

doi: 10.12452/j.fxcxb.26062801

基于便携式拉曼光谱的棕榈天然酯油老化状态现场检测研究

雷宇*, 喻冰峰, 杨晓军, 陈文选, 姚永亮, 许冬云, 沈锦国, 钱凌志,
游紫萱, 张世俊, 许永武

(国网甘肃省电力公司 武威供电公司, 甘肃 武威 733000)

摘要: 该研究开发了一种可现场评估棕榈天然酯油老化状态的便携式拉曼光谱检测装置, 该装置以高度均匀的仿生蝉翅柔性纳米阵列作为表面增强拉曼散射 (SERS) 适配体基底, 构建了可用于优化油样预处理以及实时光谱采集的一体化现场分析平台, 实现了棕榈天然酯绝缘油中糠醛的快速现场检测。实验结果表明, 该检测系统对棕榈天然酯油中糠醛的检出限 (LOD) 达到0.01 mg/L, 满足变压器绝缘纸轻度老化时糠醛的检测要求。该系统在便携性 (总重量 < 2 kg) 和操作简便性 (无需溶剂萃取) 方面超越了传统的高效液相色谱法。采用最小二乘法对棕榈天然酯油中糠醛浓度的对数与拉曼强度进行线性回归分析, 获得了良好的拟合优度 ($R^2 = 0.925$)。此外, 系统评估了基底的性能指标: 相对标准偏差 (RSD) 为2.8%, 糠醛的信号再现性良好; 90天后SERS信号强度相较于初始值衰减了2.58%, 证实了基底长期稳定性较好; 在浓度大于10倍糠醛含量的干扰溶液中, 糠醛位于1658 cm^{-1} 处特征峰强度的相对标准偏差约为3.5%, 其抗干扰能力较强。该研究为棕榈天然酯油中糠醛的现场快速检测提供了可靠的技术手段, 对评估油纸绝缘老化状态具有重要的实际应用价值。

关键词: 糠醛; 棕榈油; 蝉翅; 便携式拉曼光谱; 现场检测装置

中图分类号: O657.3; TM 835 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(XXXX)XX-0001-09

On-Site Aging Evaluation of Palm Natural Ester Oil via Portable Raman Spectroscopic Diagnostics

LEI Yu*, YU Bing-feng, YANG Xiao-jun, CHEN Wen-xuan, YAO Yong-liang, XU Dong-yun,
SHEN Jin-guo, QIAN Lin-zhi, YOU Zi-xuan, ZHANG Shi-jun, XU Yong-wu

Abstract: A portable Raman spectroscopy detection device is developed in this work for on-site evaluation of the aging status of palm natural ester oil. Using highly uniform biomimetic cicada wing flexible nanoarrays as the surface-enhanced Raman scattering (SERS) aptamer substrate, this device establishes an integrated on-site analysis platform to optimize oil sample pretreatment and real-time spectrum acquisition, enabling rapid on-site detection of furfural in palm natural ester insulating oil. Experimental results show that the detection system has a minimum detection limit (LOD) of 0.01 mg/L for furfural in palm natural ester oil, meeting the detection requirements for mild aging of transformer insulating paper. This system surpasses traditional high-performance liquid chromatography in terms of portability (total weight < 2 kg) and operational simplicity (no need for solvent extraction). Linear regression analysis of the logarithm of furfural concentration in palm natural ester oil and Raman intensity using the least squares method yielded a good fit goodness ($R^2 = 0.925$). Additionally, the performance indicators of the substrate were evaluated: the relative standard deviation (RSD) was 2.8%, and the signal reproducibility of furfural was good; the SERS signal intensity decreased by 2.58% after 90 days compared to the initial value, confirming the good long-term stability of the substrate; in the interference solution with a concentration greater than 10 times the furfural content, the relative standard deviation of the intensity of the characteristic peak at 1658 cm^{-1} of furfural was approximately 3.5%, indicating strong anti-interference ability. This study pro-

收稿日期: 2026-06-28; 修回日期: 2026-08-12

基金项目: 国家电网有限公司科技项目 (522708260005)

* 通讯作者: 雷宇, 博士, 工程师, 研究方向: 能源电力装备 (变压器、GIS、储能系统等) 运行状态特征量光谱与光纤分析检测技术, 表面增强拉曼光谱技术, E-mail: 2591306457@qq.com

网络首发日期: XXXX-XX-XX

vides a reliable technical means for on-site rapid detection of furfural in palm natural ester oil and has important practical application value for evaluating the aging state of oil-paper insulation.

Key words: furfural; palm oil; cicada wing; portable Raman spectroscopy; on-site detection device

电力变压器的绝缘系统主要由绝缘油和绝缘纸组成^[1-2]。在电热老化的过程中,绝缘纸会产生诸如糠醛、丙酮和甲醇等老化特征物质,这些物质随后溶解于绝缘油中。糠醛作为油纸绝缘老化的重要指标之一,在评估变压器老化状态方面发挥着关键作用,目前该方法逐渐成为替代聚合度(目前的标准方法,但需要停电并破坏油纸绝缘系统)检测的有效方法。根据DL/T596-1996《电力设备预防性试验》的规定^[3],矿物油中糠醛含量的不同水平对应绝缘纸的不同老化状态:0.1 mg/L为轻度老化,0.5 mg/L为中度老化,而4 mg/L则为严重老化。现阶段,国内外针对变压器绝缘油内糠醛组分的定量检测相对成熟,主流技术涵盖高效液相色谱、电化学检测、紫外吸收光谱、分光光度检测、气相色谱以及红外光谱分析等^[4-11]。然而,这些方法大多需要在实验室环境下通过人工萃取和分析完成,不适合进行现场检测。因此,目前缺乏一种能够在油纸绝缘电气设备运行状态下,对油中溶解的微量糠醛进行现场快速高灵敏度检测的有效方法^[12]。

