

文章编号:1000-582X(2010)02-0022-06

变压器油中溶解气体光声光谱检测 最小二乘回归定量分析

陈伟根¹,周恒逸¹,黄会贤²

(1. 重庆大学输配电装备与系统安全及新技术国家重点实验室,重庆 400044;

2. 重庆市电力公司长寿供电局,重庆 401220)

摘要:文中针对目前通过求解多元方程反演计算气体各组分浓度时,会引入吸收系数、池常数等参数误差的缺点,分析了光声光谱检测原理,提出了一种基于最小二乘回归的光声光谱定量分析方法,并建立了定量分析模型;应用该方法反演气体浓度时,可以避免这些参数引入的误差。以变压器油中溶解气体中重要特征气体 CH_4 和 C_2H_2 进行实验分析,验证了所建立的定量分析模型的正确性。

关键词:油中溶解气体;最小二乘回归;定量分析;光声光谱检测

中图分类号:TM411;O433

文献标志码:A

Quantitative analysis of photoacoustic spectroscopy detection for dissolved gas in transformer oil based on least-squares regression

CHEN Wei-gen¹, ZHOU Heng-yi¹, HUANG Hui-xian²

(1. State Key Laboratory of Power Transmission Equipment & System Security and New Technology, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China; 2. Chongqing Electric Power Company Changshou Power Supply Bureau, Chongqing 401220, P. R. China)

Abstract: Current solutions solve each component's gas concentration by multi-equation inverse calculation, which has disadvantage of introducing parameter errors like noise, constant pool, etc. Based on the photoacoustic spectroscopy detection principle, a novel method for photoacoustic spectroscopy quantitative analysis is proposed using least square regression, and a quantitative analysis model is constructed. Using this method in inverse calculation of the gas concentration can avoid introducing parameter errors. The analysis model is verified by the experiment on the acetylene and methane dissolved in the transformer oil.

Key words: dissolved gas-in-oil; least-squares regression; quantitative analysis; photoacoustic spectroscopy detection;

收稿日期:2009-12-20

基金项目:国家重点基础研究发展计划资助项目(973)(2009CB724506)

作者简介:陈伟根(1967-),男,重庆大学教授,博士生导师,博士,主要从事电气设备在线智能检测及诊断技术研究,
(Tel)13808369246;(E-mail)weigench@cqu.edu.cn。

光声光谱检测技术是基于光声效应来检测吸收物体体积分数的一种光谱技术^[1-4]。经过长期的发展,气体光声光谱检测技术已经取得了长足的进步,学者们对此开展了大量的工作。2002 年荷兰 Nijmegen 大学的光声光谱小组利用光参量振荡器搭建了光声光谱系统,并对乙烷气体进行了检测^[5]。王书涛等将光声光谱技术与光纤技术相结合研制出基于光声光谱法的光纤气体传感器,对 SO₂ 气体的最低检测灵敏度达到了 1.2 × 10⁻¹⁰^[6]。文献[7]较为全面地综述了目前国内外的光声光谱研究成果。将光声光谱检测传感器应用于变压器油中溶解气体在线监测,具有不消耗载气,灵敏度高,选择性好,检测速度快范围宽,可实现连续测量且性能稳定等优点,有良好的应用前景^[8-10]。

气体光声光谱检测技术的目的是利用测得的光声信号对目标气体浓度进行定量分析。目前的研究大多是根据测得的光声信号,求解多元方程反演计算得出气体各组分的浓度。但是,在实际测量中,噪声的影响会导致光声信号的测量结果出现偏差;同时,池常数、激光功率、气体粒子数密度及吸收系数的实验值也与真实值存在误差,这些误差在反演计算时也会累加到气体浓度的分析结果中。鉴于这些问题,本文提出一种基于最小二乘回归的光声光谱定量分析方法;应用该方法反演气体浓度时,通过选择合适的气体特征吸收谱线,可避免这些参数引入的误差。文中利用 DFB 半导体激光器构建了光声光谱在线监测系统,对变压器油中溶解气体中重要特征气体 CH₄ 和 C₂H₂ 进行实验分析,结果表明,本文提出的方法对于具有良好选择性的光声光谱系统的光声定量分析是有效的。

