

文章编号: 1001-3806(2018)05-0593-06

基于可调谐 CO₂ 激光器的 SF₆ 差分光声检测研究

郭 红, 王新兵*, 左都罗, 陈宝锭

(华中科技大学 武汉光电国家研究中心, 武汉 430074)

摘要: 为了对电力场所 SF₆ 气体浓度进行有效监测, 采用光声光谱气体检测技术, 基于波长可调谐 CO₂ 激光器, 设计了一套大气环境下的 SF₆ 痕量气体检测系统, 并提出一种差分光声光谱技术以提升光声系统的检测灵敏度。结果表明, 所设计的 SF₆ 气体检测光声系统的共振中心频率为 1066Hz, 品质因数为 32.04, 光声池常数为 89.74Pa·m·W⁻¹; 利用单谱线光声法, 在激光谱线 10P12 处检测 SF₆ 气体的灵敏度为 0.06×10^{-6} (体积分数); 采用差分光声光谱气体技术后, 在激光谱线 10P12 和 10P16 处 3W 强度调制光的照射下, 光声系统的灵敏度提升到 0.02×10^{-6} (体积分数)。差分光声光谱技术能有效降低噪声影响, 提升光声检测系统的灵敏度, 具有一定的实用价值。

关键词: 激光技术; 六氟化硫; 差分光声光谱; 光声腔

中图分类号: O433.1; TN249

文献标志码: A

doi: 10.7510/jgis. issn. 1001-3806. 2018. 05. 003

Research of SF₆ detection by means of differential photoacoustic spectroscopy with tunable CO₂ laser

GUO Hong, WANG Xinbing, ZUO Duluo, CHEN Baoding

(Wuhan National Laboratory for Optoelectronic, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: In order to monitor SF₆ gas concentration in electric power site effectively, based on wavelength tunable CO₂ laser, a set of SF₆ trace gas detection system under atmospheric environment was designed by means of photoacoustic spectroscopy gas detection technology. Differential photoacoustic spectroscopy technique was proposed to improve detection sensitivity of photoacoustic system. The results show that resonant center frequency of the designed SF₆ gas detection photoacoustic system is 1066Hz, quality factor is 32.04 and photoacoustic pool constant is 89.74 Pa·m·W⁻¹. Sensitivity of SF₆ gas detection at laser spectral line 10P12 is 0.06×10^{-6} (volume fraction) by using single spectrum photoacoustic method. Sensitivity of photoacoustic system at 10P12 and 10P16 and at 3W modulated light increases to 0.02×10^{-6} (volume fraction) after using differential photoacoustic spectroscopy gas technology. Differential photoacoustic spectroscopy can effectively reduce noise effect and enhance the sensitivity of photoacoustic detection system. It has practical value.

Key words: laser technique; SF₆; differential photoacoustic spectroscopy; photoacoustic cell

引言

SF₆ 气体是一种具有良好绝缘和灭弧能力的惰性气体, 广泛应用于变压器、互感器、高压开关等电气设备中^[1-2]。但是 SF₆ 在强烈的电晕、电弧放电等条件下会分解产生氟化氢等腐蚀性剧毒物质, 危害公共健康, 同时腐蚀性分解物以及高温、老化等因素会诱发电力设备损坏, 引起 SF₆ 泄漏, 降低电气设备的绝缘和灭弧

性能, 严重威胁电气设备的安全稳定运行。SF₆ 还是一种温室气体, 其全球变暖潜能值 (global warming potential, GWP) 是 CO₂ 的 23900 倍, 在可预见的未来排放到大气中的 SF₆ 会持续加重全球变暖^[3]。为了减少 SF₆ 排放、保证电力系统安全运行, 需要对电力场所中 SF₆ 浓度进行有效监测。

目前 SF₆ 的检测方法主要有气体密度检测技术^[4]、红外吸收光谱技术^[5]、气相色谱技术等。这些技术都存在一定不足, 不能完全满足 SF₆ 监测需要, 例如: 气体密度检测技术检测误差较大; 红外吸收光谱技术测量浓度范围较小; 气相色谱技术耗时较长且很难实现现场检测。光声光谱 (photoacoustic spectroscopy, PAS) 技术具有灵敏度高、选择性好、检测浓度范围大

作者简介: 郭 红(1994-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为激光光声光谱的研究与应用。

