

文章编号: 1001-3806(2016)03-0426-06

激光检测乙烯浓度的光声光谱效应研究

史明坤, 胡兵*, 应花山, 邹非, 纪明阔
(华中科技大学 光学与电子信息学院, 武汉 430074)

摘要: 为了解决生物医疗、石油化工行业微量乙烯浓度难以检测的问题, 采用 CO_2 激光击穿装有乙烯气体的光声池产生光声光谱效应, 进行了微量乙烯浓度的检测, 设计并优化了光声池尺寸, 研究了激光谱线 10P(16) 和 10P(18) 与乙烯吸收系数、乙烯气体浓度与光声信号之间的关系。结果表明, 光声光谱气体检测系统的共振中心频率为 833Hz, 品质因数为 20.8, 光声池常数为 $2323\text{Pa} \cdot \text{cm}/\text{W}$; 当激光功率为 3.6W 时, 在两种激光谱线的照射下, 光声信号与乙烯气体体积分数之间均成良好的线性关系, 其线性拟合优度分别为 0.99744 和 0.99802, 系统的最低检测浓度可达 0.9nmol/L。实验结果与理论分析相吻合, 验证了光声光谱效应对微量乙烯浓度的检测具有良好的应用价值。

关键词: 激光技术; 微量乙烯浓度; 光声光谱; 激光谱线; 光声池

中图分类号: O433

文献标志码: A

doi: 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2016.03.027

Research of photoacoustic spectroscopy effect of ethylene concentration detected by laser

SHI Mingkun, HU Bing, YING Huashan, ZOU Fei, JI Mingkuo

(College of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: In order to solve the problem of ethylene detection of trace concentration in biomedical, petrochemical industry, CO_2 laser was used to excite photoacoustic spectroscopy effect in photoacoustic cell for ethylene concentration detection. Parameters of photoacoustic cell was designed and optimized. The relationship between laser lines 10P(16), 10P(18) and ethylene absorption coefficient was investigated, and the link of ethylene concentration and photoacoustic signal was studied. Through theoretical analysis and experimental research, the results show that parameters of photoacoustic system are: center of resonant frequency of 833Hz, quality factor of 20.8, and photoacoustic cell of $2323\text{Pa} \cdot \text{cm}/\text{W}$. When laser power is 3.6W, photoacoustic signal and ethylene volume fraction get good linear relationship under the irradiation of two laser spectrum. Linear fit is 0.99744 and 0.99802 respectively. The minimum detectable concentration of system is 0.9nmol/L. Experimental results and theoretical analysis verify the effect of photoacoustic spectroscopy detection of trace concentrations of ethylene has good application value.

Key words: laser technique; trace ethylene concentration; photoacoustic spectroscopy; laser line; photoacoustic cell

引 言

乙烯(C_2H_4)气体的浓度检测在很多领域中有着重要的作用,通过检测植物产生的乙烯浓度可以对植物的生长过程进行分析及研究,测量人体呼出气体的乙烯含量可用于研究人体内细胞的脂质过氧化作用^[1],对相关疾病的产生机理进行分析,使得病变能较早被检测并预防。不仅如此,国家标准 GB/T 7252-2001 认定乙烯气体是变压器油中溶解的一种故障特征气体,乙烯气体浓度的检测对油浸式变压器故障判

断起到较大作用。传统气体检测方法有气相色谱法、传感器阵列法、傅里叶红外光谱法等^[2-4]。这些方法存在着不足:气相色谱的色谱柱易老化受到污染,检测周期较长;传感器阵列线性度较差,难以长期稳定工作;傅里叶红外光谱技术的灵敏度和线性度较低。

光声光谱技术(photoacoustic spectroscopy technique, PAST)是一种有效的气体浓度检测方法,具有适用范围广、灵敏度高、选择性好和操作简便等特点。光声光谱技术根据光源种类的不同可满足大多数气体浓度检测的需要。激光光声光谱技术中使用的激光器有 CO_2 激光器、二极管激光器、量子级联激光器和光学参变振荡器等。 C_2H_4 的强吸收带为 $8.9\mu\text{m} \sim 11.9\mu\text{m}$, 其它类别激光器均难以适用,且相比于其它几种激光器, CO_2 激光器激输出光功率高,其组成的光

作者简介:史明坤(1989-),男,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:hubing@hust.edu.cn