1 理论方法

1.1 传统光声光谱检测定量分析

传统光声光谱检测定量分析是根据理论公式,利用测得的光声信号对目标气体浓度进行定量分析。理想情况下,用 m 条激光谱线分析 n 组分气体 ($m \geq n$),可以得到 m 条谱线下的光声信号。由此建立方程组(1)来求解气体各组分的浓度。

$$\left. \begin{aligned} S_1 &= C_{dl} P_1 N_{tot} \sum_{k=1}^n \sigma_{1k} C_k, \\ &M \\ S_i &= C_{dl} P_i N_{tot} \sum_{k=1}^n \sigma_{ik} C_k, \\ &M \\ S_m &= C_{dl} P_m N_{tot} \sum_{k=1}^n \sigma_{mk} C_k. \end{aligned} \right\} (1)$$

式(1)中, S_i 为谱线 i 下的光声信号; P_i 为谱线 i 的功率; N_{tot} 为总的粒子数密度; σ_{ik} 为气体组分 k 在谱线 i 下的吸收横截面; c_k 为气体浓度。若气体间不存在交叉吸收,即 $\sigma_{ik} = 0 (i \neq k)$ 时,式(1)可简化为

$$\left. \begin{aligned} S_1 &= C_{dl} P_1 N_{tot} \sigma_{11} c_1, \\ &M \\ S_i &= C_{dl} P_i N_{tot} \sigma_{ii} c_i, \\ &M \\ S_n &= C_{dl} P_n N_{tot} \sigma_{nn} c_n. \end{aligned} \right\} (2)$$

式(2)表明,通过恰当的选取气体特征吸收谱线,使气体间不存在交叉吸收干扰,可将多组分气体分析问题转化为多个单组分气体分析问题来处理。然而,直接使用式(2)反演气体浓度,存在一些问题:在实际测量中,由于系统中各种噪声的影响,会导致光声信号的测量结果出现偏差;同时,无论池常数、激光功率、气体粒子数密度及吸收系数的实验值还是理论值也必定与真实值存在误差。这些参数误差在反演计算时会累加到气体浓度的结果中,使得检测精度下降。

1.2 光声光谱最小二乘回归定量分析

由文献[11]提出的两端开口圆柱型光声池简正模式下的光声信号振幅 $A_j(\omega)$ 为

$$A_j(\omega) = -\frac{i\omega}{\omega_j^2} \frac{(\gamma - 1) N_{tot} \sigma P_0 c \int_{V_c} p_j^* g dV}{V_c \left[\frac{1 - \omega^2}{\omega_j^2 - i\omega} \right] \omega_j Q_j} \quad (3)$$

式中: ω_j 为简正模式 j 的共振角频率; P_j^* 为 P_j 的复共轭; V_c 为光声池共振管的体积; Q_j 为模式 j 的品质因数;激光功率为 P_0 , C 为气体浓度,交叠积分 $\int_{V_c} p_j^* g dV$ 表示光强分布与简正模式的耦合程度。由式(3)说明,当光声池结构、气体种类、调制角频率 ω 等条件一定时,理论上光声信号的振幅与气体浓度 c 有线性关系。故可利用线性回归的方法来反演气体浓度。

假设 $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$ 是 n 组一元线性回归方程上的观测点^[12],

$$\hat{y}_i = a + bx_i, i = 1, 2, \dots, n. \quad (4)$$

而 \hat{y}_i 是相应 x_i 的真实值。如果 x 和 y 有精确的线性关系,则应有 $y = \hat{y}_i, i = 1, 2, \dots, n$ 。但是,由于测量误差以及其他随机因素的干扰,一般 $y \neq \hat{y}_i$ 。因此,一种自然的想法是选择这样的 a 和 b , 使得误差

$$y_i - \hat{y}_i, i = 1, 2, \dots, n. \quad (5)$$

的平方和达到最小

$$Q = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i)^2. \quad (6)$$

即使式(6)最小。用这种准则选取的 a 和 b 即为最小二乘法。显然, (x_i, y_i) ($i=1, 2, \dots, n$) 已知时, Q 是 a 和 b 的函数。故利用二元函数求极值的方法, 可求得 a 和 b 。由此可构建线形回归模型, 实现光声光谱定量分析。