* 通讯联系人。E-mail: xbwang@hust.edu.cn

收稿日期: 2017-12-06; 收到修改稿日期: 2018-01-19

等优点,广泛应用于工农业生产^[6-7]、环境监测^[8-10]、生物医学^[11-13]等众多领域的气体检测^[14-15]。近年来,运用光声技术检测 SF₆ 气体逐渐成为研究热点,东北电力大学^[16-17]、西南科技大学^[18]、意大利巴里理工^[19-21]、伊朗德黑兰理工^[22-23]等研究单位都在这方面做了一定工作,在灵敏度方面达到了 10⁻⁹ 甚至 10⁻¹² 量级,但这些研究中, SF₆ 检测的背景气采用的主要是 N₂ 等红外波段吸收极弱的气体,并没有考虑到大气环境下空气自身吸收的影响。实际上空气自身在红外波段有一定的吸收能力。实测结果表明,空气自身的光声信号与体积分数为 0.1 × 10⁻⁶ 的 SF₆ 气体基本相当,而传统的单谱线光声光谱气体检测技术在大气环境下的检测灵敏度受到严重限制。

本文中基于光声光谱技术,结合大气环境的检测条件,基于波长可调谐 CO₂ 激光器设计了一套具有良好稳定性的 SF₆ 泄漏检测系统,并在此基础上参照差

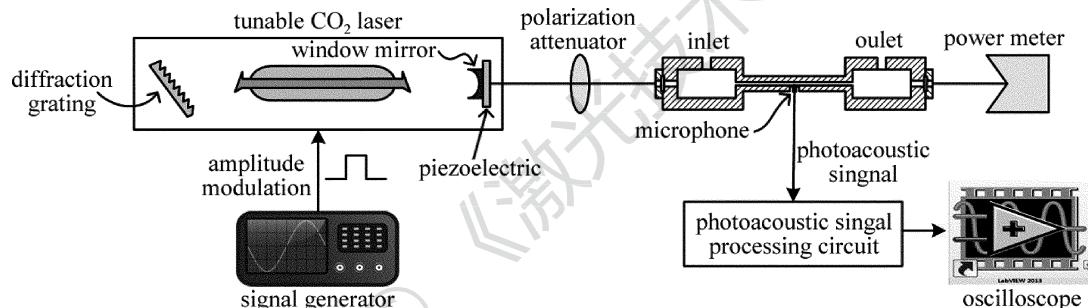


Fig. 1 Schematic diagram of photoacoustic detection system

光,经偏振衰减器后照射光声腔内气体,气体分子周期性吸收光能激发和无辐射弛豫放热,使腔内气体周期性胀缩产生热声波,再经麦克风检测转换为电信号,所获电信号经过数据处理后便可得出 SF₆ 气体的体积分数。

1.2 SF₆ 检测谱线的选择

SF₆ 气体检测谱线的选择需要同时考虑吸收谱线的强度和位置,较高的吸收强度可以有效提高光声信号幅值,适当的吸收谱线位置则可以尽量避开干扰气

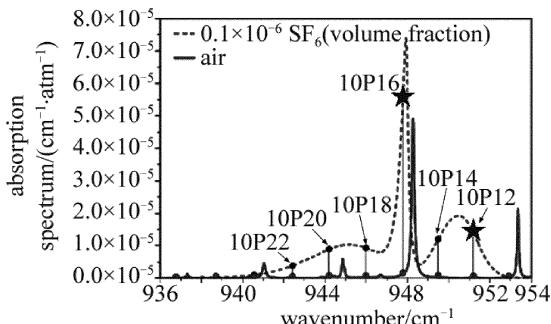


Fig. 2 Absorption spectrum of 0.1 × 10⁻⁶ SF₆ and air

分吸收光谱法提出一种差分光声光谱技术,以尽量降低空气自身光声信号及电噪声、背景噪声的影响,提升光声检测的灵敏度。

1 光声光谱气体检测系统

1.1 检测系统总体结构

所设计 SF₆ 光声检测系统包括光源、光声腔和光声信号检测处理 3 个模块,其结构示意图见图 1。该光声检测系统中光源使用的是相干公司 GEM SELECT-100 型波长可调谐 CO₂ 激光器,其激光束半径为 1.9 mm ± 0.2 mm,光束发散角为 5 mrad。在光声信号检测处理模块中并没有使用放大器,而是将驻极体麦克风检测到的光声信号滤波后直接输出,在后续研究中可以通过增加放大器的方式进一步提升所设计光声检测系统的灵敏度。