表面增强拉曼散射(SERS)是一种通过调控贵金属纳米结构微观形貌,进而探测目标分子的振动光谱信息的高灵敏光谱技术,广泛应用于痕量物质的检测。三维仿生材料可利用其模板构筑有序纳米结构,改善传统SERS基底信号重现性不足的问题。蝉翅表面天然有序排列的纳米柱结构可为SERS基底提供周期性热点,近年来被广泛用作生物模板。Zang等人^[13]以该阵列为模板,通过正硅酸乙酯水解与Ag热蒸镀构筑三维Ag/SiO₂纳米孔阵列基底,增强因子达 1.7×10^7 ,对农药三环唑的检出限低至0.01 ppm。模板法在构建规整SERS活性结构上具备显著优势,适用于各类微量有机物分析。2023年,Luo等^[14]提出了一种结合SERS与比色法的定量检测策略,用于检测丙二醛(MDA)。该方法基于适配体修饰的金纳米花与MDA的醛基之间的缩合反应,实现了MDA的定量测量。该SERS测定方法表现出优异的灵敏度和选择性,具有极低的检测限(约为 3.6×10^{-13} M),优于其他报道的光学和电化学方法。这一成果将为适配体结合SERS技术应用于变压器油中糠醛的高灵敏检测提供重要参考。2024年,变压器油中糠醛的SERS检测技术取得了新的突破。重庆大学万福教授课题组从电磁场仿真、基底制备流程、检测平台搭建等多个方面对矿物油中糠醛的检测灵敏度进行了系统性研究,成功实现了#25矿物油中糠醛的最低检测限为0.025 mg/L,满足变压器油轻度老化时糠醛的检测标准^[15]。然而,CNTs@NiO-Fe₂O₃-Ag基底的制备流程较为复杂,且目前市场上尚未开发出适用于其他类型变压器绝缘油现场检测的便携式拉曼光谱装置。近年来,由于天然酯绝缘油具有高燃点、卓越的环保性能、优异的热老化性能以及过载能力较强等优点,已在国内部分地区的配电变压器、新能源场站配套变压器以及城市高防火要求变电站中逐步推广应用,成为矿物绝缘油的重要替代方案之一。研究人员对天然酯绝缘油与绝缘漆材料的相容性做了相关研究,然而并未进一步探究天然酯绝缘油的老化特性^[16]。棕榈基天然酯绝缘油相较于其他类型的天然酯绝缘油黏度低,闪点和燃点高,氧化稳定性强,因此本文以棕榈基天然酯绝缘油作为研究对象,采用新研制的便携式拉曼光谱现场检测装置对其老化状态进行诊断研究。本研究针对现有糠醛检测方法步骤繁琐、检测限高及检测速度受限的问题,构建了棕榈基天然酯绝缘油中溶解糠醛的快速高灵敏检测方案,为变压器油纸绝缘老化状态的评估提供了有效技术手段,具有重要的工程应用价值。

1 实验部分

1.1 实验材料

蝉翅(北京嘉音艺术昆虫博物馆),金靶材,硝酸银(AgNO₃, ≥99.9%),柠檬酸钠(C₆H₅Na₃O₇),硝酸(HNO₃),糠醛(C₅H₄O₂),4-氨基苯硫酚(4-ATP),购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。无水乙醇(99%);去离子水(≥18 MΩ·cm)和棕榈天然酯油由国网甘肃省电力公司武威供电公司提供。

1.2 表征设备

通过扫描电子显微镜(SEM JSM-6701 F)对样品的形态进行了观察。在2θ范围从10°到90°内进行

了X射线粉末衍射(XRD)分析。采用Thermo Scientific ESCALab 250Xi, 并利用200 W 单色Al K α 辐射进行了X射线光电子能谱(XPS)测试。采用能量色散X射线光谱(EDX)来检测样品的成分。所有测试仪器均由重庆大学输变电技术全国重点实验室万福教授课题组提供。拉曼光谱仪由奥普天成公司提供, 液相色谱仪由重庆大学分析测试中心提供。

1.3 4-ATP-蝉翅-Au-Ag 柔性SERS适配体基底的合成

对已报道的实验流程进行优化^[17], 选取一只成年蝉的后翅, 并将其放入一个100 mL的烧杯中, 配置 $V_{\text{乙醇}}:V_{\text{丙酮}}=1:1$ 的混合溶液, 进行20 min的超声清洗以去除表面污染物。清洗完成后, 将蝉翅夹在两个2×2厘米的玻璃载玻片之间, 并在60℃的真空烘箱中干燥。这是为了防止超薄蝉翅在高温下卷曲。随后, 采用离子溅射技术将金纳米粒子沉积在蝉翅表面, 溅射时间控制在15 s, 从而获得了蝉翅-Au 柔性阵列复合结构。接下来, 通过优化工艺参数采用化学还原法在蝉翅-Au 表面原位生长粒径尺寸可控的AgNPs, 合成具有高灵敏度的蝉翅-Au-Ag 纳米阵列柔性结构^[18]。首先, 将一片镀金蝉翅取出并置于50 mL的去离子水中, 加入AgNO₃ (0.05 g), 将温度提高到80℃, 然后用注射器缓慢加入1%的C₆H₅Na₃O₇ (5 mL) 溶液, 缓慢持续磁力搅拌40 min后得到可以看到蝉翅表面出现银色。冷却至室温后, 清洗干净, 干燥备用得到蝉翅-Au-Ag SERS基底。受适配体与靶标特异性结合的启发^[19], 用于选择性增强绝缘油糠醛的适配体需满足以下条件: 含巯基(-SH)官能团以与基底贵金属成键锚定分子; 有苯环结构, 可保持分子刚性、提高稳定性并促进表面等离子共振放大SERS信号; 分子须含氨基(-NH₂)官能团且连在苯环另一端, 便于与糠醛醛基(-CHO)脱水缩合生成衍生物以富集糠醛, 因此选取4-氨基苯硫酚(4-ATP)作适配体。取2 mL的4-ATP饱和水溶液置于5 mL的离心管中, 并采用标准移液枪将20 μ L 65%的HNO₃转移到上述溶液中, 并将处理好的蝉翅-Au-Ag SERS基底置于上述溶液中, 避光密封静置15 min后取出, 并在加热板(60℃)上进行热吸附过程, 烘干后得到4-ATP-蝉翅-Au-Ag SERS基底。

