

基于石英增强光声光谱技术的微水传感器在电力系统中的应用研究

关卫军,周 苑,王爱华,边松岩

(陕西省计量科学研究院, 陕西 西安 710100)

摘要:在 SF_6 气体绝缘高压气体电力系统中, H_2O 是一种很难去除且有危害的杂质,它不仅会降低绝缘性能,还会产生酸性气体分解物,腐蚀破坏电气设备,造成 SF_6 气体泄漏,对人身和环境造成严重的安全隐患。该文利用近红外商用分布式反馈(DFB)二极管激光器,研制了一种在 SF_6 缓冲气体中,基于石英增强光声光谱(QEPAS)技术的亚 ppm 级水汽传感器系统。由于 SF_6 的物理常数与 N_2 或空气有很大差异,裸石英音叉(QTF)的谐振频率和 Q 因子分别为 32 763 Hz 和 4173。通过对声微谐振器(AmR)参数、气体压力和调制深度进行实验优化,检测时间为 1 s,检测限为 0.49 ppm,为电力系统安全监测提供了有力的预防工具。

关键词:石英增强光声光谱;痕量气体传感器;湿度传感器

中图分类号:TP212

文章编号:1000-0682(2024)02-0091-06

文献标识码:B

DOI:10.19950/j.cnki.CN61-1121/TH.2024.02.016

Application research of micro water sensor based on quartz enhanced photoacoustic spectroscopy technology in power system

GUAN Weijun, ZHOU Yuan, WANG Aihua, BIAN Songyan

(Shaanxi Institute of Metrology, Shaanxi Xi'an 710100, China)

Abstract: In SF_6 insulated high-voltage gas power systems, H_2O is the most problematic impurity which not only decreases insulation performance but also creates an acidic atmosphere that promotes corrosion. Corrosion damages electrical equipment and leads to leaks, which pose serious safety hazards to people and the environment. A QEPAS-based sensor system for the sub-ppm level H_2O detection in SF_6 buffer gas was developed by use of a near-infrared commercial Distributed Feedback (DFB) diode laser. Since the specific physical constants of SF_6 are strongly different from that of N_2 or air, the resonant frequency and Q -factor of the bare quartz tuning fork (QTF) had changed to 32,763 Hz and 4173, respectively. After the experimental optimization of acoustic micro-resonator (AmR) parameters, gas pressures, and modulation depths, a detection limit of 0.49 ppm was achieved for an averaging time of 1 s, which provided a powerful prevention tool for the safety monitoring in power systems.

Keywords: quartz enhanced photoacoustic spectroscopy; trace gas sensor; humidity sensor

0 引言

六氟化硫(SF_6)是一种人造的无味、无毒、不易

燃、不爆炸的气体,且在正常状态下具有化学惰性的绝缘气体。尽管 SF_6 气体被联合国政府间气候变化专门委员会(IPCC)评估为最强效的温室效应气体,但它仍被广泛应用于多种应用中,例如半导体、飞机轮胎、风力超音速、医疗造影剂、以及气体泄露检测^[1-6],由于它的击穿电压和灭弧能力分别是空气是 3 倍和 100 倍,所以 SF_6 作为介质或绝缘材料被

收稿日期:2023-10-16

第一作者:关卫军(1980—),男,陕西西安人,工程硕士,高级工程师,研究方向为仪器仪表工程、计量检定校准。

E-mail:9932876@qq.com

广泛用于电子产业中的高压气体电路开关设备、断路器、变压器及其他电气设备中。然而,在电弧、电晕放电、火花和过热过程中, SF_6 可以分解为 SF_2 , SF_3 , 和 SF_4 等气体。尽管大多数分解产物会与 F 原子快速反应生成 SF_6 分子,但微量的 SF_6 分解物可能与其他不可避免的气体杂质(主要是 H_2O , O_2 , 和 N_2)或材料(电极和设备表面)发生反应,产生有毒或腐蚀性化合物^[7-13]。例如,由于电弧或电晕绝缘故障可产生十氟化二硫(S_2F_{10}),这是一种剧毒气体,毒性为光气的四倍,除此以外,这些化学活性分解气体在 H_2O 的作用下不断积累,会腐蚀电极,降低电气设备的绝缘性能,最终可能对工业安全构成威胁。实验证实, SF_6 分解气体浓度和形成速率与不同的局部放电绝缘故障有关^[14-16]。 SF_6 分解气体浓度和演化速率与 SF_6 缓冲气体中 H_2O 和 O_2 气体浓度密切相关。对 H_2O 和 O_2 浓度的准确检测和监测对于高压气体发电系统中 SF_6 分解的关联研究和内部故障诊断至关重要。