在工作时,CO₂ 激光器输出确定波数的强度调制

体的吸收峰,从而降低光声系统总体噪声。图 2 是在 1.01 × 10⁵ Pa (1 atm)、20℃ 条件下基于 HITRAN 数据库^[24]计算的体积分数为 0.1 × 10⁻⁶ 的六氟化硫 (SF₆) 和标准空气^[7] 的红外吸收光谱。考虑其吸收光谱的强度和位置,可选择 947. 777 cm⁻¹ 和 947. 93 cm⁻¹^[14-21] 两条谱线。

在图 2 中,还以点的形式标出了 CO₂ 激光输出谱线处 SF₆ 及标准气的吸收强度。由图 2 可见,在 CO₂ 激光器每一个输出谱线位置,空气均有一个强度在 10⁻⁶ cm⁻¹ (0.1 MPa)⁻¹ (10⁻⁶ cm⁻¹ · atm⁻¹) 量级的吸收峰,该数值约为体积分数为 0.1 × 10⁻⁶ 的 SF₆ 吸收系数的 20% 左右,在光声检测时空气自身的光声效应会产生严重影响,因此本文中以空气作为背景气体,研究了大气环境下光声光谱检测的实际情况。

之前 SF₆ 检测谱线主要选择的是 947. 777 cm⁻¹ 和 947. 93 cm⁻¹,但由图 2 可以看出,947. 93 cm⁻¹ 并不是 CO₂ 激光器的输出谱线。结合 CO₂ 激光器输出谱线位置及 SF₆ 吸收强度,同时避开标准空气的吸收峰位置,本文中

选用 10P16 (947.777 cm⁻¹) 和 10P12 (951.203 cm⁻¹) 作为检测谱线, 如图 2 所示。

1.3 光声腔设计

本文中所设计 SF₆ 光声检测系统采用的是不锈钢材质的圆柱形 1 阶纵向光声腔, 其结构如图 3 所示, 主要由共振腔、缓冲室和窗镜组成。本研究在设计过程中, 为了保障光声腔具有良好的声共振特性, 需要选取适当的共振频率和腔常数。

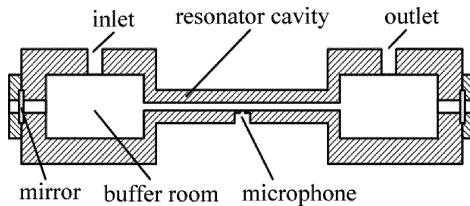


Fig. 3 Schematic diagram of photoacoustic cell

共振频率是描述光声腔工作状态的参量, 以共振频率调制光源可使光声腔工作于共振态, 此时光声信号有极大值^[25]。共振频率与光声腔几何尺寸的关系可表示为:

$$f_{100} = \frac{v_s}{2[L + 16R/(3\pi)]} \quad (1)$$

式中, f_{100} 是 1 阶纵向光声腔的共振频率, v_s 是腔内气体中的声速, L 和 R 分别为共振腔长度和半径。由(1)式可知, 相同条件下共振频率随共振腔长度和半径的增大而减小。另外, 在选取共振频率时, 需要考虑系统的低频噪声和传声器的频率响应, 为了较好地抑制低频噪声 (1/f 噪声), 一般要求光声腔共振频率高于 1 kHz, 光声腔共振频率的上限则取决于传声器的频率响应特性, 一般取所使用传声器频率响应平坦区间的最大频率, 在本文中其数值为 5 kHz。

腔常数表征了光声腔将腔内气体吸收的光能转化为声能的能力^[25], 对于工作于共振频率的 1 阶纵向光声腔其腔常数表示为:

$$C_{100} = \frac{2(\gamma - 1)Q_{100}L}{\pi^2 V_{cell} f_{100}} \quad (2)$$

式中, C_{100} 为 1 阶纵向光声腔的腔常数, V_{cell} 为共振腔体积, Q_{100} 为光声腔品质因数, $\gamma = c_p/c_v$ 为定压比热 c_p 与定容比热 c_v 之比。