2 便携式现场进油检测装置的研制以及SERS基底的微观特性

2.1 蝉翅-Au-Ag SERS基底的微观特性分析

为了分析蝉翅-Au-Ag 柔性复合材料的表面微观形貌, 本文分别对原始蝉翅, 蝉翅-Au 以及蝉翅-Au-Ag 进行了SEM表征分析。原始蝉翅的SEM图片(图1A)表明: 蝉翅表面覆盖着平均高度约为100 nm有序的微观阵列结构, 即纳米山丘, “山丘”呈现出上端窄, 下端宽的结构特点, 最宽处直径约为100 nm。阵列间的纳米间隙在30-100 nm之间, 这种紧密排列且具有特定尺寸的纳米阵列结构拥有超大的比表面积更有利于贵金属纳米材料的附着, 增加基底拉曼活性位点的分布范围。通过蝉翅-Au的SEM照片(图1B), 可以发现在镀金后, 蝉翅表面的凸起明显变大, 山丘间形成的天然纳米间隙能够为待测分子提供有效的富集空间, 使分子在其表面的吸附更为稳定且均匀^[20]。当待测分子进入这些纳米间隙时, 会与蝉翅表面及附着的贵金属纳米材料产生更为强烈的相互作用, 极大地增强了拉曼信号的强度和稳定性, 从而显著提升检测的灵敏度和准确性。图1C为在蝉翅-Au表面原位生长小尺寸AgNPs的SEM照片。从SEM照片可以看出蝉翅表面生长的银纳米颗粒粒径尺寸非常小, 大约为2-5 nm。同时, 粒径尺寸一致的AgNPs均匀且密集地附着于蝉翅-Au表面, 形成了高度有序且紧密排列的纳米结构, 这些均匀分布的AgNPs与蝉翅-Au基底之间有利于产生了强烈的协同作用, 使得局部电磁场得到极大增强, 进而提升SERS活性。此外, 仔细观察后发现AgNPs在蝉翅表面的附着犹如铺设了一层细小绒毛, 其较大的比表面积与纳米通道也会为后续吸附糠醛分子提供更多结合位点, 实现对糠醛分子的富集。此外, 通过暗场下的元素分布也可以进一步确认图1D, 蝉翅-Au-Ag复合材料中含有Ag、Au、C、O、N四种主要元素, 因此证明该基底已制备成功。图1E对应的是蝉翅-Au以及蝉翅-Au-Ag的XRD谱图, 扫描范围为30-90°。结果表明, 合成的纳米阵列柔性SERS基底主要由Ag元素组成(Au与Ag的XRD衍射峰位置一致, 本文在蝉翅表面先沉积AuNPs, 再原位生长AgNPs, Au元素被Ag元素大面积覆盖, 因此主要成分为Ag元素)。对比XRD标准卡片, 并结合衍射峰位置和相对强度之间的对应关系, 证实了Ag由5个晶面组成, 分别为(111)、(200)、(220)、(311)和(222), 其中(111)和(200)峰值最强, 说明AgNPs整体结构以这两种晶体取向为主。结果表明, 蝉翅-Au-Ag柔

性复合结构已成功制备。此外,在氮物理吸附测量的基础上,分析了蝉翅-Au以及蝉翅-Au-Ag的比表面积。图1F是蝉翅-Au和蝉翅-Au-Ag的 N_2 吸脱附等温曲线。图中显示,吸附等温曲线在0.9~1.0的较高压力范围内呈现出H3型的小磁滞回线^[21],比表面积(BET)分别是35.70 m^2/g 和18.92 m^2/g 。结果表明Au/Ag纳米颗粒的加入不仅可以有效提升蝉翅阵列结构的比表面积,而且高比表面积会产生更多拉曼活性位点,有利于增强拉曼散射效应。

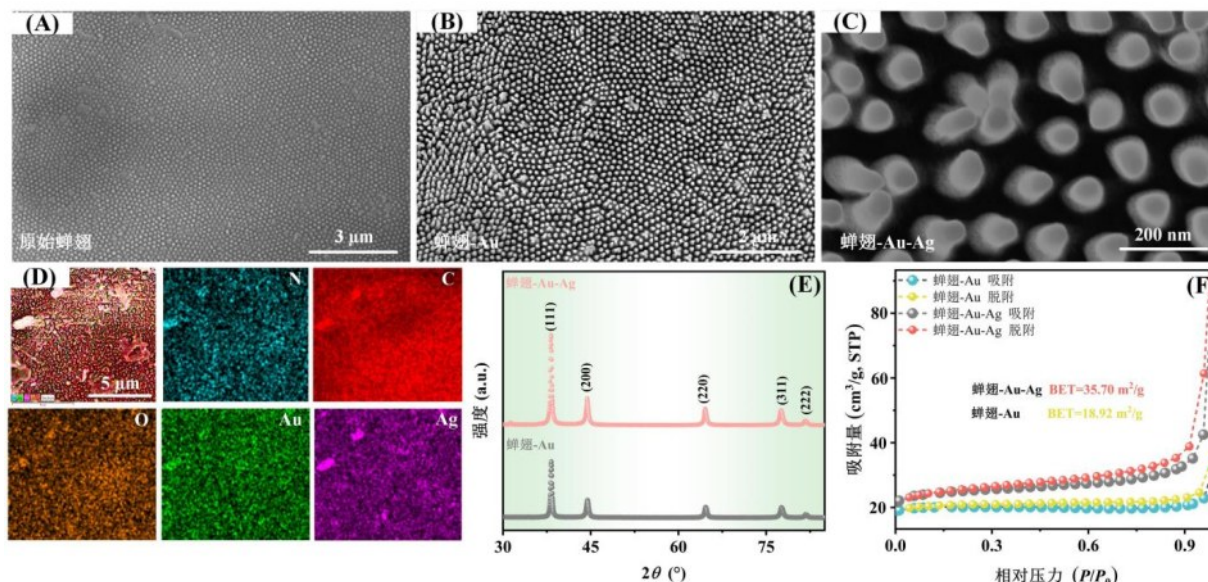


图1 蝉翼(A)、蝉翅-Au(B)及蝉翅-Au-Ag(C)的SEM照片,暗场条件下蝉翅-Au-Ag元素分布图(D),SERS基底的X射线衍射图谱(E), N_2 吸附-脱附等温线图(F)

