油纸绝缘老化状态判别的拉曼光谱特征研究

邹经鑫1,刘彦琴1,袁明哲1,汪祺航1,范 舟2,万 福3

1. 国网四川省电力公司成都供电公司,四川成都 614000

2. 国网江苏省电力工程咨询有限公司, 江苏南京 210024

3. 重庆大学输配电装备及系统安全与新技术国家重点实验室, 重庆 400044

摘 要 获取能准确反映油纸绝缘老化的有效特征量,对实现油纸绝缘老化的准确诊断具有重要意义。表面增强拉曼光谱技术在油纸绝缘老化诊断领域已表现出一定的应用潜力。对 25 # 矿物变压器油和普通牛皮纸构成的油纸绝缘试品进行了加速热老化实验,结合共聚焦拉曼光谱检测平台和银纳米片表面增强基底获取其拉曼光谱信号,从多种角度提取了拉曼光谱特征量。使用竞争性自适应重加权算法在提取出光谱的关键变量,其结果对应了油纸绝缘老化特征物的主要特征峰;使用 VOIGT 函数对光谱进行解析,解析峰的轮廓参数与油纸绝缘老化程度之间呈现相关性;以绝缘纸聚合度为依据将样本进行老化程度分类,光谱的前 8 个主成分及其载荷不仅与老化特征物和老化程度呈现相关性,且能够对样本进行准确分类;最后对光谱进行了小波包能量熵分析,分析了油纸绝缘老化过程中拉曼光谱的能量变化情况。研究成果为表面增强拉曼光谱技术应用于油纸绝缘老化诊断提供了依据,为实现油纸绝缘设备故障与老化状态的快速、非接触的现场诊断奠定了基础。

关键词 表面增强拉曼光谱;油纸绝缘;特征量;老化诊断 中图分类号:O657.3 文献标识码:A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)10-3159-07

引 言

电气设备的安全可靠运行是避免电力系统重大事故的第 一道防线,油纸绝缘设备是电力系统的重要组成部分。当老 化严重的油纸绝缘系统遭受短路等故障情况时,绕组线圈容 易发生变形而导致绝缘纸受到机械损坏、丧失绝缘能力而最 终引发事故。因此,及时准确地判别油浸式电气设备的老化 状态,做到防患于未然,是保证电网安全生产和实现设备高 效检修的关键之一,也是国内外在变压器寿命预测领域研究 的一个热点。

分析变压器绝缘老化状态的传统方法主要有油中溶解气体分析法、局部放电检测、油中糠醛检测、油中微水含量检测、绝缘纸聚合度检测等^[1-2]。但是传统的老化诊断方法由于测试过程繁杂,限制了其在现场检测中的应用,或者由于试验误差大,导致样本老化状态与所选取的特征量相关度不高^[4]。

近年来,光学领域在理论及仪器制造工艺等方面都得到 了飞速发展,各种元器件的精密度显著提升,使得光谱仪器 本文结合自主搭建的油纸绝缘拉曼光谱检测平台和表面 增强拉曼散射基底,通过在实验室中模拟真实变压器开展加 速热老化试验获取大量不同老化状态的油纸绝缘样本。采用 竞争性自适应重加权算法从拉曼光谱信号中提取出了与老化 程度密切相关的变量,并将其与老化特征物的拉曼特征峰进 行比对;采用 Voigt 函数对拉曼光谱进行了解析分析,分析 解析峰的轮廓参数随老化程度加深的变化规律;采用主成分

基金项目:国家自然科学基金项目(51977017)资助

的性能日新月异。光谱分析技术已经在食品、安全、化学及 生物领域的定性和定量分析中得到越来越多的应用。拉曼光 谱技术利用分子的非弹性散射信息来分析物质的结构和含 量,可以通过对极少量样本的快速无损检测获取目标分子的 光谱指纹信息,因此,它在对复杂样本体系的分析中展现出 来的优势使其具有判别变压器老化状态的潜力^[4]。近些年 来,油纸绝缘学术领域内已经有学者应用拉曼光谱技术对油 中溶解故障与老化特征物进行定量分析^[5-7],或是尝试将其 应用于油纸绝缘老化状态的诊断^[8],均取得了一定的成果。 油纸绝缘的拉曼图谱中含有大量能够反映其老化程度的指纹 信息,对其光谱进行深入的解析、进一步寻找与老化状态有显 著对应关系的特征量,具有重要的学术意义和工程应用价值。