在电气设备中,由于电气设备的内表面和电极材料或密封组件不严密,水蒸气会逐渐释放,水汽是 SF_6 缓冲气体中最多的杂质。水汽会阻碍硫和氟(或 F 原子)重新组合成 SF_6 , 并产生促进腐蚀的酸性气体。为保证不存在安全隐患, SF_6 缓冲气体中的 H_2O 浓度需保持在 800 ppm 以下。因此,在运行过程中必须监测并尽量减少湿度含量,以实现设备长期无故障的安全运行。近几十年来,文献报道了各种采用新技术的灵敏湿度传感器,如光纤传感器、基于微电子机械系统(MEMS)的微悬臂、质谱、可调谐二极管激光吸收光谱、扫描光谱。然而,这些水分测量技术都不能很好地适应 SF_6 气体绝缘开关设备中水汽的连续监测。 SF_6 气体绝缘设备中最常用的湿度传感器是冷冻镜技术,该技术灵敏度高,但价格昂贵,很复杂,也很耗时。另一种常用的方法是电容式聚合物传感器,它可以快速测量,而且比冷冻镜技术便宜得多。缺点是使用寿命短,选择性差,工作温度范围有限,这限制了其在实际应用中的性能。

基于激光的光声光谱(PAS)技术已经迅速发展起来,用于气体追踪的定性和定量检测,因为它具有高灵敏度、高选择性以及实时监测能力的优势。PAS 技术的基本原理是检测由非辐射弛豫过程产生的周期性声波^[17-19]。气体分子中产生的声波可以被不同种类的声谱仪探测到,比如驻极体麦克风、光纤麦克风和压电石英音叉等。PAS 技术的一个独特优势是激发波长无关性,因此在不同波长范围内采

用各种光激发源进行气体追踪检测,包括电子紫外可见光(UV-Vis)、振动($1 \sim 2.5 \mu\text{m}$)、基频($3 \sim 12 \mu\text{m}$)甚至太赫兹光谱范围。为了检测水蒸气分子,在 HITRAN 数据库检索发现,在近红外和中红外光谱区, H_2O 分子吸收谱线存在较强的强度,可作为 PAS 技术中的靶吸收谱线^[20-25]。然而,目前研制的湿度传感器都是在 N_2 或空气缓冲气体中工作,由于 SF_6 的具体物理常数与 N_2 或空气有较大差异,不能直接用于 SF_6 缓冲气体中。因此,该文采用 QEPAS 技术设计了一种灵敏的湿度气体传感器,该传感器具有分析体积为几立方毫米的微量气体样品的能力。采用商用标准 QTF 作为谐振声换能器。利用 SF_6 缓冲气体中声波传播速度较慢的特点,利用 SF_6 缓冲气体中 AmR 的曲率长度,首次实验观测到 AmR 中的三次谐波驻波。对谐振频率、检测位置、AmR 参数、调制深度、气体压力进行优化,使 SF_6 缓冲气体中 H_2O 的检出限达到亚 ppm 级。

1 光声传感系统

图 1 是一个传感器系统的基本图解,用于检测 SF_6 气体绝缘设备中的微量 H_2O 。它采用工作波长为 1368.6 nm 的近红外商用 DFB 二极管激光器作为激发源。根据 HITRAN 数据库,选择 7306.75 cm^{-1} 的 H_2O 目标吸收谱线,谱线强度为 1.8×10^{-20} $\text{cm}^2/\text{分子}$,该谱线远离 SF_6 分解气体(如 CO , CO_2 , H_2S , SO_2 , CF_4)的吸收谱线。使用一个包含热电控制器的 14 针蝴蝶封装来激发激光。DFB 激光输出波长可由温度和注入电流控制。实验测得的温度和电流调谐系数分别为 $-0.48 \text{ cm}^{-1}/^\circ\text{C}$ 和 $-0.061 \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$ 。为了获得更高的检测灵敏度,实验中采用了 $2f$ 波长调制光谱技术。DFB 激光波长调制是通过一个低频 0.1 Hz 的斜坡信号和一个工作在 QTF 谐振频率一半的正弦抖动信号来实现的。一个光束腰半径为 50 μm 的光纤聚焦器(OZ Optics)被用来聚焦激光束,并在不接触内表面的情况下通过束内 QEPAS 分光镜。激光输出功率由分光镜后面的功率计(Ophir Optronics Solutions, Ltd)监测。一个谐振频率为约为 32.8 kHz 的标准商用 QTF 被用作声学换能器,当它被真空密封时,它的 Q 因子极高,达到 6.8×10^4 。采用反馈电阻为 10 M Ω 的低噪声跨阻抗放大器(TA)采集 QTF 信号并将其传输到锁相放大器(Stanford Research Systems, Inc.),该放大器在 $2f$ 解调模式下工作。设置放大器滤波斜率为 12 dB/oct,时间常数为 1 s,对应检测带宽为 0.25 Hz。