Fig. 1 SEM images of the cicada wing (A), cicada wing-Au (B), and cicada wing-Au-Ag (C); elemental mapping of cicada wing-Au-Ag under dark-field conditions (D); XRD pattern of the SERS substrate (E); N_2 adsorption - desorption isotherm (F)

2.2 便携式现场进油检测装置的研制

为实现变压器油老化状态的现场检测,需要工作人员随身携带便携式检测装置。考虑变压器油为液体待测物,油中糠醛分子易挥发,同时需要为4-ATP@蝉翅-Au-Ag SERS基底特异性捕获绝缘油糠醛提供反应条件,因此为了满足检测便携性,设计了进油检测装置如图2所示。为保证进样装置造价低,质量轻,本文选择厚度为2 mm的高透明亚克力板作为装置的整体结构。此外,制作过程中我们绘制了cad图,相关尺寸位置如图所示,图2由上至下分别为进油检测装置的上桶、中桶以及下桶。其中,上桶主要包含4部分,注油孔、反应池、移动活塞、注油针、压力把手;中桶由加热膜、SERS基底、滤油孔组成;下桶由储油仓和出线孔两部分组成;进油检测装置的整体通过内外径螺纹耦合连接。在检测过程中,首先将基底置于承载基底的平台中心,拉开橡皮活塞手柄并同时开启柔性加热膜开关,让基底表面温度持续保持在60℃;接下来将上桶、中桶、下桶都按顺时针方向旋紧,反应池下部接口会与承载基底平台的橡胶圈密封,为绝缘油中糠醛的吸附反应提供良好的密闭环境;此时,用注油针筒取1 mL现场油样,通过橡皮活塞注入到反应池中,5 min后反应完毕,将上桶按逆时针旋松,反应池下部接口与承载基底平台会露出狭缝,按动加压手柄,绝缘油通过狭缝流入滤油孔,并转移至储油仓;待上述步骤结束后,逆时针旋开上桶,基底暴露在上部,采用便携式拉曼光谱检测装置进行自动聚焦,采集拉曼光谱。选用奥普天成ATR-3000型号的便携式拉曼光谱仪,波长为532 nm激光器,激光器的激光功率30 mW,积分时间设置为1s,累计积分次数为10次,随后收集拉曼信号。

2.3 4-ATP-蝉翅-Au-Ag基底的SERS检测特性

2.3.1 糠醛-棕榈油吸附在基底表面检出限与定量分析模型

为了评价4-ATP-蝉翅-Au-Ag柔性SERS基底的增强性能,配制100 mg/L的糠醛-棕榈天然酯绝缘油标准溶液,并进行逐层稀释。为保证棕榈天然酯油中糠醛溶液的均匀性,对标准溶液进行2 h的磁力搅拌,得到不同浓度(0.005~100 mg/L)梯度的糠醛-棕榈油标准溶液。采用4-ATP-蝉翅-Au-Ag柔性

基底对上述溶液进行 SERS 光谱检测, 结果如图 3A 所示。测试前, 将 4-ATP-蝉翅-Au-Ag 基底转移至便携式现场进油检测装置平台中心, 旋紧上桶和下桶; 将移动活塞向上拉起, 底部与上桶顶部平齐, 并打开微型加热膜 (3.7 V, 4 W, 干烧温度 60 °C) 开关, 让温度恒定在 60 °C 左右; 将 2 mL 标准油样注入针管中并排出内部残余气体, 随后将针头扎入移动活塞中, 并将标准油样注入到反应池中, 静置 3 min, 目的是使得糠醛-棕榈天然酯溶液经过分子热运动后充分与 4-ATP-蝉翅-Au-Ag 基底接触, 确保在测试之前基底表面的糠醛分子达到吸附平衡状态。采用 ATR-3000 便携式拉曼光谱仪采集 SERS 光谱。结合前期研究工作^[22], 位于 1080 cm^{-1} 处的拉曼峰是 4-ATP 中的 -SH 官能团与基底表面 AgNPs 反应后生成了 S-Ag 键, 该特征峰的强度并不会随着糠醛浓度的变化而发生改变, 且其并不属于糠醛-绝缘油体系内部, 因此可以将 1080 cm^{-1} 作为体系的外标峰^[23]。而糠醛吸附在 4-ATP-蝉翅-Au-Ag 表面时对应的波数为 1658 cm^{-1} , 该峰对应 C=N 键, 为 4-ATP 与糠醛结合后形成糠醛衍生物的特征峰, 因此将其作为糠醛的目标特征峰。随着棕榈油中糠醛浓度逐渐降低, 位于 1658 cm^{-1} 处的特征峰强度呈现逐渐减小的趋势。令人惊讶的是, 当糠醛浓度为 0.01 mg/L 时, 在波数 1658 cm^{-1} 附近仍能观察到糠醛对应的拉曼信号, 糠醛信号强度约为 2642.45 a. u., 相应的噪声信号约为 818.30 a. u., 信噪比约为 3.23, 满足 3 倍信噪比关系, 该信号为有效信号; 当糠醛浓度为 0.005 mg/L 时, 对应糠醛的特征峰强度约为 1829.34 a. u., 噪声信号约为 833.72 a. u., 信噪比为 2.19, 不满足 3 倍信噪比关系, 因此糠醛的最低检测限为 0.01 mg/L, 满足变压器轻度老化后 (0.1 mg/L) 的糠醛检测标准。采用该 SERS 基底对现场油样进行检测, 该油样来源于 330 kV 雷某变电站, 已运行 18 年, 检测结果如图 3C 所示。结果表明, 采用 4-ATP-蝉翅-Au-Ag SERS 基底检测, 可以在 1658 cm^{-1} 处的位置观察到糠醛的拉曼特征峰, 根据位于 1658 cm^{-1} 处的特征峰强度, 可计算出糠醛浓度值为 2.34 mg/L, 判断其变压器处于中度老化阶段。而常规拉曼光谱直接检测则无法在该波数下检出糠醛信号。充分体现出该检测方案操作简便、灵敏度突出, 适用于变压器油糠醛现场检测。根据表 1 所示, 从 2001 年至今, 分别采用电化学法、分光光度法、高效液相色谱法、紫外吸收光谱法、红外光谱法检测绝缘油中糠醛的最低检出限分别为 2 mg/L、0.1 mg/L、0.117 mg/L、0.1 mg/L、4.1928 mg/L, 上述方法均需对油中糠醛进行萃取, 且检测灵敏度较低。而本文采用的表面增强拉曼光谱方法 (4-ATP-蝉翅-Au-Ag) 无需萃取, 糠醛的检出限为 0.01 mg/L, 由此说明, 该基底搭建的拉曼检测手段对绝缘油内微量糠醛的检测灵敏度更高, 可精准捕捉绝缘老化早期产生的痕量糠醛标志物, 相较传统检测方法, 在电力绝缘老化早期监测方面具备突出性能与实用价值。