2 实验装置

实验装置如图 1 所示, 主要包括 DFB 半导体激光器、激光控制器、斩波器、光声池、锁相放大器和计算机。

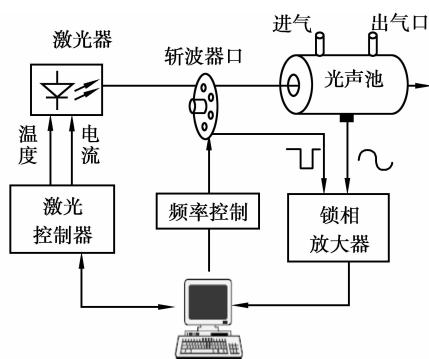


图 1 光声光谱实验装置原理图

该装置采用 NEL 公司的 DFB 半导体激光器, 代替了传统的 CO 和 CO₂ 激光器, 此类型的激光器具有可调谐、窄线宽、长寿命、室温工作、操作简便、体积轻巧、价格低廉等技术特性。由于激光器尾纤的发散角较大, 因此其末端加装了准直器, 以使光束沿光声池轴线入射, 减少光线射到池壁上而引起吸收干扰。激光控制器采用 Thorlabs 公司的 ITC502。光声池由黄铜加工而成, 内表面抛光并设计为纵向共振, 其纵剖面如图 2 所示, 中部的谐振腔是长 10 cm、直径 1 cm 的圆柱型腔体; 谐振腔两端的腔体称为缓冲室, 它们用来隔离窗口片对光吸收而产生的噪声。斩波器采用 Stanford 公司的 SR540, 其频率调制范围为 3.7~4 kHz。微音器选用 Knowles 公司的微音器 EK-3024, 灵敏度为 22 mV/Pa。锁相放大器选用 Stanford 公司的 SR830。利用 RCS2000-A 型计算机自动配气系统, 对气体浓度进行配置。

特别的, 由于气体分子对红外辐射的吸收具有选择性, 表现为具有若干强度不等的吸收谱线, 为了使实验检测系统具有良好的选择性和较高的灵敏度, 应依据特征谱线的选择原则选择合适的强吸收

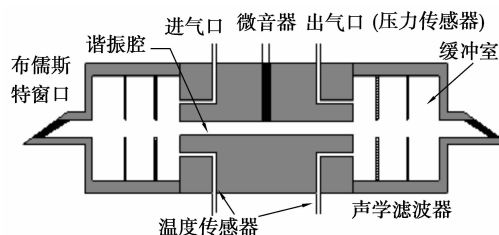


图 2 光声池的纵剖面图

谱线。本文通过逐线积分方法计算得到了 CH₄ 和 C₂H₂ 的近红外光谱, 并最终选择图 3 的中心波长为 6 046.956 cm⁻¹ (=1 653.72 nm) 处的谱线作为 CH₄ 的特征吸收谱线, 选择图 4 的中心波长为 6 578.576 cm⁻¹ (=1 520.09 nm) 处的谱线作为 C₂H₂ 的特征吸收谱线。由图可见, 这两条吸收谱线分别是 CH₄ 和 C₂H₂ 在近红外波段具有强吸收的谱线, 而且与它们邻近的谱线的吸收也较强; 同时, 这两条谱线也不存在交叠现象, 不会引起 CH₄ 和 C₂H₂ 之间的交叉吸收干扰; 另外, 通过对 HITRAN2004 数据库提供的 C₂H₆、H₂O 等油中溶解的其他气体近红外光谱数据的分析, 选择这两个波长, 也不会引起这些气体的吸收干扰^[13]。