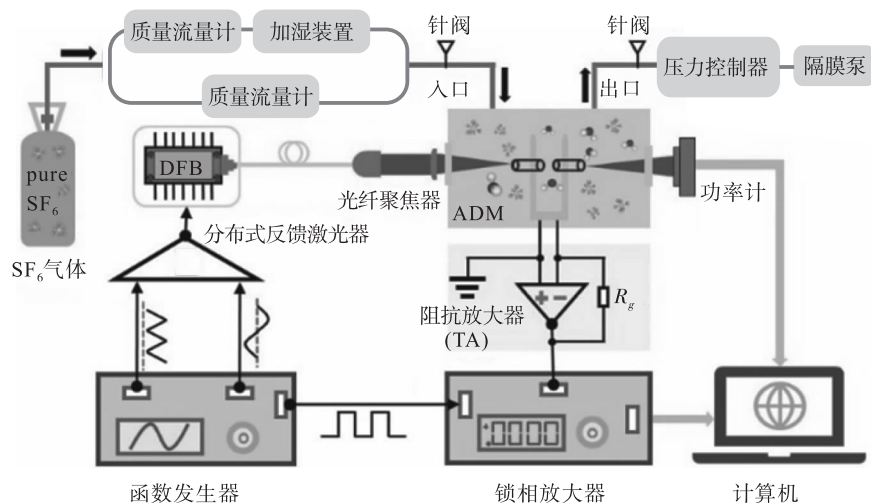


图1 传感器系统图

高度净化的 SF_6 气体 (99.99%) 被分成两个质量流量计 (MFC)。一个加湿器被放置在其中一个 MFC 的后面,对 SF_6 气体进行加湿。一个冷镜湿度计 (Edgetech Instruments Inc) 被用来测量气体湿度。通过调整两个 MFC 的气体流速,可以获得理想的湿度水平。一个紧凑型隔膜泵、一个压力控制器 (MKS) 和两个针阀被共同用来控制和保持理想的气体流速和气体压力。

2 优化传感器系统

与真空条件下不同的是,当 QTF 在载气中时,特别是在 SF_6 缓冲气体中,可观察到气体阻尼现象。由于电力系统中 SF_6 气体浓度通常大于 99.8%, SF_6 的许多物理常数,如气体密度、热导率、速度和黏度都与 N_2 或空气不同。由于 SF_6 气体具有大摩尔质量 (146.07), SF_6 气体的密度 (6.52 kg/m^3) 在室温和标准压力下比 N_2 高近 5 倍。此外, SF_6 分子的摩尔质量约为 146 g/mol , 室温下通过该气体的声速约为 134 m/s 。相比而言,空气的摩尔质量,即大约 80% 的 N_2 和 20% 的氧气 (O_2), 大约为 30 g/mol , 可达 343 m/s 的声速。对于基于 QEPAS 的传感器, QTF 谐振频率、 Q 因子、聚焦激光束的最佳垂直位置以及 AmR 的几何参数 (长度、外径和内径) 都与缓冲气体的这些物理常数密切相关。

2.1 共振频率和 Q 因子

QTF 的自然频率可以用欧拉-伯努利光束理论来描述。随着缓冲气体有效质量的增加, QTF 的基本谐振频率 f_0 可以表示为:

$$f_0 = f_{\text{vac}} - f_{\text{vac}} \frac{mP}{2\rho_g w t} \quad (1)$$

其中: m 是由于缓冲气体而增加的质量; P 是气

体压力; w 和 t 是棱镜的宽度和厚度; ρ_g 是石英密度。因此,当 QTF 浸泡在 SF_6 气体中时,其谐振频率会降低。在图 2 中,标准的 QTF 频率响应曲线是在标准大气压下的 SF_6 和 N_2 气体中实验实现的。当缓冲气体从纯 N_2 变为纯 SF_6 缓冲气体时,获得了 27 Hz 的频率偏移。