收稿日期: 2020-08-02,修订日期: 2020-12-24

作者简介: 邹经鑫, 1988年生, 国网四川省电力公司成都供电公司工程师

分析法研究了拉曼光谱的主成分和对应载荷因子与油纸绝缘 老化的内在联系;并从光谱信息熵的角度观测了油纸绝缘在 老化过程中拉曼光谱能量的变化情况。该研究结果为拉曼光 谱在运行油纸绝缘设备老化状态判别中的应用奠定了基础。

1 实验部分

1.1 拉曼光谱检测平台

采用适用于绝缘油检测的共聚焦拉曼光谱检测平台。由于在老化过程中产生的特征物含量很低,且绝缘油本身的拉曼信号会对特征物的拉曼信号造成较大的干扰,影响光谱特征量的提取和分析。为了有一定选择性地增强老化物拉曼信号,结合了表面增强拉曼散射(SERS)技术。对本文研究内容的大量检测对象而言,SERS基底的空间均匀性和时间稳定性是最重要的。因此本文利用硝酸银、2-硝基苯甲酸和商业铜箔,通过置换反应在铜箔表面合成具有高稳定性的银纳米片阵列^[9]。检测过程中,待比色皿中的绝缘油与银纳米基底充分接触后,将波长为532 nm 的激发光通过共聚焦显微镜准确聚焦在纳米基底表面。并同样通过显微镜实时采集拉曼散射信号。图 1 中所示为 SERS 技术与共聚焦拉曼的联合应用方法。



1.2 油纸绝缘加速热老化试验

当油纸绝缘设备内部没有发生功能性故障的时候,电老 化产生并溶解于油中的微量特征气体对绝缘油拉曼光谱影响 很小,因此本文中通过加速热老化获取油纸绝缘样本。将25 ♯普通矿物油和绝缘纸各自在90℃真空中干燥48h后,再 将绝缘纸在油中浸渍48h,最后将预处理好的样本以10:1 的油纸比例密封好后,放入110℃的老化箱中进行加速热老 化。为了模拟真实变压器中绕组的存在,还在每个样本中放 入等量的铜片。分别在老化11,34,57,114,171,205和 285 d时从老化箱中各取出15个样本作为研究对象。

2 结果与讨论

2.1 拉曼光谱数据预处理

为减小在光谱测量中的误差带来的影响,本研究中将每 个样本五次重复测量结果的均值作为样本光谱数据。原始光 谱数据中包含了荧光信号、拉曼散射信号及噪声信号。光谱 信号中存在的基线干扰一般是由于油纸绝缘老化过程中产生 的荧光物质、油中杂质、绝缘油的荧光性以及设备所产生 的;光谱尖峰是由于检测环境中存在宇宙射线或是一些能够 放射出 α射线和β射线的物质;而激发光以及拉曼散射光中 的发射噪声、探测器的散粒噪声和暗电流等噪声来源会淹没 拉曼光谱中的目标信号,这些因素将会对光谱特征量的提取 带来极大的影响。因此,数据预处理阶段分别采用三次样条 函数去除基线,三点滑动窗口平均法去除光谱尖峰,再采用 五点三次平滑算法降低光谱噪声。从图 2 中可以看出,对同 一份绝缘油样本进行五次检测,通过一系列数据预处理后, 数据体现出很好的重复性。





2.2 油纸绝缘拉曼光谱的关键变量提取

竞争性自适应重加权算法(CARS)是一种模仿达尔文进 化理论中的"适者生存"原则而新提出的变量选择理论^[10], 该方法既可以对无信息变量进行有效去除,也可以对光谱数 据中的共线性变量进行有效压缩,最终优选出对与绝缘油老 化程度关系最密切的光谱变量(波数)。CARS每次通过自适 应重加权采样(ARS)技术筛选出多变量回归模型(如 PLS)中 回归系数绝对值大的波长点并去掉权重小的波长点。

采用 CARS 法对绝缘油拉曼光谱的变量进行多次筛选, 将蒙特卡洛(MC)采样次数设置为 50 次,图 3(a)表示在一次 CARS 算法运行中随着 MC 采样次数的增加变量的变化趋势,图 3(b)表示十折交互验证均方标准差(RMSECV)值的 变化趋势,图 3(c)表示每个变量回归系数的路径变化。

从图 3(a)中可以看出,随着指数衰减函数的作用,在前 几次采样中变量的数量快速降低,之后变量随着采样次数的 增加降低的速度减慢,这说明 CARS 在筛选关键变量的过程 中有粗选与精选两个过程。

从图 3(b)前半部分中可以看出,随着蒙特卡洛采样次数 的增加,每个 PLS 模型的十折交叉验证残差越来越小,说明 光谱数据点中与老化程度诊断无关或者共线的信息被明显去 除。