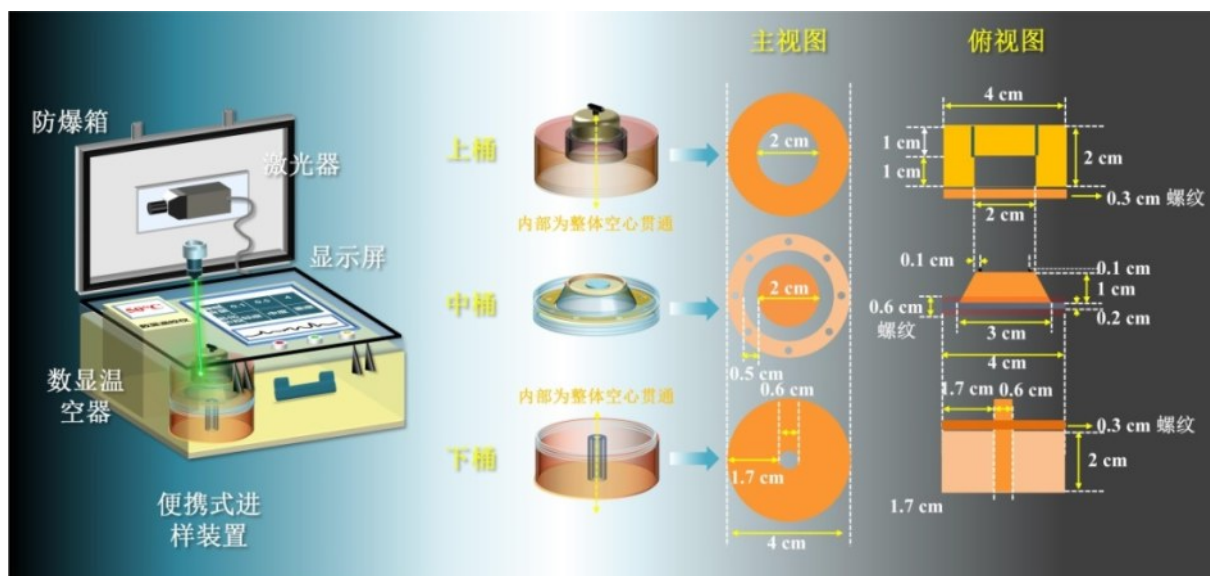


图2 便携式拉曼光谱现场检测装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of portable Raman spectroscopy on-site detection device

为了评价 4-ATP-蝉翅-Au-Ag SERS 基底的定量分析效果, 绘制了糠醛目标峰强度与其对数浓度的关系图, 如图 3B 所示。经拟合优化, 在 0.001~50 mg/L 浓度范围内满足线性方程: $I=2995.59C+$

7285.00, 计算得出 $R^2=0.925$ 。其线性拟合优度较高, 因此可以采用该定量方程评估未知棕榈油中糠醛的具体浓度值, 实现能够定量检测的目的。为了验证本文的 SERS 检测技术的准确性, 将上述糠醛-棕榈油标准溶液分别在实验室进行萃取, 并采用液相色谱 (LC) 法对其进行检测。结果显示如表 2 所示, 采用两种方法对 6 个不同浓度梯度的糠醛-棕榈油标准溶液进行检测, 得出的相对偏差和绝对偏差都在 1.5 mg/L 和 9.09% 范围内, 这充分说明本文提出的 SERS 检测技术准确性较高, 不仅能够对棕榈基天然酯油中糠醛的免萃取原位检测, 且检测速度相较于 LC 检测技术较快。

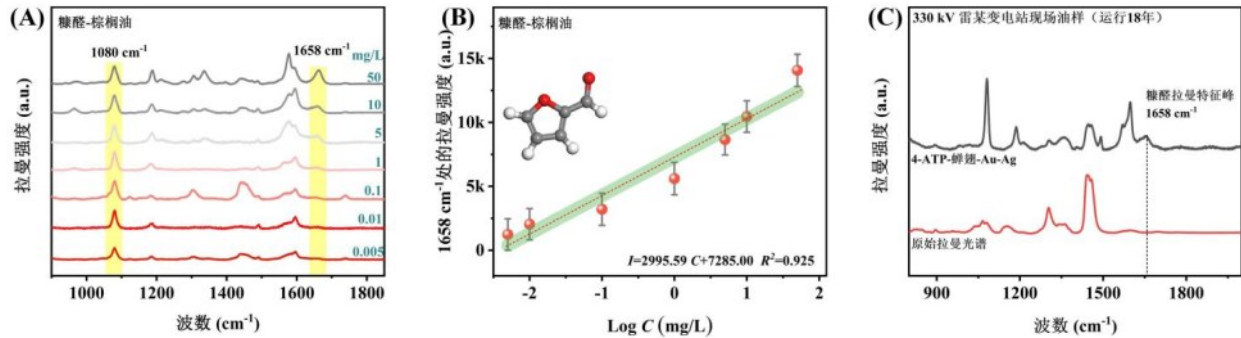


图 3 蝉翅-Au-Ag 吸附糠醛-棕榈油的 SERS 光谱 (A)、糠醛浓度对数与特征峰 1658 cm^{-1} 强度的关系 (B)、现场油样的 SERS 光谱对比 (C)