品质因数 Q 描述了光声腔内能量积累与损耗的比例关系^[25], 其值可由下式计算得到:

$$Q_{100} = \frac{R}{\delta_v + (\gamma - 1)\delta_{th}(1 + 2R/L)} \quad (3)$$

式中, δ_v 为粘性边界层, 且 $\delta_v = \sqrt{2\eta/(\rho\omega)}$; δ_{th} 为热边

界层厚度, 且 $\delta_{th} = \sqrt{2\kappa/(\rho\omega c_p)}$; η 为气体的粘滞系数; ρ 为气体密度; $\omega = 2\pi f$ 为调制角频率; κ 为气体的热导率。

由(2)式绘制了不同半径光声腔腔常数与腔长的关系图, 结果如图 4 所示。

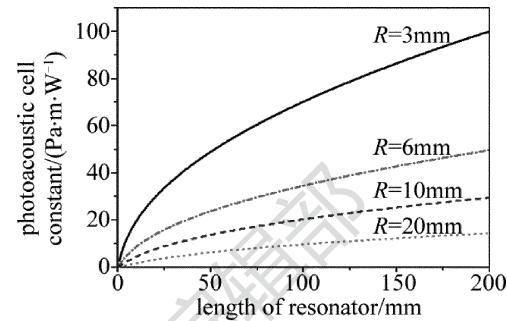


Fig. 4 Relationship between photoacoustic cell constant and resonator length with different resonator radius

由图 4 可知, 共振腔半径越小及腔长越长时, 腔常数越大。但腔常数主要取决于共振腔半径, 而在实际条件下, 共振腔半径不可能无限小, 其最小值取决于激光束半径。综合考虑光声腔共振频率和腔常数, 选取共振腔长为 160 mm, 半径为 3 mm。在 20°C, 0.1 MPa, 空气为载气的条件下, 空气中声速为 349.2 m/s, 此时该尺寸光声腔仿真获得的共振频率为 1058 Hz, 品质因数为 31, 腔常数为 87.49 Pa · m · W⁻¹。

为确定制作完成的光声腔的实际共振频率和腔常数, 实验测量了光声腔的频率响应曲线, 结果如图 5 所示。图中实线是对采样点数据进行洛伦兹拟合的结果, 由拟合结果可知, 光声腔的实测共振频率为 1066 Hz, 这与仿真值有一定差异。分析原因是由于: (1) 光声腔加工中会产生的一定的尺寸误差; (2) 实验时温度与仿真取值不同而使得声速比仿真值略大, 从而造成共振频率偏移, 可见温度对光声信号的影响。但通过在实际实验过程中对环境温度的监测, 由于环境温度变化较小, 对实验结果准确性的影响不大。

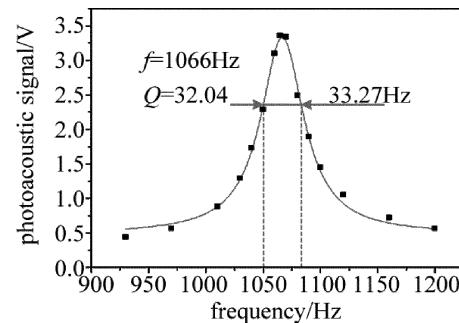


Fig. 5 Frequency response curve of photoacoustic cell

图 5 中, 标出的 33.27 Hz 是光声腔频率响应曲线

$\sqrt{2}$ 高度处的全线宽,由共振频率除以该全线宽便可计算出品质因数为32.04。此外通过光声信号表达式结合光声信号幅值、 SF_6 气体体积分数、入射光功率等参量可以反演计算出腔常数为 $89.74\text{Pa}\cdot\text{m}\cdot\text{W}^{-1}$ 。光声腔腔常数的实测值与仿真值间出现误差主要是因为:(1)温湿度等环境参量与仿真时所取值不同,造成共振频率偏移;(2)光声腔内壁的粗糙度难以达到理想情况;(3)仿真时所取得诸如动力粘度、导热系数等参量均为近似值,与实验条件下的实际参量并不相等。但总体而言,制作的不锈钢光声腔的特性参量仿真值与实验值基本一致,光声腔腔常数较高,符合设计预期。

2 实验结果与分析

2.1 单谱线光声 SF_6 气体检测

为对比差分光声光谱技术与传统单谱线光声光谱技术的灵敏度,首先在所设计光声检测系统上做了单谱线光声光谱法 SF_6 检测的相关实验。选取远离标准空气吸收峰谱线的 SF_6 吸收谱线为 951.203cm^{-1} 位置处检测,并在3W光功率下测量获得的光声信号与 SF_6 气体体积分数的关系如图6中圆点所示。