收稿日期:2015-03-06;收到修改稿日期:2015-04-20

声光谱系统检测极限浓度很低(通常低于 1nmol/L)。KERR 和 ATWOOD^[5]于 1968 年首次采用 CO₂ 激光光声光谱法对 CO₂ 气体进行检测,此后以 CO₂ 激光器为光源的光声光谱技术得到了广泛的应用与关注^[6],然而国内大多使用二极管激光器、量子级联激光器。以二极管激光器为光源的光声光谱气体检测极限多为 0.1 μmol/L ~ 0.3 μmol/L^[7-8],2013 年 TAN 等人^[9]以光功率为 80mW 的量子级联激光器检测 CH₄,检测极限达到 8.4nmol/L,然而对采用 CO₂ 激光器组成的光声光谱系统鲜有报道。

本文中基于纵向共振光声光谱技术原理,采用 CO₂ 激光器构建了一种低检测极限(低于 1nmol/L)的光声光谱气体检测系统,设计并优化了光声池尺寸,分析研究了光声信号、气体浓度、调制频率及激光功率等参量之间的关系,通过实验确定了光声光谱系统的共振中心频率 f_0 、品质因数 Q 等几大基本参量,并对系统噪声及理论最低检测极限进行了分析与计算。

1 实验方法与原理分析

1.1 检测装置整体结构

光声光谱实验装置原理图如图 1 所示,主要由 CO₂ 激光器、斩波器、光声池、锁相放大器、计算机及 CO₂ 光谱仪组成。连续的激光经过斩波器调制,变为断续光束后,穿过充满待测气体的光声池,然后进入 CO₂ 光谱仪或光功率计。气体吸收调制光后产生周期性压强变化,即产生声波。在共振工作模式下声波被

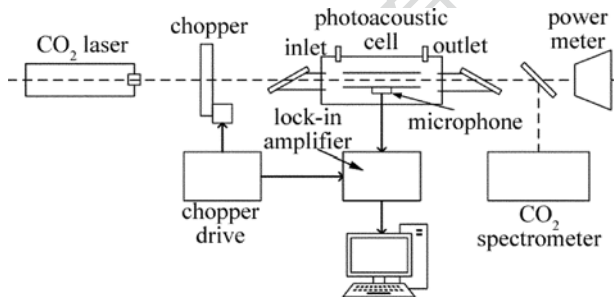


Fig. 1 Schematic diagram of photoacoustic spectroscopy device

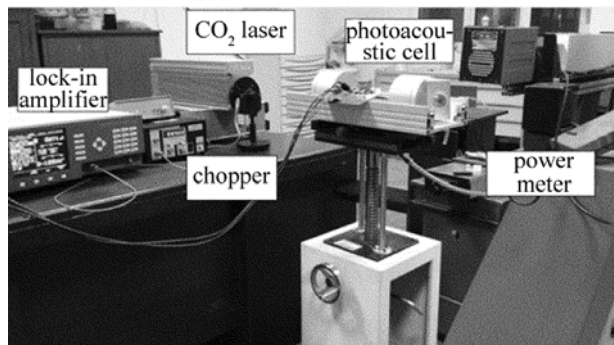


Fig. 2 Diagram of experimental equipment

共振腔放大,放大后的声波由微音器 EK-23024 检出,微音器检出的信号与斩波器生成的参考信号一起送入 7280 DSP 锁相放大器中进行互相关检测,锁相放大器频率与光调制频率一致即可检出微弱声信号的幅度值,该值最后送入计算机进行处理。实验装置实物图如图 2 所示,由于斩波器、锁相放大器等均为固定的模块,在整个实验装置中光源的选择和光声池的设计与优化成为了构建光声光谱检测系统的重要环节。

1.2 光声光谱检测结构原理分析

光声光谱检测系统有两种基本的工作模式,即共振模式和非共振模式。在非共振模式下,光源的调制频率远小于光声池中共振腔的第一共振频率,光声池中无声波能量的聚集。随着调制频率的增加,当共振腔尺寸与声波波长可以比拟时,腔内激发多种不同的共振模式,无损耗圆柱形共振腔(全反射壁)的各种简正模式的共振频率可以表示为:

$$f_{imn} = \frac{v_s}{2} \left[\left(\frac{i}{L} \right)^2 + \left(\frac{\alpha_{mn}}{\pi r} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (1)$$

