the concentration information of the SO₂ gas to be measured according to the amplitude of the PA signal detected by the acoustic sensor. A set of SO₂ detection device based on ultraviolet PAS was built using a miniaturized non-resonant PAC with a gas chamber volume of only 0.79 mL, which realized the high-sensitivity detection of SO₂ in SF₆ background gas. An Ultraviolet Light Emitting Diode (UV-LED) with a central wavelength of 275 nm and an output optical power of 3.233 mW was selected as the PA excitation light source of SO₂ gas, which avoided the absorption interference of ultra-high concentration SF₆ background gas and greatly reduced the system cost. The modulated excitation beam passed through the ultraviolet quartz window and vertically passed through the gas to be measured in the PAC and exited from the window at the exit end. The internal pressure of the non-resonant PAC was evenly distributed. Two acoustic sensors were symmetrically embedded in the PAC to receive the exciting sound signal in real-time and convert it into an electrical signal. Finally, the concentration information of the gas to be measured was calculated. The amplitude-frequency response of the non-resonant PA system was tested to obtain the best PA signal amplitude. In the range of 0 Hz to 500 Hz, the maximum frequency response of the system occurred at 40 Hz, and the PA signal amplitude was the highest when the operating frequency was 40 Hz. The detection sensitivity and linear response of this PA system were evaluated. Different concentrations of SO₂/SF₆ mixed gas were filled into the non-resonant PAC to analyze the PA response of the system to SO₂ gas. In the concentration range of 0 ppm to 100 ppm, there was a good linear relationship between the excitation PA signal amplitude and the SO₂/SF₆ mixed gas concentration, with a responsivity of 5.59 μV/ppm. The system's Minimum Detection Limit (MDL) was mainly affected by acoustic sensor noise and the background drift in the cell wall and window absorption. The normalized noise equivalent absorption (NNEA) coefficient normalized the absorption line intensity and the effective power of the excitation light. The NNEA coefficient was

$7.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \text{ W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$. The detection sensitivity and stability of the system were evaluated by Allan-Werle deviation analysis. The Allan-Werle deviation analysis results showed that the Allan-Werle variance showed a continuous downward trend with the increase of the average time, indicating that the system has good stability, and the white noise in the system mainly limited the detection sensitivity. Therefore, the sensitivity of the detection system can be improved by a longer averaging time. The MDL of the system for SO₂ reached 0.1 ppm with an average time of 100 s. The proposed high-sensitivity SO₂ gas in-situ detection technology provided an effective solution for judging the failure degree of SF₆ gas insulation equipment.

Key words: Gas insulation equipment; SF₆ characteristic decomposition components; Trace gas detection; Photoacoustic spectroscopy; Non-resonant photoacoustic cell

OCIS Codes: 280.4788; 300.1030; 300.6370; 300.6540