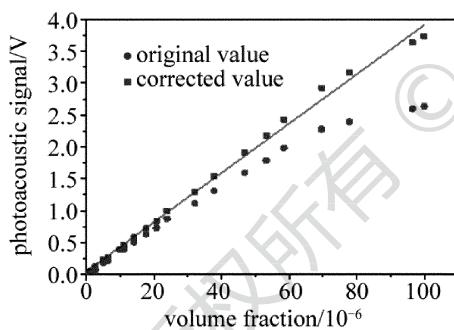


Fig. 6 Relationship between photoacoustic signal and SF_6 concentration

由图6可见,在体积分数为 60×10^{-6} 以下时,光声信号与浓度呈良好的线性关系,但在更高浓度时光声信号出现了类似饱和的现象。这是因为体积分数高时, SF_6 对入射激光吸收强烈,此时光声腔中激光功率在纵向上有明显的指数分布,其激励的模式与均匀光功率时的1阶纵向模式完全不同,此外共振腔中激光功率要明显小于入射光功率,故而光声信号幅值不再随体积分数线性增加。为验证上述推论,通过朗伯-比尔定律结合入射光功率,计算出共振腔中部的光功率,并以此功率与入射光功率间的比值修正所测光声信号幅值,修正后的结果如图6中方形点所示。

由图6可见,在对光声信号进行修正后,其在较高

体积分数时恢复了近乎线性的增长,这证明前面的分析是正确的。但即使修正后,在高体积分数时光声信号增长趋势仍比低体积分数时较缓,这是因为前面提到的光声腔中激发的共振模式因功率不均匀而受到破坏。将体积分数为 60×10^{-6} 以内修正后的数据提出,单独做线性拟合,可以获得的光声信号幅值 S_{PA} 与 SF_6 的体积分数 c 的关系式为:

$$S_{PA} = 0.0408 \cdot c + 0.0028 \quad (4)$$

式中,光声信号 S_{PA} 单位为伏特,0.0028为噪声项。为对比噪声项的拟合值与实验值,也为后续灵敏度计算方便,测定了所设计光声系统的总体噪声,实验中激光波数、功率和调制信号与定标时相同。需要指出的是,为了模拟环境噪声,在光声检测装置周围打开了一些诸如机械泵的设备,测量结果如图7所示。

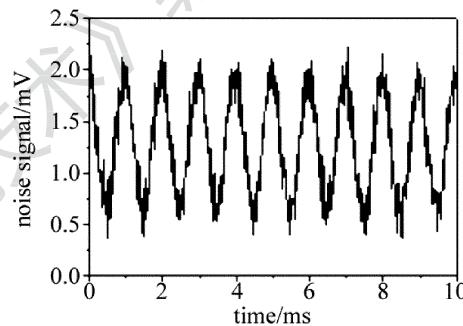


Fig. 7 Relationship between noise signal and time of photoacoustic detection system

由图7可见,光声检测系统的总体噪声约为 2.3mV ,波形呈正弦状,且频率与光源调制频率相同,这表明所设计光声检测系统的噪声主要来自背景噪声和空气自身的光声信号。

依据定标实验中体积分数为 1×10^{-6} 的 SF_6 标准气的光声信号数据和系统噪声幅值,结合灵敏度的表达式: $c_{min} = c/R_{SNR}$,可以得出所设计光声检测系统在 951.203cm^{-1} 处对六氟化硫气体的检测灵敏度约为 0.06×10^{-6} (体积分数)。

2.2 差分光声光谱技术

传统单谱线光声检测法对 SF_6 气体的检测灵敏度可达 10^{-9} 甚至 10^{-12} 量级,但是以上灵敏度是在氮气等红外波段吸收极弱气体作为背景气的条件下获得的,并没有考虑背景气体的影响。实际上,由图6和图7可知,空气自身光声效应所产生的噪声与 10^{-7} 量级 SF_6 的光声信号基本相当,故单谱线光声技术无法在大气条件下实现 10^{-12} 或 10^{-9} 量级的 SF_6 检测。为突破空气自身光声效应对光声检测法灵敏度的限制,本文中基于波长可调谐 CO_2 激光器,提出了一种基于双