式中, v_s 为声速; L 为共振腔长度; r 为半径; i, m, n 分别为纵向、角向和径向模式数; α_{mn} 为第 1 类 m 阶贝塞尔函数 1 阶导数的第 n 个根。 $\alpha_{00} = 0, \alpha_{01} = 3.8317, \alpha_{02} = 7.0153, \alpha_{10} = 1.8412, \alpha_{11} = 5.3311, \alpha_{12} = 8.5360$ 。几种低阶简正模式如图 3 所示^[10],对于第 1 阶纵向共振模式, $i = 1, m = 0, n = 0$,故 $f_{100} = f_0 = v_s / (2L)$ 。在实际光声光谱系统中,纵向 1 阶共振频率要小一些,开端共振腔的共振中心频率为 $f_0 \approx v_s / 2(L + \Delta L)$,其中 $\Delta L \approx 0.6r$ 为端部修正量。

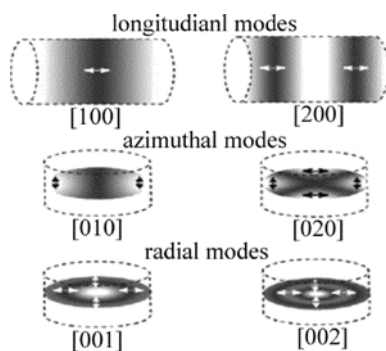


Fig. 3 Eigen modes of cylindrical resonator

光声池常数 C (Pa · cm/W) 只与池体几何尺寸有关,它将压强振幅、气体吸收系数和光功率联系起来,共振频率下产生的压强振幅为:

$$p = C(f = f_0) \alpha_p P_1 \quad (2)$$

式中, p (Pa) 为共振腔内的压强振幅, α_p (cm⁻¹) 为在给定气体压强、激光波长和气体体积分数条件下气体的吸收系数, P_1 (W) 为连续波激光功率, f_0 为共振中心频率。光声信号的电压值通过压强振幅乘以微音器的

响应度得到,即 $V = pS_m$, 将其代入(2)式可得:

$$V = \alpha CS_m P_1 c \quad (3)$$

式中, V (V) 为光声信号的电压值, α (cm^{-1}) 为气体单位体积分数下的气体吸收系数(后面均简称为吸收系数), S_m (V/Pa) 为微音器响应度, c 为待测气体体积分数。

(3)式说明光声信号的电压值与气体体积分数具有十分良好的线性关系,由于气体体积分数与气体浓度可以通过气体状态方程相互转换,所以在给定合适的条件下测量气体浓度,只需要测量出光声信号的电压值。

2 光声光谱检测的实验参量分析

2.1 激光谱线特性分析

通常光声光谱技术中使用的激光器有 CO_2 激光器、二极管激光器、量子级联激光器和光学参变振荡器等。二极管激光器波长可以覆盖部分近红外区, NH_3 , CH_4 , C_2H_2 , CO_2 等气体在二极管激光器输出波长范围内有吸收表现。量子级联激光器输出波长范围广(3.5 μm ~ 13 μm), 已被应用于多种气体的光声光谱测量中,例如在 10.1 μm /10.3 μm 波长处检测 NH_3 , CH_4O , CO_2 和 8.5 μm 波长处检测氨气等。光学参变振荡器是一种宽范围可调谐和窄线宽激光光源,它的输出波长范围在中红外区约为 2.5 μm ~ 4.5 μm 。乙烯气体的强吸收带分布在 10.6 μm 波长左右,并且由于 CO_2 激光器输出功率高,光束直径小(约 2.5mm),其组成的光声光谱系统检测极限浓度低于 1nmol/L,因此选择 CO_2 激光器作为系统的光源。

由于光声池难以有一个绝对的校准,只能测出吸收系数的相对值,图4为 CO_2 激光谱线与乙烯吸收系数的关系^[11],在激光谱线 10P(14)处产生一个强烈吸收(吸收系数为 30.4 cm^{-1})。本文中使用的 CO_2 激光器在工作时,输出 10P(16)和 10P(18)两条谱线,由图4可知,两条谱线对应的乙烯气体吸收系数分别为