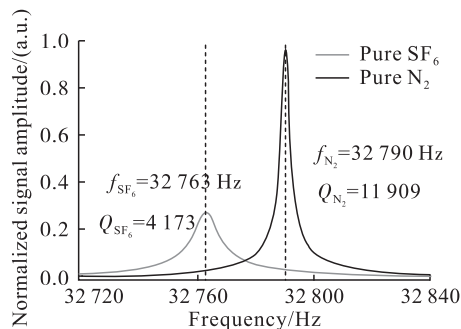


图2 响应曲线图

此外,缓冲气体的变化还会引起能量耗散,降低谐振品质因子 Q 。 Q 因子等于每周期累积的能量与能量损失的比值。一个典型的 QTF 的 Q 因子在真空中大于 100 000, 在大气中大于 10 000。QTF 的能量损失机制主要是由气体阻尼、支撑损失和热弹性阻尼造成的。在纯 SF_6 缓冲气体中,主要的能量耗散来自 QTF 棱镜与周围粘性介质的相互作用,可以表示为:

$$Q_{\text{gas}} = \frac{4\pi\rho_g f_0 w t^2}{3\pi\mu w + 3/4\pi t^2 \sqrt{4\pi\rho\mu f}} \quad (2)$$

其中: μ 为气体黏度; ρ 为缓冲气体密度。根据理论模型,对于一个标准的 QTF, N_2 和 SF_6 缓冲气体中 Q_{gas} 的比值为 2.1。如图 2 所示,在 SF_6 和 N_2 缓冲气体中测得的 Q 因子分别为 4 173 和 11 909。QTF 的支撑损失和热弹性阻尼导致了更多的能量耗散。

2.2 聚焦激光束的最佳垂直位置

在 N_2 缓冲气体中,检测光声信号的最佳垂直位置在 QTF 开口 0.7 mm 以下。但是,由于 SF_6 分子在 20 °C 和 1 atm 时的物理常数与 N_2 分子的物理常数存在较大差异,因此最大光声信号振幅随缓冲气体的变化而变化。为了在实验中达到最佳检测位置,DFB 激光器的输出波数被锁定在 7306.75 cm^{-1} 。该实验采用一个移动平移台,将激光聚焦器从 QTF 开口的顶部移动到棱角的底部。零点位置被定义为 QTF 的开口。如图 3 所示,当激光束位于 QTF 开口下方 1.2 mm 处时,获得最大信号,在接下来的实验中,该位置为 AmR 的中心位置。由于较重的 SF_6 气体密度,较重的气体阻尼使得最佳检测位置向 QTF 的交界处移动。

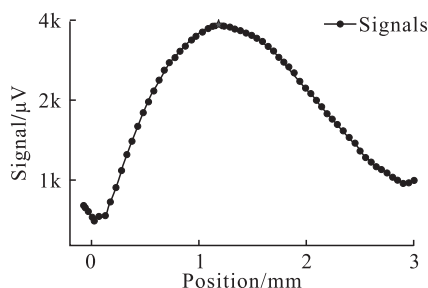


图 3 零点位置是 QTF 的开口位置图

2.3 AmR 几何参数的优化

对于基于 QEPAS 的气体传感器,AmR 对光声信号有很大的改进。对于光束上的配置,最佳的 AmR 全长(两个管子长度之和)是 $\lambda/2 < L < \lambda$,其中 λ 是声学波长。在 N_2 缓冲气体中,波长 λ_{N_2} 可以通过声速和共振频率的比值 $\lambda_{N_2} = c_{N_2}/f_{N_2} = 10.37\text{ mm}$ 来计算。然而, SF_6 缓冲气体中的声学波长为 4.05 mm,这意味着每个不锈钢管的长度在第一次谐波驻波时小于 2 mm。相当短的管子长度加大了组装的难度。在图 4 中,随着 AmR 全长的增加,记录了 QEPAS 光声信噪比(SNR)和相应的 Q 因子。AmR 的内径(ID)是 0.4 mm,外径(OD)是 0.7 mm。当 AmR 长度为 3.6 mm(接近 λ)时,达到了最大的信噪比,表明管内形成了第一谐波的驻波。相对于裸 QTF,获得了 9.7 的信号增益系数。当 AmR 长度为 12.0 mm(接近 3λ)时,也观察到了明显的信噪比,这只比最大信噪比小 7%。在这种配置中,在一维(1D)谐振器中实现了三次谐波声学驻波。此外,当 AmR 的长度接近声学波长的整数倍时,观察到 Q 因子急剧下降,这表明 AmR 管提供了与 QTF 更强的声学耦合,因为高 QTF 主要通过低 Q AmR 振荡器的耦合而失去能量。当 AmR 长度接近 2λ 时,