谱线检测差分光声光谱技术。

实验中在 951.203 cm⁻¹ 和 947.777 cm⁻¹ 处分别对 SF₆ 气体体积分数进行定标, 需要指出的是: 在 947.777 cm⁻¹ 处的数据对吸收光功率做修正后, 对两波数入射光功率的差异也做了修正。两波数处光声信号与 SF₆ 体积分数的关系数据见于图 8。

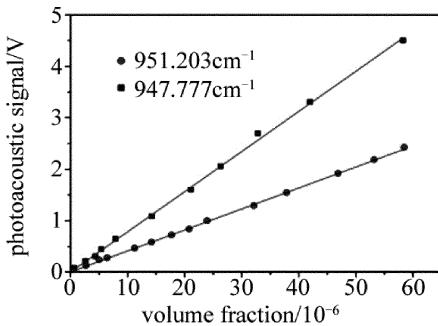


Fig. 8 Corrected relationship between photoacoustic signal and SF₆ concentration at 951.203 cm⁻¹ and 947.777 cm⁻¹

图 8 中分别对两波长的定标实验数据进行了拟合, 拟合优度均达到了 99.9%, 拟合获得的光声信号表达式为:

$$S_{PA,1} = 0.0408 \cdot c + 0.0028 \quad (5)$$

$$S_{PA,2} = 0.0791 \cdot c + 0.0035 \quad (6)$$

两式作差得:

$$c = \frac{S_{PA,2} - S_{PA,1} - 0.0007}{0.0382} \quad (7)$$

该式即为差分光声光谱 SF₆ 气体检测体积分数的表达式。

定标之后于 951.203 cm⁻¹ 处分别测得体积分数为 1×10^{-6} 和体积分数为 10×10^{-6} 的 SF₆ 标准气的光声信号, 修正后的结果分别 0.044V 和 0.4035V, 再检测 947.777 cm⁻¹ 处相同 SF₆ 标准气的光声信号, 修正后所得光声信号幅值分别为 0.0818V 和 0.8047V, 将上述实验结果代入(7)式, 得到的体积分数分别为 0.97×10^{-6} 和 10.4×10^{-6} , 与标准气体的体积分数误差较小, 这说明差分光声光谱的准确性相对较好。

由体积分数为 1×10^{-6} 的 SF₆ 的实验数据, 结合灵敏度计算公式可以计算出采用差分光声光谱法后灵敏度的值为 0.02×10^{-6} (体积分数), 相较于单谱线光声检测法的测量结果检测线灵敏度略有提升, 若采用空气吸收更为接近的两条谱线, 则噪声项近乎为零, 那时将可进一步提升灵敏度。

3 结 论

采用波长可调谐 CO₂ 激光器设计了一套能够在

大气环境下检测 SF₆ 的光声检测系统, 文中对所设计光声系统的基本参量及检测特性做了详细分析, 主要成果如下:(1)运用所设计光声系统对 SF₆ 体积分数做单谱线光声检测, 并就检测过程中发现的高体积分数时光声信号类似饱和现象, 提出了通过修正腔中光功率进而修正光声信号的方法, 并基于实验数据计算出单谱线检测时, 光声系统对 SF₆ 气体检测的灵敏度为 0.06×10^{-6} (体积分数);(2)提出了差分光声光谱技术, 从实验结果看, 采用该方法后所设计光声系统对 SF₆ 的灵敏度为 0.02×10^{-6} (体积分数), 灵敏度确实有所提高, 且如果选用空气吸收更为接近的谱线, 则可进一步提升光声系统的灵敏度。