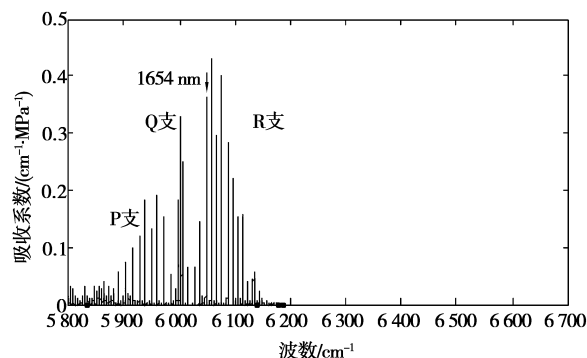


图 3 CH₄ 的近红外光谱

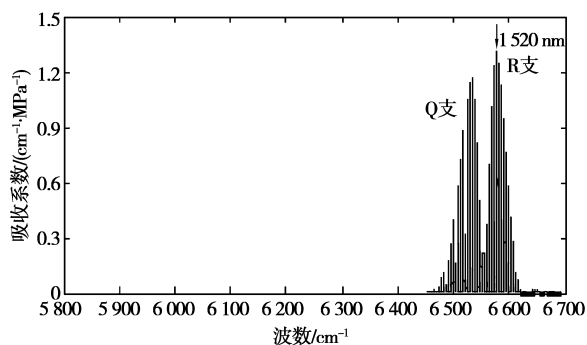


图 4 C₂H₂ 的近红外光谱

3 实验验证与分析

3.1 气体间的交叉吸收实验

首先,为了检验各气体除了特征吸收外,是否存在交叉吸收,即检验 CH_4 , C_2H_2 是否吸收中心波长以外的红外辐射,进行如下交叉吸收实验:直接向光声池中充入 CH_4 标准气体,分别对 1 520 nm 和 1 654 nm 2 种激光器照射下的光声信号进行测量,实验中,在固定的时间间隔内,连续多次读数,再取平均,以此来代表这个时间段内的光声信号值,结果如图 5 所示,图中 8 个点分别代表 8 个时间测量段内的均值。同理,再向光声池中充入 C_2H_2 标准气体,其测量结果如图 6 所示。

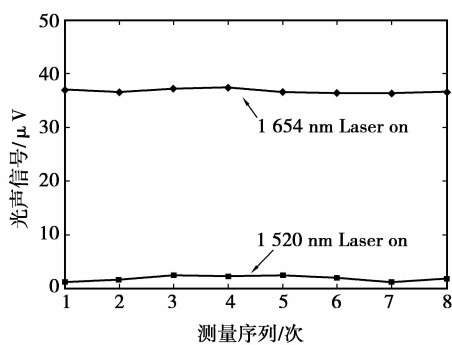


图 5 CH_4 的交叉吸收实验

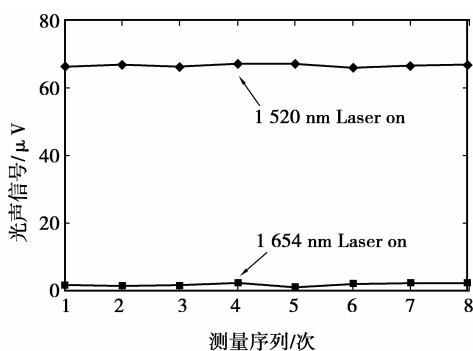


图 6 C_2H_2 的交叉吸收实验

由图可见,1 654 nm 的激光器只引起 CH_4 的吸收,而 1 520 nm 的激光器则只会被 C_2H_2 吸收,因此,使用这两种波长的激光器,不会引起气体间的交叉吸收,这也说明了本文采用的检测系统具有良好的选择性。另外,可以看到这两幅图中的虚线并不为零,这是噪声引起的,而不是气体吸收所致。由此可见,使用本实验装置所进行的实验,不会被气体间的交叉吸收所干扰。