两个管子中的光声信号相位是相反的。反相信号导致光声信号的振幅接近于零。

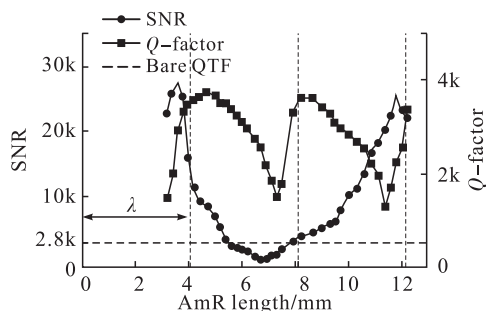


图 4 SNR 和相应的 Q 因子与 AmR 长度关系图

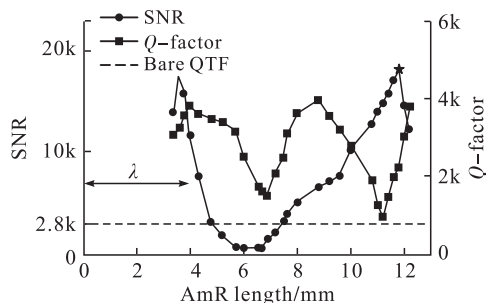


图 5 信噪比和相应的 Q 因子与 AmR 长度关系图

如图 5 所示,一个内径为 0.55 mm、外径为 0.8 mm 的大管也被用来测量光声信噪比和 Q 因子。当 AmR 长度接近 3λ 时,获得最大的 SNR。第一谐波驻波的信噪比比 3λ 的小 4%。对于声学波长的奇数倍,信噪比是相当的。由于在这项工作中,激光源的束腰半径为 50 μm ,远远小于 AmR 的内径。因为 AmR 长度为 1.9 mm 的第一谐振声学驻波在实际应用中很难组装,因此每个谐振管的最佳 AmR 长度为 5.9 mm。1.9 mm 的短 AmR 长度为光束质量差的激励光源提供了潜在的应用,如紫外 LED 或太赫兹激光。当 AmR 长度接近 2λ 时,信号的振幅也接近于零。

选择了五个不同的 AmR 来评估管子的外径和内径对光声信号的影响。每个谐振管的长度为 5.9 mm。各 AmR 的几何参数及对应的信噪比和 Q 因子列于表 1。AmR #4 的最佳信号增益系数为 9,在下面的实验中将其作为分光镜谐振器的最佳几何参数。

表 1 不同 QEPAS 频谱机配置的对比

	AmR #1	AmR #2	AmR #3	AmR #4	AmR #5	Bare QTF
OD/mm	1.00	0.9	0.8	0.7	0.6	—
ID/mm	0.70	0.55	0.55	0.4	0.35	—
信号/mV	13.28	17.95	18.04	25.29	23.59	2.82
Q 因子	1749	2303	2241	2268	2187	4173
增益系数	4.7	6.4	6.4	9	8.4	1

2.4 气体压力和调制深度的优化

由于采用了 $2f$ 波长调制技术,传感器的性能取决于气体压力。当激光调制幅值接近吸收线宽时,可以获得最高的信号幅值。根据理论模型,最佳调制幅度是洛伦兹吸收线半宽的 2.2 倍。不同气体压力和电流调制深度下的 QEPAS 信噪比如图 6 所示。在 26 660 Pa 的压力下,调制深度为 5 mA,信噪比最大。与裸 QTF 相比,SNR 增益系数达到了 16.2。当气体压力为 26 660 Pa 时,QEPAS 气体传感器的 Q 因子高达 6823,具有很高的灵敏度。