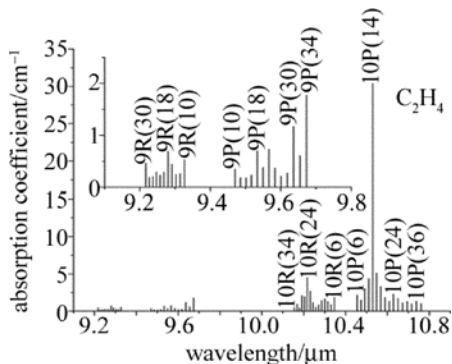


Fig. 4 Absorption coefficients of ethylene at different CO_2 laserlines

5.10 cm^{-1} 和 3.29 cm^{-1} 。

2.2 光声池参量的仿真与优化

本文中设计的光声池工作在纵向 1 阶共振模式,理论上激光调制频率为 $f_{100} \approx v_s/2(L + \Delta L)$, 声波在混有低浓度 C_2H_4 的 N_2 中的传播速度几乎不受 C_2H_4 气体的影响,故通过 N_2 特性可以近似得到混合气体中的声速为 349.2m/s,光声池结构如图5所示。

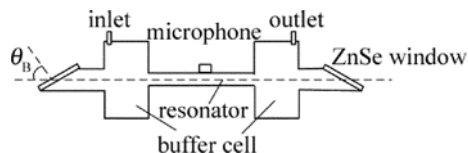


Fig. 5 Schematic diagram of photoacoustic cell

激光调制频率与共振中心频率相同时信号增强的大小由品质因素决定,共振中心频率处的光声信号比远离该频率处的信号幅度放大了 Q 倍, Q 值定义为:

$$Q = \frac{2\pi E_a}{E_d} \quad (4)$$

式中, E_a 为驻波一个周期积累的能量, E_d 为一个周期损耗的能量。在纵向 1 阶共振工作模式下,品质因数可通过实验的方法测得,表达式为:

$$Q = \frac{f_0}{\Delta f} \quad (5)$$

式中, f_0 和 Δf 分别为共振中心频率和 $1/\sqrt{2}$ 共振峰 f_0 处的半峰全宽。品质因数也可以从理论上由下式计算得到^[12]:

$$Q = \frac{2S}{2\pi r [d_v + (\gamma - 1)d_h]} \quad (6)$$

式中, S 为共振腔的横截面积, r 为腔体的半径。 d_v , d_h 分别为粘性边界层和热边界层厚度,表达式分别为:

$$d_v = \left(\frac{2\mu}{\rho\omega} \right)^{1/2} \quad (7)$$

$$d_h = \left(\frac{2\kappa}{\rho\omega c_p} \right)^{1/2} \quad (8)$$

式中, μ 为气体的粘滞系数, κ 为气体的热导率, ρ 为气体密度, c_p 为气体比定压热容, $\omega = 2\pi f$ 为调制角频率。光声池常数与有效横截面积成反比,定义 $\Delta\omega = \omega_0/Q$ 有:

$$C(\omega_0) = \frac{(\gamma - 1)G}{\Delta\omega S_{\text{eff}}} \quad (9)$$

式中, $\gamma = c_p/c_v$, 其中 c_v 为比定容热容, G 为几何因子, $S_{\text{eff}} = V_{\text{cell}}/L$ 为光声池的有效横截面积,其中 V_{cell} 为光声池体积。光声池常数 C 通常由校准测量决定,即测量一个单一组分并已知其吸收光谱的物质。联合(6)式~(9)式对品质因数 Q 及光声池常数 C 进行仿真计算,可以得出它们与共振腔尺寸之间的关系,如图6和图7所示。