参 考 文 献

- [1] LIU Ch, ZHANG W, XU M, et al. A study of aging property of pressboard in gas insulator transformer [C] // IEEE International Conference on Dielectrics, 2016. New York, USA: IEEE, 2016: 978-982.
- [2] FILHO J G R, SANS R M, MARTINEZ M L B, et al. Very fast transient overvoltage waveshapes in a 500kV gas insulated switchgear setup[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2016, 32(3): 17-23.
- [3] DERVOS C T, VASSILIOU P. Sulfur Hexafluoride (SF₆): Global environmental effects and toxic byproduct formation[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2000, 50(1): 137-141.
- [4] CHEETHAM P, HELLANY A, JONES S. Density monitoring of high-voltage SF₆ circuit breakers[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2015, 31(2): 6-13.
- [5] KARIMINEZHAD H, PARVIN P, BORNA F, et al. SF₆ leak detection of high-voltage installations using TEA-CO₂ laser-based DIAL [J]. Optics and Lasers in Engineering, 2010, 48(4): 491-499.
- [6] 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.
- [7] WANG Zh, LI Zh L, REN W. Quartz-enhanced photoacoustic detection of ethylene using a 10.5 μm quantum cascade laser[J]. Optics Express, 2016, 24(4): 4143-4154.
- [8] SICILIANI M, VICIANI S, BORRI S, et al. Widely-tunable mid-infrared fiber-coupled quartz-enhanced photoacoustic sensor for environmental monitoring [J]. Optics Express, 2014, 22(23): 28222-28231.
- [9] JAHJAH M, JIANG W, SANCHEZ N P, et al. Atmospheric CH₄ and N₂O measurements near Greater Houston area landfills using a QCL-based QEPAS sensor system during DISCOVER-AQ 2013[J]. Optics Letters, 2014, 39(4): 957-960.
- [10] ZHU W, LIU Q, WU Y. Aerosol absorption measurement at SWIR with water vapor interference using a differential photoacoustic spectrometer[J]. Optics Express, 2015, 23(18): 23108-23116.
- [11] TING F, JOSEPH E P, KENNETH M K, et al. Characterization of bone microstructure using photoacoustic spectrum analysis[J]. Optics Express, 2015, 23(19): 25217-25224.
- [12] HUSSAIN A, PETERSEN W, STALEY J, et al. Quantitative blood oxygen saturation imaging using combined photoacoustics and acous-

- to-optics[J]. Optics Letters, 2015, 41(8): 1720-1723.
- [13] FENG T, LI Q Ch, ZHANG Ch, *et al.* Characterizing cellular morphology by photoacoustic spectrum analysis with an ultra-broadband optical ultrasonic detector[J]. Optics Express, 2016, 26(17): 19853-19862.
- [14] SHI M K, HU B, YING H Sh, *et al.* Research of photoacoustic spectroscopy effect of ethylene concentration detected by laser[J]. Laser Technology, 2016, 40(3): 426-431 (in Chinese).
- [15] CHEN Y, GAO G Z, CAI T D. The technology of ethylene detection based on photoacoustic spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(5): 511001 (in Chinese).
- [16] XU Y ZH, ZHOU H J, LI B, *et al.* Study on detection of SF₆ gas leakage based on photoacoustic spectrometry [C]// International Conference on Measuring Technology and Mechatronics Automation, 2009. ICMTMA 09. New York, USA: IEEE, 2009:261-265.
- [17] WU G L. Study on detection device of trace sulfur hexafluoride gas [D]. Changchun: Northeast Electric Power University, 2015:1-48 (in Chinese).
- [18] LI Y. Research on SF₆ gas detection by photoacoustic spectroscopy and its application[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2015:1-60 (in Chinese).
- [19] BERNACKI B E, SCAMARCIO G, KRIESEL J, *et al.* PArt-per-trillion level SF₆ detection using a quartz enhanced photoacoustic spectroscopy-based sensor with single-mode fiber-coupled quantum cascade laser excitation [J]. Optics Letters, 2012, 37(21): 4461-4463.
- [20] SAMPAOLO A, PATIMISCO P, GIGLIO M, *et al.* Highly sensitive gas leak detector based on a quartz-enhanced photoacoustic SF₆ sensor[J]. Optics Express, 2016, 24(14): 15872-15881.
- [21] SPAGNOLO V, PATIMISCO P, BORRI S, *et al.* Mid-infrared fiber-coupled QCL-QEPAS sensor[J]. Applied Physics, 2013, B112(1): 25-33.
- [22] DIBAEE B, PARVIN P, BAVALI A, *et al.* Effect of colliding partners on the performance of SF₆ and SO₂ trace measurements in photoacoustic spectroscopy[J]. Applied Optics, 2015, 54(30): 8971-8981.
- [23] MOHEBBIFAR M R, KHALILZADEH J, DIBAEE B, *et al.* Effect of buffer gases on the performance of SO₂ trace measurement based on photoacoustic spectroscopy[J]. Infrared Physics & Technology, 2014, 65(7): 61-66.
- [24] GORDON I E, ROTHMAN L S, HILL C, *et al.* The HITRAN2016 molecular spectroscopic database[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2017, 130(11):4-50.
- [25] YIN Q R. Photoacoustic photothermal technology and its application [M]. Beijing: The Science Publishing Company, 1991:149-157 (in Chinese).