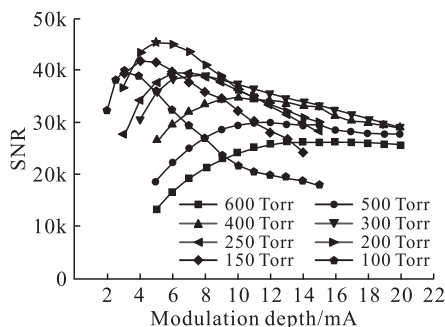


图 6 QEPAS 信噪比曲线图

3 实验结果和讨论

通过测量 SF_6 缓冲气体中 0.14 % 到 2.37 % H_2O 蒸气的光声信号振幅,评估了 H_2O 传感器的线性度。混合气体的湿度由一个冷镜湿度计来校准,激光输出波长被锁定在 H_2O 吸收线的峰值。不同浓度的混合气体以 5 分钟的时间周期进行替换。如图 7 所示, R -square 值大于 0.999 6 的线性拟合证实了气体传感器对 H_2O 浓度的线性响应。在 0.14% 的 H_2O 中获得了 3.3 mV 的信号振幅,出现了 $1.16 \mu\text{V}$ 的噪音水平 (1σ)。计算得到 2845 的信噪比,从而得出 0.49 ppm 的检测限。对应的归一化噪声等效吸收系数为 $1.59 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1} \text{ W/Hz}^{1/2}$,涉及的检测带宽为 0.25 Hz,光功率为 10.2 mW。

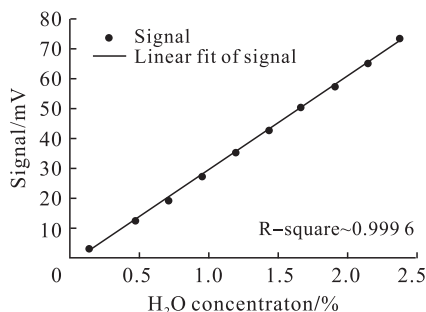


图 7 QEPAS 湿度传感器对 H_2O 浓度的相应曲线图

4 结论

该研究为 SF_6 绝缘高压气体电力系统开发并建立了一个低成本、紧凑、基于 QEPAS 的亚 ppm 级 H_2O 传感器系统。由于 SF_6 气体的物理特性不同,裸 QTF 的谐振频率从 32 790 Hz 变成了 32 763 Hz,相应的 Q 因子比纯 N_2 缓冲气体中的 Q 因子降低了约 2.8 倍。最佳检测位置向下移动了约 0.5 mm 到 QTF 的底部。通过使用两对内径为 0.4 mm、外径为 0.7 mm 和内径为 0.55 mm、外径为 0.8 mm 的细管,从第一到第三次谐波驻波实验获得了有关 AmR 长度的信噪比和 Q 因子。在 SF_6 缓冲气体中,当 AmR 长度接近声学波长 λ 和 3λ 时,观察到相差无几的信号振幅。然而,当 AmR 长度接近 2λ 时,两管中的反相信号导致光声信号振幅接近零值。经过对气体压力和调制深度的优化,当压力为 26 660 Pa,调制深度为 5 mA 时,SNR 增益系数达到了 16.2,获得了 0.49 ppm 的气体传感器检测极限,这足以用于高压气体发电系统的湿度监测。 SF_6 缓冲气体中 Q 因子的降低导致了更快的传感器响应时间 $\tau = Q/\pi f_{\text{SF}_6}$ 为 66.3 ms,这几乎比大气中的标准 QEPAS 传感器系统快一个数量级。这种高灵敏度和快速反应的湿度传感器为 SF_6 绝缘高压气体发电系统的安全监测提供了一种新的方法。

参考文献:

- [1] SPAGNOLO V, PATIMISCO P, BORRI S, et al. Part-per-trillion level detection of SF_6 using a single-mode fiber-coupled quantum cascade laser and a quartz-enhanced photoacoustic sensor[J]. International Society for Optics and Photonics, 2013.
- [2] 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 & Bioanalytical Chemistry, 2002, 373(7):639.
- [3] YIN X, DONG L, WU H, et al. Ppb-level H_2S detection for SF_6 decomposition based on a fiber-amplified telecommunication diode laser and a background-gas-induced high-Q photoacoustic cell[J]. Applied Physics Letters, 2017, 111(3):1200.
- [4] MAISS M, BRENNINKMEIJER C. Atmospheric SF_6 : Trends, Sources, and Prospects[J]. Environmental Science & Technology, 1998.
- [5] RUYUE C, LEI D, HONGPENG W, et al. Calculation model of dense spot pattern multi-pass cells based on a spherical mirror aberration[J]. Optics letters, 44(5):