Fig. 3 SERS spectra of furfural-palm oil adsorbed on cicada wing-Au-Ag (A); Relationship between furfural concentration logarithm and intensity of characteristic peak 1658 cm^{-1} (B); Comparison of SERS spectra of on-site oil samples (C)

表 1 不同方法检测糠醛的最低检出限

Table 1 Limits of detection (LODs) of furfural by different methods

Year	Detection method	LOD (mg/L)	References
2001	电化学法	2.000	[5]
2008	分光光度法	0.100	[8]
2011	高效液相色谱法	0.117	[4]
2014	紫外吸收光谱法	0.100	[6]
2021	红外光谱法	4.1928	[9]
2026 (本文)	表面增强拉曼光谱法	0.01	本文

2.3.2 糠醛-棕榈油吸附在基底表面的一致性与长期稳定性分析 将 50 mg/L 的糠醛-棕榈油标准溶液注入便携式现场进油检测装置, 开启加热膜促进糠醛分子热运动到基底表面, 随机测试 8 个不同位置的 SERS 光谱来评估基底的一致性。根据图 4A 绘制的三维拉曼光谱图并结合糠醛在基底表面不同位置处 (1658 cm^{-1}) 处的 SERS 信号可以看出 (图 4B), 糠醛的信号再现性良好, 其相对标准偏差为 $RSD=2.78\%$ 。因此, 选择 4-ATP-蝉翅-Au-Ag SERS 基底用于实现棕榈油中糠醛的现场检测具有实际意义。此外, 为了满足变压器老化状态现场检测的需求, 考虑到所制备的 SERS 基底 (单个 SERS 基底储存在真空袋中) 通常是批量生产的, 因此需要确保 SERS 基底在经过长期保存后, 其信号强度仍然能达到测试需求。因此, 对该 SERS 基底进行长期稳定性评价。图 4C 显示, 随着储存时间的增加, 糠醛的峰值的强度缓慢降低。根据拉曼信号柱状图可以进一步确认, 基底在经历 90 天的真空储存后, 拉曼信号相较于初始值仅衰减了 2.58% (图 4D), 这进一步揭示了 AuNPs 的加入延缓了贵金属 Ag 的氧化, 同时将基底储存在一次性真空储存袋中, 方便现场检测, 同时可为 SERS 基底提供保护屏障。

2.3.3 4-ATP-蝉翅-Au-Ag SERS 基底的抗干扰性研究 变压器在长期运行过程中, 由于热老化和电老化的作用, 其绝缘纸和绝缘油会产生多种老化特征产物, 包括醇类、酮类、气体类以及水分子等。在利用糠醛作为老化状态评估参数时, 必须考虑其他老化特征产物是否会对糠醛分子的检测信号产生干扰。为此, 本研究制备了 10 组浓度为 50 mg/L 的糠醛-棕榈油标准溶液, 并在每组溶液中分别添加浓度为 500 mg/L 的干扰物质 (包括水, 丙酮, 甲醇, 乙醇, 甲酸, 乙酸, 甲烷, 乙烯, 核糖, 二氧化碳)^[24]。采用 4-ATP-蝉翅-Au-Ag 基底结合便携式现场油样检测装置, 对含有干扰物的 10 组油样进行 SERS 检测, 所得拉曼光谱如图 5A 所示。实验结果表明, 当棕榈油中干扰物质的浓度为糠醛浓度的 10 倍时, 在相同测试条件下, 各组拉曼光谱的峰型基本一致。进一步对 1080 cm^{-1} 处的外标峰进行归一化处理, 并对 1658 cm^{-1} 处糠醛的拉曼峰强度进行分析 (图 5B), 发现多种老化特征产物的存在对糠醛峰

强度的影响较小,其相对标准偏差仅为3.54%。这一现象归因于本研究采用的基底经过适配体修饰后,能够在酸和热的催化条件下特异性捕获糠醛分子,而其他醇类、酮类、气体类及水分子等与基底表面的适配体不发生化学反应,从而显著增强了4-ATP-蝉翅-Au-Ag基底的抗干扰能力^[25]。