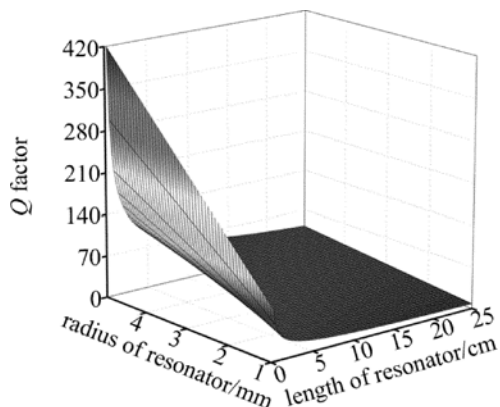


Fig. 6 Relationship between quality factor and resonator dimensions

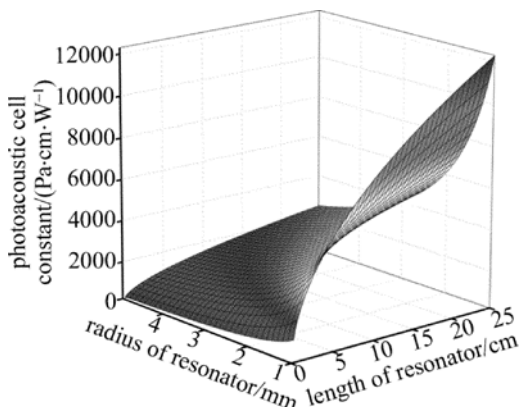


Fig. 7 Relationship between photoacoustic cell constant and resonator dimensions

设计光声池时,首先,为了抑制系统的低频噪声(1/f 噪声),需减小共振腔长度以增加工作频率,但由于机械斩波在较高的频率噪声较大,故工作频率不宜太高(1kHz 左右较好);其次,为了提高信噪比,一般需要光声池有较高 Q 值,由图 6 可知,为了得到高 Q 值,可以增加共振腔的半径并减小共振腔的长度,然而品质因数过大时,共振频率的漂移会对光声信号有较大影响,系统易处于不稳定状态,故 Q 值通常取 20 ~ 50 之间;最后,光声池常数 C 与光声信号幅度成正比,又由图 7 可知,通过增加腔体长度及减小腔体半径可以增加光声池常数 C 的值,但共振腔半径不宜太小,因为过小的半径会造成激光难以不接触池壁的通过光声池,引起池壁对光的吸收,增加背景噪声,所以共振腔半径应大于激光光束半径 2mm ~ 3mm。

窗口吸收噪声和环境噪声对共振腔的影响与缓冲池尺寸有关,用噪声传输系数来衡量噪声对信号影响的大小,其表达式为:

$$\alpha_1 = \frac{4}{4\cos^2(kl_b) + (S_2/S_1 + S_1/S_2)^2\sin^2(kl_b)} \quad (10)$$

式中, S_1, S_2 分别为共振腔和缓冲池横截面积, l_b 为缓冲池长度, $k = 2\pi/\lambda$ 为声波波数,其中 λ 为共振声波波长,当 kl_b 分别取值为 $(2n + 1)\pi/2$ 和 $n\pi$ 时,噪声传

播系数为最小值和最大值。因此,噪声传输系数 α_1 在缓冲池长度 $l_b = \lambda/4$ 处达到最小值,即耦合入光声信号的噪声最小。图 8 和图 9 中分别描绘出了噪声传播系数与缓冲池长度和半径的关系(设共振腔半径为 4mm),从图中可以看出,为了尽量减小背景噪声对信号影响,当共振频率为 862Hz 时,缓冲池半径需为共振腔半径的 3 倍以上。

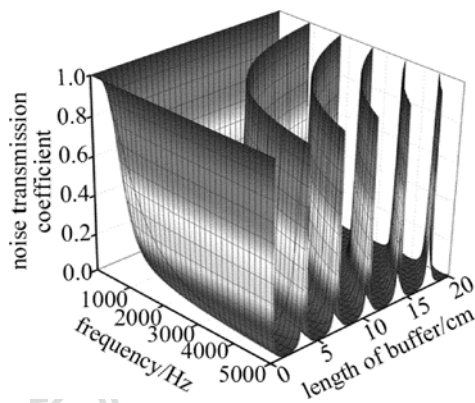


Fig. 8 Relationship of noise transmission coefficient, frequency and buffer length

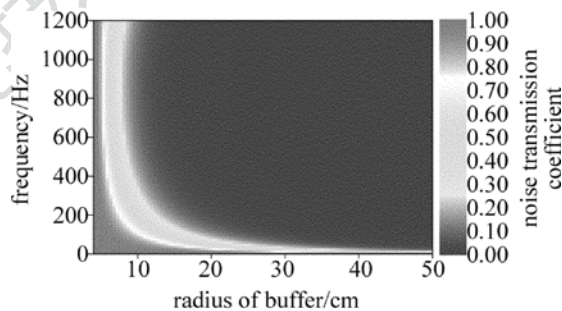


Fig. 9 Relationship of noise transmission coefficient, frequency and buffer radius