结合图 3(c) 与图 3(b)的后半部分可以看出,当 RM-SECV 值达到最小值时[图 3(c) 中的星号垂线所对应的点即 15 次采样], RMSECV 值随着采样的继续进行又开始逐渐增 大,这是因为在此后的采样中,绝缘油拉曼光谱数据一些与 老化程度相关的信息被错误地剔除掉了,从而导致 PLS 模型 性能的劣化。





cross-validation; (c): Regression coefficient path

因此,通过 15 次 MC 采样后,最终在整个光谱范围内筛 选出 90 个关键变量。将提取的关键变量在绝缘油拉曼光谱 上以"☆"标出,从图 4 中可以看出,在几种油纸绝缘老化特 征物的主要拉曼特征峰的分布范围内,拉曼光谱经 CARS 提 取的关键变量与老化物特征峰之间有较好的应对关系,其中 糠醛位于 1 371,1 399,1 471,1 677 和 1 699 cm⁻¹的主要特 征峰;丙酮位于 789,931 和 1 711 cm⁻¹的主要特征峰;甲醇 位于 1 084 和 1 453 cm⁻¹的主要特征峰以及 CO₂ 位于 1 285 和 1 388 cm⁻¹的主要特征峰均与 CARS 关键变量的筛选结果 有较好的吻合。



值得注意的是,通过本节筛选拉曼光谱关键变量时并没 有告知 CARS 任何相关老化特征物拉曼特征峰的先验知识, 而是通过分析光谱性质直接从整个光谱中提取。因此能够有 效地佐证激光拉曼光谱对油纸绝缘老化状态的判别能力。

2.3 油纸绝缘拉曼光谱的 VOIGT 函数解析

拉曼光谱是一种本质上具有 Lorentzian 函数轮廓的振动 光谱,受样本性质、检测环境、仪器的影响,拉曼光谱通常 都是与 Gaussian 函数相卷积的结果^[11]。因为 Voigt 函数可 以表示为 Lorentzian 函数与 Gaussian 函数的卷积,因此应用 Voigt 峰函数对含有多种成分的变压器油光谱进行谱峰解 析,将绝缘油的拉曼光谱分解成多个 Voigt 峰的叠加形式。 以选择 16 个 Voigt 峰对原光谱进行解析为例,结果如图 5 所 示,其解析优度 $R^2 = 0.985$ 47。



Fig. 5 The Voigt resolution of Raman spectra

进一步分析 Voigt 峰的轮廓参数与油纸绝缘老化程度之 间的关系,如图 6 所示。谱峰面积的变化反映了对应老化特 征产物含量的波动。对于混合物,其拉曼谱峰由几种物质的 谱峰叠加而成,每种物质含量的变化都会引起整个谱峰的变 化。Voigt 解析峰能够更加直观地反映老化进程中特征物含 量的变化趋势。半高峰宽由自然展宽、多普勒展宽、碰撞展 宽、赫鲁兹马克展宽等多因素决定。碰撞展宽能够反映压强 和分子的碰撞截面情况,由洛伦兹系数体现;多普勒展宽能 反映温度情况,由高斯系数体现。可以看出,某些解析峰的 轮廓参数随着老化程度的加深发生规律性的变化,因此解析 峰能够反映油纸绝缘的老化程度。

2.4 油纸绝缘拉曼光谱的主成分分析

在对拉曼光谱进行解析分析的结果中可以发现,光谱的 轮廓参数中含有大量与油纸绝缘老化相关的信息。但同时也 发现,并不是所有解析峰的每个轮廓参数都有明显的变化规 律,而是具有一定的相关性(混叠);另一方面,高分辨率的 光谱仪带来了数据的高维度,无法直接用于判别老化状态。 因此需要对数据进行去相关,并从中提取出有效的光谱特征 量。

对试验室中加速热老化制备的 105 个老化样本进行拉曼 光谱检测获取光谱数据样本,分为 A, B, C, D, E, F 和 G 七组,每组中有 15 个样本。为确定每组油纸绝缘样本的老化 阶段,依据 ASTM D4243 标准检测各组样本绝缘纸的平均 聚合度。依据油浸式变压器绝缘老化状态判别准则将样本划 分到四个老化阶段:绝缘良好(DP≥900),老化初期(500≪



(a): 峰面积; (b): 半高峰宽; (c): Gaussian 系数; (d): Lorentzian 系数

Fig. 6 The result of Voigt analysis

(a): Peak area; (b): Peak width at half height; (c): Gaussian coefficient; (d): Lorentzian coefficient