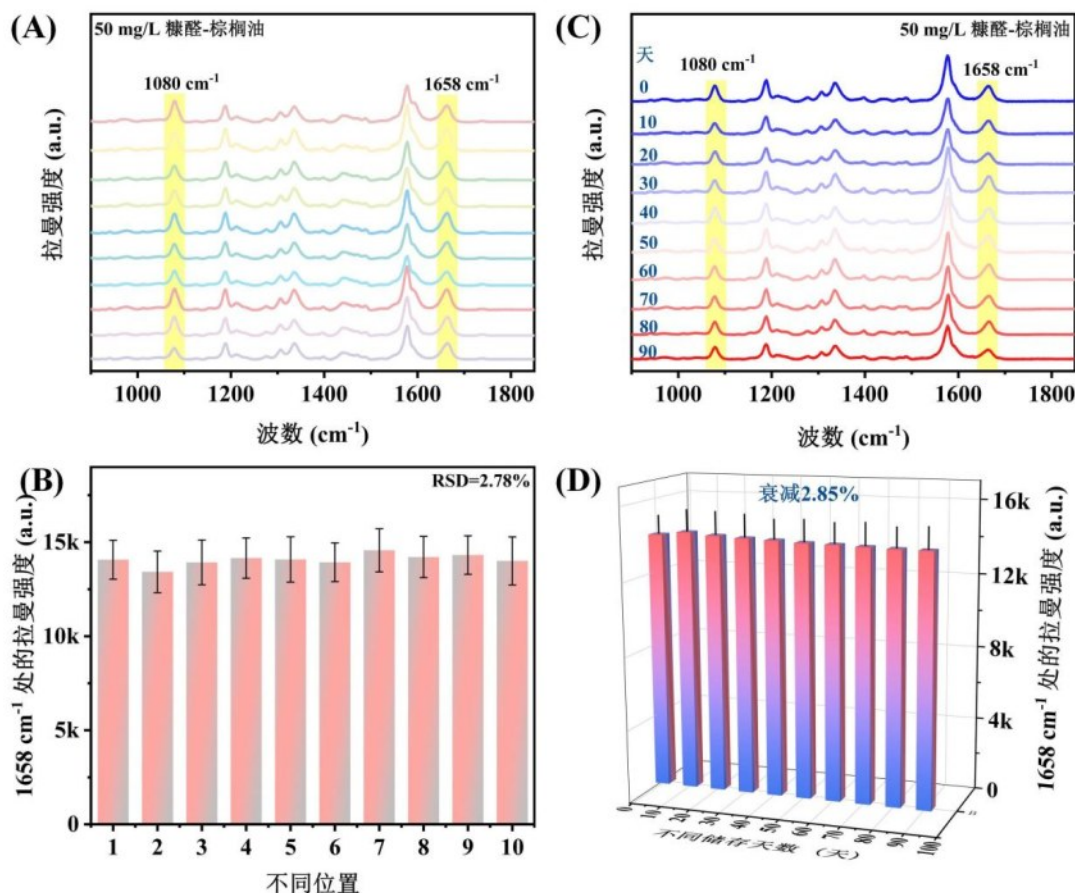


图4 在基底不同位置获取的糠醛-棕榈油的SERS光谱 (A)、不同位置处特征峰 1658 cm^{-1} 强度的变化 (B)、基底吸附不同储存天数的50 mg/L糠醛-棕榈油的SERS信号 (C)、糠醛峰强度变化的直方图 (D)

Fig. 4 SERS spectra of furfural-palm oil obtained at different positions of SERS filter membrane (A); changes of intensity of characteristic peak 1658 cm^{-1} at different locations (B); the SERS signals of 50 mg/L furfural-palm oil adsorbed on the substrate for different storage days (C); the histogram showing the intensity changes of the furfural peak (D)

表2 糠醛-棕榈油标准溶液糠醛浓度值比较

Table 2 Comparison of furfural concentration values in furfural-palm oil standard solutions

SERS (mg/L)	50	10	5	1	0.1	0.01
LC (mg/L)	48.5	9.29	4.83	1.02	0.11	0.0092
绝对偏差	1.50	0.71	0.17	0.02	0.01	0.0008
绝对偏差 (%)	3.09	7.64	3.52	1.96	9.09	8.70

以上结果表明,本文所采用的SERS检测技术在准确性、灵敏度、抗干扰能力及现场适用性方面均显著优于传统的气相色谱法,为变压器油老化状态的快速、精准评估提供了一种高效的技术手段。未来,随着SERS技术的进一步优化与标准化,其在电力设备状态监测领域的应用前景将更加广阔,有望为电力系统的安全稳定运行提供重要支持。

3 结 论

本研究成功研制了一种以蝉翅为生物模板的三维仿生高一致性纳米阵列柔性SERS适配体基底。采用离子溅射与化学还原法相结合并偶联适配体的方法,成功制备了高一致性的纳米阵列柔性SERS适配体(4-ATP-蝉翅-Au-Ag)。依托上述高性能基底,建立天然酯棕榈绝缘油中糠醛的SERS检测方法,可搭配便携式拉曼光谱仪实现油样糠醛现场快速检测。测试结果表明,该基底检测体系对棕榈油基质中糠醛的检出限可达 0.01 mg/L ,能够满足变压器绝缘纸轻度老化阶段糠醛的检测要求。通过建立糠醛

特征峰峰强与糠醛含量之间的定量分析模型, 拟合优度 R^2 均高于 0.925。进一步对基底性能进行系统评估, 结果表明: RSD 值为 2.78%, 说明糠醛信号具有良好的再现性; 90 天后 SERS 信号强度相较于初始值仅衰减了 2.58%, 证实了基底具有优异的长期稳定性。本研究为棕榈油中糠醛的现场快速检测提供了一种可靠的技术方案, 为油纸绝缘电气设备老化特征物现场快速检测奠定基础。

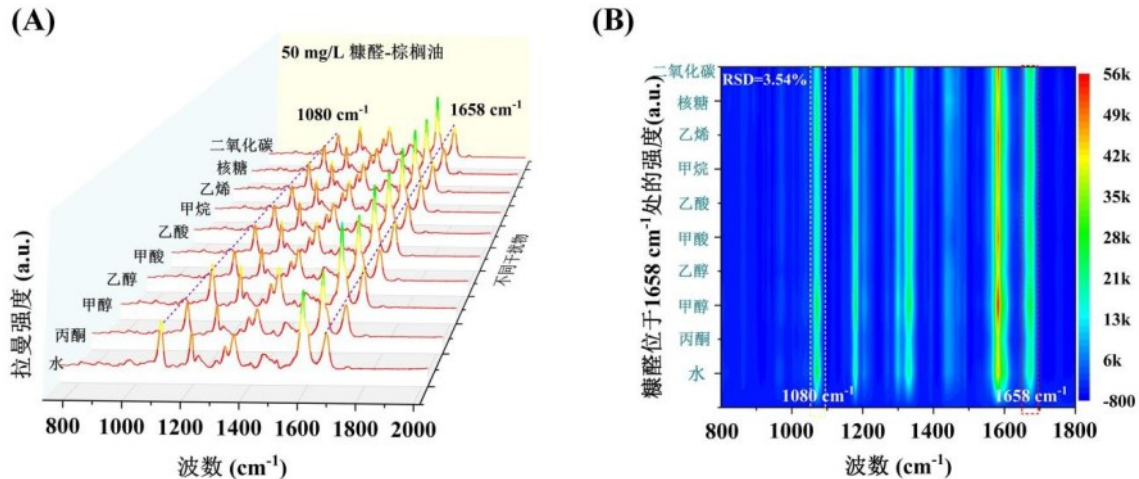


图 5 在 50 mg/L 棕榈油中分别添加 500 mg 不同老化干扰物后的 SERS 光谱 (A)、不同老化干扰物存在情况下吸附在 SERS 基底表面的等高线图 (B)

Fig. 5 SERS spectra after adding 500 mg of different aging interfering substances respectively in 50 mg/L palm oil (A); contour plots of adsorption on the SERS substrate surface under the presence of different aging interfering substances (B)

参考文献:

- [1] Sun C X. *Online Monitoring and Fault Diagnosis Technology for Gases in Electrical Equipment Insulating Oil*. Beijing: Science Press (孙才新. 电气设备油中气体在线监测与故障诊断技术. 北京: 科学出版社), 2003.
- [2] Li F, Zhu Q L, Li S Z, Guo T, Yu G Y, Qing Y, Yang L, Wang Y G. *J. Light Scatt.* (李福, 朱启龙, 李时珍, 郭涛, 余云光, 青言, 杨露, 王允光. 光散射学报), 2024, 36 (1): 77–85.
- [3] DL/T 984–2018. *Determination of Antimony in Polyester Resin and Products for Food Containers and Packaging Materials. National Standards of the People's Republic of China* (油浸式变压器绝缘老化判断导则. 电力行业推荐标准).
- [4] Jöbstl D, Husøy T, Alexander J, Bjellaas T, Leitner E, Murkovic M. *Food Chem.*, 2010, 123 (3): 814–818.
- [5] Fu Y H. *Electrochemical Detection of Furfural in Transformer Oil*. Guangzhou: South China University of Technology (付艳辉. 变压器油中糠醛的电化学检测. 华南理工大学), 2013.
- [6] Godoy C A, Simião L M, Toci A T, Cordeiro G A, do Amaral B, Peralta-Zamora P, Valderrama P, Boroski M. *Bioenerg. Res.*, 2020, 13 (3): 737–745.
- [7] Gu Z L, Chen W G, Du L L, Wang P Y, Wan F, Zou J X. *Proc. Chin. Soc. Electr. Eng.* (顾朝亮, 陈伟根, 杜玲玲, 王品一, 万福, 邹经鑫. 中国电机工程学报), 2017, 37 (19): 5804–5811.
- [8] Xue C D, Fan Q M. *Electr. Power Technol.* (薛晨东, 范起明. 电力技术), 1990, 12: 48.
- [9] Jiang Y L, Zhu S P, Tang C, Sun B Y, Wang L. *Spectrosc. Spectral Anal.* (蒋友列, 祝诗平, 唐超, 孙碧云, 王亮. 光谱学与光谱分析), 2020, 40 (11): 3515–3521.
- [10] Zhang Y Y, Song Y, Li Q H. *Food Sci.*, (张玉玉, 宋弋, 李全宏. 食品科学), 2012, 33 (5): 275–280.
- [11] Zou P, Li J, Sun C X, Chen X L, Liao R J, Zhang Z T. *Proc. Chin. Soc. Electr. Eng.* (邹平, 李剑, 孙才新, 陈晓陵, 廖瑞金, 张召涛. 中国电机工程学报), 2011, 31 (25): 125–131.
- [12] Wang J Y, Liu X L, Sun J T, Wang K, Wang Z W, Bai S, Liu J, Lu J Y. *Proc. Chin. Soc. Electr.* (王健一, 刘雪丽, 孙建涛, 汪可, 王兆伟, 白松, 刘俊, 陆家榆. 中国电机工程学报), 2021, 41 (21): 7517–7528.
- [13] Zang J, Li M, Luo Q, Jin Y, Zhang L, Tang J, Shen J, Xu T, Xu M, Fang J, Wang C. *Opt. Mater.*, 2023, 136: 113412.
- [14] Luo X J, Zhang S T, Xia Z C, Tan R, Li Q J, Qiao L, He Y, Zhang G Q, Xu Z H. *Anal. Chim. Acta.*, 2023, 1241: 340803.
- [15] Lei Y, Xia Y Y, Wang C D, Wang M L, Liu R Q, Li S F, Zhang S D, Sun Q X, Chen W G, Wan F. *Talanta*, 2023, 265: 124796.
- [16] Liang S N, Yang Z, Shao X J, Jing L F, Wang F P, Wang Q. *Insul. Mater.* (梁苏宁, 杨智, 邵先军, 金凌峰, 王飞鹏, 王强. 绝缘材料), 2023, 56 (12): 63–68.
- [17] Lam P K, Liao J J, Lin M C, Li Y H, Wang T H, Huang H K, Hsu Y A, Hsieh H Y P, Kuan P Y, Chen C T, Hao G X, Tsung C K, Wu K C W, Šutka A, Kinka M, Chou L Y, Shieh F K. *Inorg. Chem.*, 2023, 62

- (37): 14896–14901.
- [18] Wang C D, Lei Y, Zhang S D, Wang Z Y, Wang M L, Ming Z F, Liu R Q, Yang D, Zhang Z X, Wang P Y, Wan F, Chen W G. *Talanta*, **2025**, 281: 126854.
- [19] Zhao W S, Yang S, Zhang D X, Zhou T X, Huang J, Gao M, Jiang Y H, Liu Y, Yang J H. *J. Colloid Interface Sci.*, **2023**, 634: 651–663.
- [20] Liu Q, Wang Z. *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.*, **2011**, 18 (1): 285–294.
- [21] Singh N S, Mayanglambam F, Nemade H B, Giri P K. *RSC Adv.*, **2021**, 11 (16): 9488–9504.
- [22] Wan F, Wang M L, Lei Y, Li S F, Xia Y Y, Chen W G. *Proc. Chin. Soc. Electr. Eng.* (万福, 王明亮, 雷宇, 李淑藩, 夏耀扬, 陈伟根. 中国电机工程学报), **2024**, 44 (16): 6667–6674.
- [23] Zhao L B, Huang Y F, Wu D Y, Ren B. *Acta Chim. Sin.* (赵刘斌, 黄逸凡, 吴德印, 任斌. 化学学报), **2014**, 72 (11): 1125–1138.
- [24] Zhang X T, Liu H Y, Dong M Y, Wang L, Lin X. *J. Instrum. Anal.* (张鑫桐, 刘鸿宇, 董明远, 王利, 林翔. 分析测试学报), **2025**, 44 (3): 411–419.
- [25] Liu Y Y, Li D D, Guo X Y, Wen Y, Yang H F. *J. Instrum. Anal.* (刘尧尧, 李朵朵, 郭小玉, 文颖, 杨海峰. 分析测试学报), **2024**, 43 (1): 200–206.

(责任编辑: 盛文彦)