经过综合分析与理论计算,本文中所述光声光谱系统中光声池的共振腔长度为 200mm,直径为 8mm,中心共振频率的理论值为 862Hz,品质因数 Q 的理论值为 37,光声池常数 C 的理论值为 2619Pa · cm/W。缓冲池长度为 100mm(单个缓冲池长度),半径为 32mm。在纵向 1 阶共振工作模式下,光声池内的声场为驻波,将微音器置于共振腔中心。光声池左右两边的 ZnSe 窗口为激光入射和出射窗口,为了减少池壁对反射光的吸收,激光对窗口的入射角和出射角均设置为布鲁斯特角(对于 ZnSe, $\theta_B = 67.38^\circ$)。

3 微量乙烯浓度检测的特性分析

3.1 激光谱线与吸收系数的关系

CO₂ 激光器激光功率设定为 3.6W 时,激光输出谱线如图 10 所示。将几种不同体积分数的乙烯气体分别缓慢注入光声池中,将工作频率调至共振中心频率,在两种谱线下测量得到的光声信号电压值如表 1

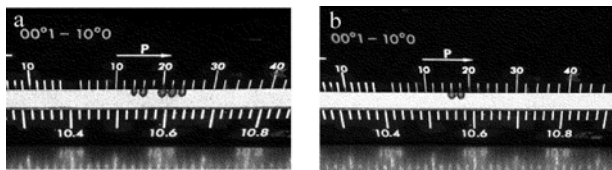


Fig. 10 Diagram of CO₂ laser output lines

a—unstable output lines b—stable output lines

所示,表中光声信号的电压值为信号稳定后 200s, 每 5s 取值一次, 所得全部值的平均值。假设 10P(16) 谱线处乙烯的吸收系数为固定值 5.10cm^{-1} , 由光声信号与吸收系数的关系可得到在本文中的实验条件下测得 10P(18) 谱线处的乙烯吸收系数为 $3.36\text{cm}^{-1} \pm 0.05\text{cm}^{-1}$, 增大激光功率可以得到类似结论。

Table 1 Voltage of photoacoustic signal at different volume fractions of two laser lines

	ethylene volume fraction/ 10^{-6}			absorption coefficient / cm^{-1}
	5.5	10.2	19.6	
amplitude at 10P(16)	5.40mV	9.57mV	18.26mV	5.10
amplitude at 10P(18)	3.61mV	6.32mV	11.95mV	3.36 ± 0.05

3.2 品质因数与光声池常数

将体积分数为 10.2×10^{-6} 的乙烯气体缓慢注入光声池中, 从低到高调节斩波器频率 (800Hz ~ 900Hz), 激光功率为 3.6W, 记录每个频率对应的光声信号电压值。图 11 为 1 阶纵向共振工作模式下频率的响应曲线。品质因数在实验中用 (6) 式进行标定, 得中心共振频率 $f_0 = 833\text{Hz}$, $1/\sqrt{2}$ 共振峰 f_0 处的半峰全宽 $\Delta f \approx 40\text{Hz}$, 故 $Q \approx 20.8$ 。中心共振频率和品质因数与理论值有一定差别, 原因为: (1) 光声池加工过程中几何尺寸出现一定偏差, 并且共振腔端部修正值 ΔL 为估计值; (2) 在实际实验中温度改变, 理论计算得到的声速与实际声速有差别; (3) 在实际检测中, 光声池对声信号的损耗大于理论值。查询 EK-23024 微音器使用手册可得: 频率为 833Hz 时对应的响应度为 $S_m = 22\text{mV}/\text{Pa}$, 激光功率 $P_1 = 3.6\text{W}$, 10P(16) 谱线下吸收系数为 $\alpha = 5.10\text{cm}^{-1}$ 时, 通过表 1 中数据和 (3) 式可以