3.2 单组分气体的光声信号与气体浓度关系分析

使用 RCS2000-A 型计算机自动配气系统,配

置不同浓度的 CH_4 气体,以研究 CH_4 气体浓度与光声信号的关系,实验中设置锁相放大器的积分时间为 1 s;调节并保持斩波器的斩波频率至光声池的一阶纵向共振频率 1 403 Hz;将 DFB 激光器设为恒功率工作模式,调节激光器的工作温度,使其辐射波长为 1 653.72 nm;然后对 5 种配制的不同浓度的 CH_4 气体光声信号进行测量,使用多次测量(5 次以上)取平均的方法读数,得到的实验结果如图 7 所示。显然,在图 7 的浓度范围内,光声信号与 CH_4 浓度遵循线性关系,用一元线性回归方法拟和实验结果,拟和优度为 0.998 9。这也验证了前面提出的光声信号与气体浓度存在线性关系的结论。同时也可以预测,当 CH_4 浓度增大到一定数值时,由于气体对光的饱和吸收,光声信号与气体浓度间的线性关系将不再存在。

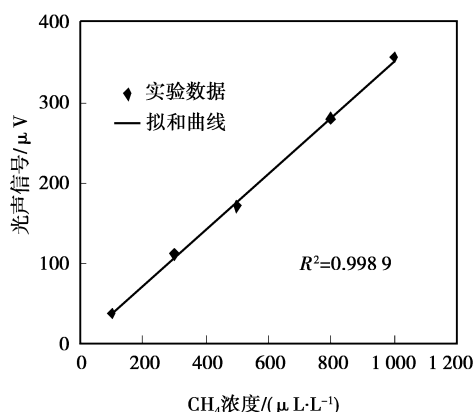


图 7 CH_4 的光声信号与气体浓度的关系

同理,配置不同浓度的 C_2H_2 气体,研究 C_2H_2 气体浓度与光声信号的关系。图 8 给出了 5 种不同浓度 C_2H_2 与其光声信号的实验结果,显然在图 8 所示的浓度范围内, C_2H_2 浓度与其光声信号之间也具有线性关系,用一元线性回归方法拟和实验结果,拟和优度为 0.997 6。

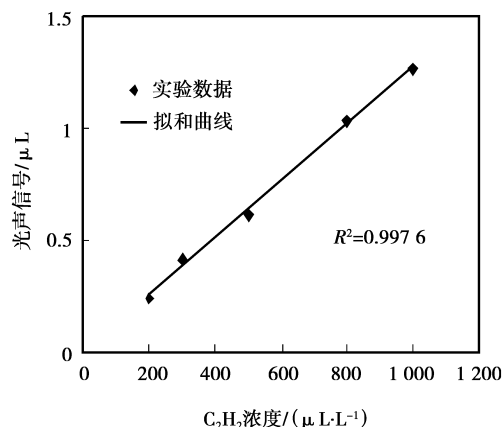


图 8 光声信号与 C_2H_2 浓度的关系

3.3 混合气体中定量分析模型的建立

使用配气装置制备了若干含故障特征气体的混合气样,其中 CH_4 和 C_2H_2 的浓度已知,为避免光声池气密性不佳而导致气体泄漏,采用流动气体法使气体缓慢流过光声池。

测量气体光声信号的实验条件是:激光功率 15 mW,激光器的辐射波长分别校准为 CH_4 和 C_2H_2 的特征吸收谱线的中心波长,斩波器工作频率 1 403 Hz,锁相放大器的积分时间 1 s。在实验过程中,由于微音器采集气体受激发后产生的声信号时,易受到外界噪声的影响,因此为在最大程度上减小系统噪声干扰产生的测量误差,文中数据均是扣除了噪声均值以后的信号值,并且在每一个测量浓度点也采用了多次测量取平均的方法读数,以保证得到的数据能真实的反映实验结果。图 9 给出了 CH_4 和 C_2H_2 的浓度与其光声信号的关系。

可以看出,在图示浓度范围内, CH_4 、 C_2H_2 的浓度与其光声信号保持线性关系,应用最小二乘回归方法进行线性拟合的结果为:

$$\text{CH}_4: y_{\text{CH}_4} = 0.3499x_{\text{CH}_4} + 0.6869. \quad (7)$$

$$\text{C}_2\text{H}_2: y_{\text{C}_2\text{H}_2} = 0.8216x_{\text{C}_2\text{H}_2} + 4.053. \quad (8)$$