- 1108 – 1111.
- [6] DUFFOUR E. Molecular dynamic simulations of the collision between copper ions, SF₆ molecules and a polyethylene surface: A study of decomposition products and an evaluation of the self – diffusion coefficients[J]. *Macromolecular Theory & Simulations*, 2010, 19(3):88 – 99.
- [7] REN M, WANG S, ZHOU J, et al. Multispectral detection of partial discharge in SF₆ gas with silicon photomultiplier – based sensor array[J]. *Sensors and Actuators, A. Physical*, 2018, 283:113 – 122.
- [8] YIN X, DONG L, WU H, 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 – 32590.
- [9] SAMPAOLO A, PATIMISCO P, GIGLIOI M, et al. Highly sensitive gas leak detector based on a quartz – enhanced photoacoustic SF₆ sensor[J]. *Optics Express*, 2016, 24(14):15872 – 15881.
- [10] SUN B, ZIFARELLI A, WU H, et al. Mid – infrared quartz – enhanced photoacoustic sensor for ppb – level CO detection in a SF₆ gas matrix exploiting a T – grooved quartz tuning fork[J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(20):13922 – 13929.
- [11] YIN X, WU H, DONG L, et al. Ppb – level photoacoustic sensor system for saturation – free CO detection of SF₆ decomposition by use of a 10 W fiber – amplified near – infrared diode laser[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 282:567 – 573.
- [12] WANG P, CHEN W, WANG J, et al. Multigas analysis by cavity – enhanced raman spectroscopy for power transformer diagnosis[J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92:5969 – 5977.
- [13] WAN F, ZHOU F, HU J, et al. Highly sensitive and precise analysis of SF₆ decomposition component CO by multi – comb optical – feedback cavity enhanced absorption spectroscopy with a 2.3 μm diode laser[J]. *Scientific reports*, 2019, 9(1):9690.
- [14] KURTE R, HEISE H, KLOCKOW D. Quantitative infrared spectroscopic analysis of SF₆ decomposition products obtained by electrical partial discharges and sparks using PLS – calibrations – ScienceDirect[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2001, s 565 – 566(2):505 – 513.
- [15] FU Y, YANG A, WANG X, et al. Theoretical study of the neutral decomposition of SF₆ in the presence of H₂O and O₂ in discharges in power equipment[J]. *Journal of Physics: D Applied Physics*, 2016.
- [16] YIN X, DONG L, WU H, et al. Highly sensitive photoacoustic multicomponent gas sensor for SF₆ decomposition online monitoring[J]. *Optics Express*, 2019, 27:A224 – A234.
- [17] SCHMID T. Photoacoustic spectroscopy for process analysis[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, 384:1071 – 1086.
- [18] RUSSO S, SAMPAOLO A, PATIMISCO P, et al. Quartz – enhanced photoacoustic spectroscopy exploiting low – frequency tuning forks as a tool to measure the vibrational relaxation rate in gas species[J]. *Photoacoustics*, 2021, 21:100227.
- [19] 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.
- [20] CAO Y, LIU Q, WANG R, et al. Development of a 443 nm diode laser – based differential photoacoustic spectrometer for simultaneous measurements of aerosol absorption and NO₂[J]. *Photoacoustics*, 2021.
- [21] CHEN K, YANG B, GUO M, et al. Fiber – optic photoacoustic gas sensor with temperature self – compensation[J]. *Optics Letters*, 2020, 45(8):2458 – 2461.
- [22] PATIMISCO P, SCAMARCIO G, TITTEL F K, et al. Quartz – Enhanced Photoacoustic Spectroscopy: A Review[J]. *Sensors*, 2014, 14(4):6165 – 6206.
- [23] YIN X, WU H, DONG L, et al. Ppb – level SO₂ photoacoustic sensors with a suppressed absorption – desorption effect by using a 7.41 μm external – cavity quantum cascade laser[J]. *ACS Sensors*, 2020, 5:549 – 556.
- [24] MA Y, LEWICKI R, RAZEGHI M, et al. QEPAS based ppb – level detection of CO and N₂O using a high power CW DFB – QCL[J]. *Optics Express*, 2013, 21:1008 – 1019.
- [25] YIN X, GAO M, MIAO R, et al. Near – infrared laser photoacoustic gas sensor for simultaneous detection of CO and H₂S, *Optics Express*[J]. 2021, 29:34258 – 34268.