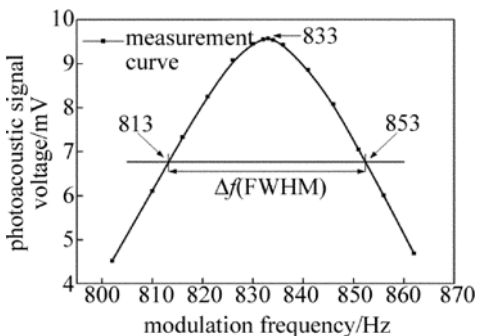


Fig. 11 Relationship between voltage of photoacoustic signal and quality factor

近似计算得到共振中心频率处光声池常数为 $C \approx 2323\text{Pa} \cdot \text{cm}/\text{W}$, 与理论值相近。

3.3 光声信号与气体浓度的关系

分别将缓冲气体为氮气的标准气体缓慢注入光声池中, 其中乙烯体积分数为 1.2×10^{-6} , 5.5×10^{-6} , 8.6×10^{-6} , 10.2×10^{-6} , 13.2×10^{-6} , 19.6×10^{-6} , 31.4×10^{-6} , 池中压强稳定在 0.1013MPa, 保持斩波器调制频率为 833Hz, 锁相放大器时间常数为 1s, 激光器输出谱线为 10P(16) 和 10P(18), 功率为 3.6W, 图 12 为不同体积分数对应的光声信号电压值, 图中光声信号电压值为信号稳定后 200s, 每 5s 取值一次, 所得全部值的平均值。显然, 图 12 中的光声信号电压值与气体体积分数成线性关系, 用一元线性回归方法拟合实验数据, 两种谱线对应的拟合优度分别为 $R_{16}^2 = 0.99744$ 和 $R_{18}^2 = 0.99802$, 可以看出, 气体体积分数与光声信号电压值之间的关系与 (3) 式所表述的十分吻合, 由于气体体积分数与气体浓度成正比, 故可以得到气体浓度与光声信号同样成良好的线性关系。气体浓度不变时, 光声信号与激光功率成正比, 然而由于激光功率和气体浓度增加到一定水平时会发生吸收饱和和效应, 那么光声信号与气体浓度之间的线性关系将不复存在。

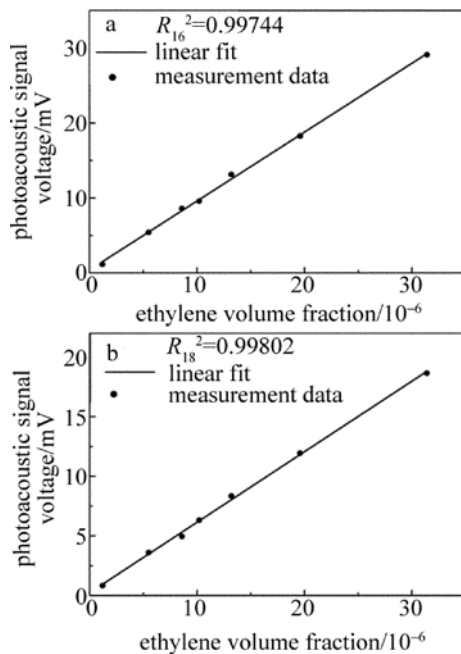


Fig. 12 Relationship between voltage of photoacoustic signal and ethylene volume fraction of two laser lines

a—line 10P(16) b—line 10P(18)

3.4 系统的最低检测极限

噪声分析在极低气体浓度的检测中十分重要, 因为噪声等级限制了系统最终的检测极限。光声系统中的噪声主要分为两类: (1) 非相干噪声, 主要由微音器和锁相放大器的内部电噪声, 气体分子布朗运动产生

的噪声及斩波器振动噪声等组成,此类噪声能够很好地被锁相放大器抑制;(2)相干背景噪声,主要由窗口、池壁及气体中杂质对激光的吸收产生的与调制频率相关的噪声,是光声系统的主要噪声来源。由于光声系统中产生噪声的原因很多,一般用实验的方法来评价系统的噪声水平,光声光谱系统中的总噪声往往由非吸收气体确定,本文中用充当缓冲气体的氮气。实验条件为:光声池中缓慢注入高纯度氮气,调制频率为833Hz,锁相放大器时间常数为1s,激光功率为3.6W,输出谱线为10P(16)和10P(18)。系统稳定后200s,间隔5s记录一次噪声值,记录结果如图13所示,噪声电压水平值 $V_n = (18.9 \pm 0.86) \mu V$ 。检测极限定义在信噪比(signal-to-noise ratio, SNR)为1时所对应的气体体积分数值,由(3)式可以推出系统的最低检测极限为:

$$c_{\min} = \frac{V_n}{\alpha C S_m P_1} \quad (11)$$

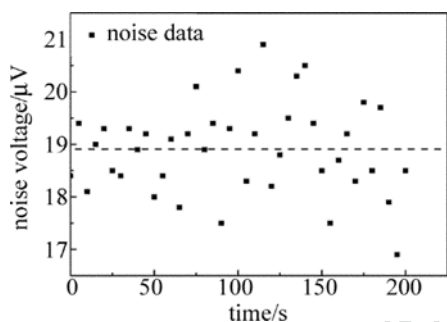


Fig. 13 Time domain of noise distribution

已知 $\alpha = 5.10 \text{ cm}^{-1}$, $C \approx 2323 \text{ Pa} \cdot \text{cm/W}$, $P_1 = 3.6 \text{ W}$, $S_m = 22 \text{ mV/Pa}$,由(11)式可得光声系统检测乙烯气体体积分数的最低极限为 $c_{\min} = 20.1 \times 10^{-9}$,即系统对乙烯气体浓度的最低检测极限为 0.9 nmol/L 。