根据前文分析,利用式(7)与式(8)建立的 CH_4 、 C_2H_2 浓度与其光声信号的关系式,便可反演出混和气体中 CH_4 和 C_2H_2 的浓度。

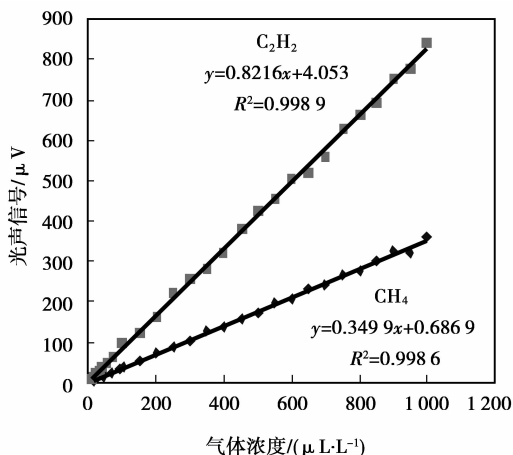


图 9 混合气体中 $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_2$ 气体浓度及其光声信号的最小二乘回归分析

为了验证上述方法和以上两式的正确性与精确度,本文通过配气系统配制了另外几组已知 CH_4 和 C_2H_2 气体浓度的混合气体,并分别使用基于本文方法的光声光谱法和气相色谱法对混合气体进行了定量分析。检测结果如表 1 和表 2 所示,其中偏差 e 表示光声光谱检测值 C_{PAS} 或者气相色谱检测值 C_{GC}

与已知气体浓度 C 的差占 C 的百分比,即

$$e = \frac{|C_{\text{PAS}}(C_{\text{GC}}) - C|}{C} \times 100\%. \quad (9)$$

表 1 CH_4 气相色谱与光声光谱的测量结果对比

已知 CH_4 气体浓度	气相 色谱	偏差 /%	光声 光谱	偏差 /%
1 024.6	1 021.32	0.32	1 015.51	0.89
652.8	649.27	0.54	665.35	1.92
431.8	434.91	0.72	437.43	1.30
75.6	74.73	1.15	72.49	4.11
53.5	54.12	1.16	55.56	3.85
18.3	18.08	1.20	19.17	4.75

表 2 C_2H_2 气相色谱与光声光谱的测量结果对比

已知 C_2H_2 气体浓度	气相 色谱	偏差 /%	光声 光谱	偏差 /%
856.2	859.65	0.40	878.15	2.56
324.6	322.03	0.79	315.93	2.67
101.5	102.64	1.12	105.61	4.10
32.7	33.12	1.28	33.51	2.47
11.6	11.45	1.29	11.23	3.19
4.5	4.57	1.56	4.69	4.22

注:表中光声光谱的测量结果为 5 次测量值的均值。气体浓度单位为 $\mu\text{L}/\text{L}$ 。

从表中可看出,使用本文方法的光声光谱系统的检测结果中,对 CH_4 检测的偏差不超过 4.75%;而对 C_2H_2 检测的偏差则不超过 4.22%;与使用气相色谱仪得出的测量结果的差别不大。并且,如果考虑到气相色谱仪本身测量误差和配气系统的配制误差,以及光声光谱平台、人为读数等所造成的误差,实验得出的结果是能接受的。通过进一步的研究提高光声池的精密性以及整个系统的抗噪、抗振、抗电磁干扰等能力,可改善检测精度。

以上实验结果说明,本文提出的基于最小二乘回归的光声光谱定量分析方法以及所建立的气体定量分析模型是有效的;且该方法可检测的气体浓度范围很宽,完全能够满足油中溶解气体在线监测的应用要求。同时,由于 DFB 半导体激光器的单色性,本文未具体阐述变压器油中溶解的其他几种典型气体的定量分析。但是考虑到前文已从光声光谱检测原理出发,分析得出了光声信号与气体浓度之间具有普遍通用的线形关系。因此对其余气体的检