4 结论

采用 CO_2 激光注入装有乙烯的光声池产生光声光谱效应用于微量乙烯浓度的检测,设计并优化了光声池尺寸,分析了微量乙烯气体浓度的检测特性。

(1) CO_2 激光功率设定为 3.6 W 时,激光器输出谱线分别为 10P(16) 和 10P(18),通过实验测量并计算得到乙烯气体在 10P(18) 谱线处的吸收系数为 $(3.36 \pm 0.05) \text{ cm}^{-1}$ 。

(2) 通过实验测得光声光谱系统的共振中心频率

$f_0 = 833 \text{ Hz}$,品质因数 $Q = 20.8$,光声池常数 $C = 2323 \text{ Pa} \cdot \text{cm/W}$,在两种激光谱线的照射下乙烯气体体积分数(或浓度)与光声信号具有良好的线性关系,其拟合优度分别为 $R_{16}^2 = 0.99744$ 和 $R_{18}^2 = 0.99802$ 。

(3) 光声光谱系统的噪声水平为 $(18.9 \pm 0.86) \mu V$,乙烯浓度的最低检测极限为 0.9 nmol/L ,满足生物医疗、石油化工等行业的检测需要。

参 考 文 献

- [1] WANG C J, SAHAY P. Breath analysis using laser spectroscopic techniques: breath biomarkers, spectral fingerprints, and detection limits[J]. *Sensors*, 2009, 9(10):8230-8262.
- [2] ARAKELIAN V G. The long way to the automatic chromatographic analysis of gases dissolved in insulating oil[J]. *Electrical Insulation Magazine*, 2004, 20(6): 8-25.
- [3] ZHOU L J, WU G N, TANG P, et al. Model of semiconductor gas sensor for monitoring dissolved gases in insulation oil[J]. *Automation of Electric Power Systems*, 2006, 30(10): 75-79 (in Chinese).
- [4] LI H L, ZHOU F J, TAN K X, et al. Quantitative analysis of FTIR-used intranformer on-line monitoring[J]. *Automation of Electric Power Systems*, 2005, 29(18): 62-65 (in Chinese).
- [5] KERR E L, ATWOOD J G. The laser illuminated absorptivity spectrophone: a method for measurement of weak absorptivity in gases at laser wavelengths[J]. *Applied Optics*, 1968, 7(5):915-921.
- [6] LI J S, CHEN W D, YU B L, et al. Recent progress on infrared photoacoustic spectroscopy techniques[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2011, 46(6):460-471.
- [7] YUN Y X, ZHAO X X, CHEN W G, et al. Acetylene detection by laser resonant photoacoustic spectrometry[J]. *Voltage Engineering*, 2009, 35(9):184-190 (in Chinese).
- [8] LIN C, ZHU Y, WEI W, et al. Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy trace gas detection system based on the Fabry-Perot demodulation[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(5):1163-1166 (in Chinese).
- [9] TANS, LIU W F, WANG L J, et al. Mid-infrared distributed-feedback quantum cascade laser-based photoacoustic detection of trace methane gas[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(5): 1251-1254 (in Chinese).
- [10] MIKLOS A, HESS P, BOZOKI Z. Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2001, 72(4): 1937-1955.
- [11] DUMITRAS D C, DUTU D C, MATEL C, et al. Laser photoacoustic spectroscopy: principles, instrumentation, and characterization[J]. *Journal of Optoelectronics and Advance Materials*, 2007, 9(12): 3655-3701.
- [12] TAVAKOLI M, TAVAKOLI A, TAHERI M. Design, simulation and structural optimization of a longitudinal acoustic resonator for trace gas detection using laser photoacoustic spectroscopy[J]. *Optics and Laser Technology*, 2010, 42(5):828-838.