测,只需搭建DFB半导体激光器阵列光源,并使激光器的辐射波长分别校准各个气体特征吸收谱线的中心波长即可,所用原理和方法没有根本区别。

4 结 论

论文结合光声光谱检测原理,基于单组分气体的光声信号与气体浓度的线形关系,提出了一种基于最小二乘回归的光声光谱定量分析方法,并建立了定量分析模型,应用该方法反演气体浓度时,有效避免了通过求解多元方程反演计算气体各组分的浓度时,噪声、池常数、激光功率、气体粒子数密度及吸收系数等引入的误差。通过对变压器油中溶解的重要特征气体 CH_4 和 C_2H_2 的实验,并与常规气相色谱分析进行比较,体现了较好的一致性,为光声光谱检测变压器油中溶解气体提供了有效的技术支撑。

参考文献

- [1] 陈伟根,云玉新,潘翀,等. 光声光谱技术应用于变压器油中溶解气体分析[J]. 电力系统自动化,2007,31(15):94-98.
CHEN WEIGEN, YUN YUXIN, PAN CHONG, et al. Gas-in-oil analysis in transformers based on photoacoustic spectroscopy [J]. Automation of Electric Power Systems, 2007, 31(15): 94-98.
- [2] 孙才新,陈伟根,李俭,等. 电气设备油中气体在线监测与故障诊断技术[M]. 北京:科学出版社,2003.
- [3] CRISTESCU S, DUMITRAS DAN C, DUTU DORU C. Characterization of a resonant photoacoustic cell using the acoustic transmission line model [J]. Proceedings of SPIE, 2000, 4068: 261-270.
- [4] REY J M, MARINOV D, VOGLER D E, SIGRIST M W. Investigation and optimisation of a multipass resonant photoacoustic cell at high absorption levels [J]. Appl Phys B, 2005, 80: 261-266.
- [5] KAPITANOV V A, ZENINARI V, PARVITTE B, et al. Optimization of photoacoustic resonant cells with commercial microphones for diode laser gas detection. [J]. Spectrochimica Acta Part A, 2002, 58: 2397-2404.
- [6] 王书涛,车仁生,王玉田,等. 基于光声光谱法的光纤气体传感器研究[J],中国激光 2004,31(8):979-982.
- WANG SHUTAO, CHE RENSHENG, WANG YUTIAN. Study on Optical Fiber Gas Sensor Based on Photoacoustic Effect [J]. Chinese Journal of Lasers, 2004, 31(8): 979-982.
- [7] 王建业,纪新明,吴飞碟,等. 光声光谱法探测微量气体[J]. 传感技术学报,2006,19(4):1206-1211.
WANG JIANYE, JI XINMING, WU FEIDIE, et al. Photoacoustic spectroscopy method for trace gas detecting [J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2006, 19(4): 1206-1211.
- [8] SCHRAMM D U, SHEL M S, SILVA M G, et al. Application of laser photoacoustic spectroscopy for the analysis of gas samples emitted by diesel engines[J]. Infrared Physics & Technology, 2003, 44(4): 263-269.
- [9] 张川,王辅,光声光谱技术在变压器油气分析中的应用[J]. 高电压技术 2005,31(2): 84-86.
ZHANG CHUAN, WANG FU. Application of PhotoAcoustic Spectroscopy Technology to Dissolved Gas Analysis in Oil of Oil-Immersed Power Transformer [J]. High Voltage Engineering, 2005, 31(2): 84-86.
- [10] 刘先勇,周方洁,胡劲松,等. 光声光谱在油中气体分析中的应用前景[J]. 变压器,2004,41(3):30-33.
LIU XIANYONG, ZHOU FANGJIE, HU JINGSONG, et al. Prospect to apply photoacoustic spectroscopy in dissolved gases in oil analysis [J]. Transformer, 2004, 41(3): 30-33.
- [11] KANTA P, CIVIS S. Application of InAsSb/InAsSbP and lead chalcogenide infrared diode lasers for photoacoustic detection in the 3.2 and 5 μm region[J]. Spectrochimica Acta Part A. 2003, 59(13): 3063-3074.
- [12] 魏木生. 广义最小二乘问题的理论和计算[M]. 北京:科学出版社,2006.
- [13] ROTHMAN L S, JACQUEMART D, BARBE A, et al. The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2005, 96(2): 139-204.

(编辑 张小强)