DP<900),老化中期(200≤DP<500),老化末期(DP< 200)。105个老化样本分类如下:A组绝缘良好;B,C和D 组为老化初期;E和F四组为老化中期;H组为老化末期。 需要说明的是,由于在热老化试验中样本个体在老化进程上 存在一定的差异,在聚合度检测环节中也存在绝缘纸样品的 分散性、测量误差等一系列问题。会导致依据绝缘纸聚合度 划分老化程度时,某些个体样本的老化程度与该组的平均老 化程度不在同一个老化阶段。为更好的定义样本的老化阶 段,本研究中参考蒙辛格热老化公式,以实际加速热老化时 间以及各组样品的平均聚合度为准定义整组样本的老化程 度,而非逐个定义单个样本的老化阶段,样本的老化阶段划 分结果如图7中所示。

PCA分析结果如图 8 所示,前八个主成分(PC)的累积 贡献率超过了 95%,可以充分表达原始光谱中的光谱信息。



载荷因子是主成分分析中重要变量贡献的集合,载荷因 子的振动特征与分析对象中化学成分对主成分的贡献密切相 关。虽然主成分分析的结果不能对各主成分的具体物理含义 做出解释,但是主成分载荷图能够显示不同变量对主成分的 贡献大小,体现更多不同老化阶段油纸绝缘样品的差异信息。图9中以第一主成分为例,观察主成分的载荷图并计算 不同老化阶段样本中各主成分的平均值,可以看出,载荷图 中的某些较为明显的特征峰与前文中对光谱中老化特征物的 特征峰有良好的对应关系。





PC1 是主成分分析中最重要的成分(贡献率为 38.32%),从PC1的载荷图中可以看出,不仅糠醛位于1 399 和1471 cm⁻¹处的特征峰可以被明显地观察到;丙酮位于 789 和931 cm⁻¹两处的特征峰也非常明显;CO位于2144 cm⁻¹处的特征峰和甲醇位于2931 cm⁻¹处的特征峰均能观 测到。从图中还能看出,由于油样中的所有物质成分几乎在 整个光谱范围内对 PC1均有"正"的贡献,随着老化程度的增 加,油样中的老化特征物的种类越来越复杂,含量也越来越 高,导致 PC1 的平均值随老化时间的增加而增大。

以上样本的三个光谱特征量 PC1, PC2, PC4 在空间中 分布如图 10 所示。



图 10 四个不同老化阶段油样的拉曼光谱主成分散点分布图 Fig. 10 Scatter plots of the PC scores for four classes of oil samples, with the PC scores derived from the Raman spectra

由图 10 可见,四个老化阶段的油纸绝缘样本在主成分 空间中呈带状分布,各老化状态样本处于相对独立的空间, 基于不同的主成分组合可以基本实现对四类老化阶段样本的 有效划分。此外,从图 10 中各样本分布的疏密度来看, I 类、III类、IV类三个老化阶段的老化样本在主成分空间分布 相对集中,而老化初期的样本相对比较分散。绝缘油拉曼光 谱的前四个主成分占有很高的累积贡献率(分别为 46.32%, 25.80%, 8.49%和 6.64%)。通过对四个主成分的分析结果 可知,将 PC1 和 PC4 组合对四个老化阶段的油纸绝缘样本 均有较好的判别能力, PC2 对绝缘良好和老化末期的绝缘油 非常敏感,但是对老化初期和老化中期的样本区分效果不够 理想。

2.5 油纸绝缘拉曼光谱的能量特征分析

随着热老化进程的不断发展,其过程中伴随着糠醛、丙酮、甲醇、CO、CO₂等老化特征物的产生与变化,在受到激 光照射时产生的拉曼散射光谱信号中各频带中分布的能量也 随之发生改变。结合小波包理论和信息熵理论,可实现对光 谱能量的有效分析。

小波包变换是在小波变换的基础上进一步提出来的,具 有从拉曼信号中提取光谱特征量的潜力。小波分解保留高频 部分,只对低频部分进行进一步的分解,小波包分解则对高 频部分也做类似分解,从而提高了时一频的分辨率,因此, 通过小波包分解能够从光谱信号中提取更丰富的特征量。小 波包变换是对信号进行时域或频域分析,对拉曼光谱信号而 言,则用波数来替代时间单位^[12]。

小波包能量熵反映了光谱信号中所含有的信息量,当用 于分析绝缘油光谱信号时,可以衡量某一种老化状态下绝缘 油拉曼光谱的复杂程度,也就具备用于分析油纸绝缘老化状 态的能力。小波包能量熵的公式推导在本文中不再赘述,此 处只说明与本文密切相关的几个关键概念。

$$E_n = \sum_k \mid D_k^{j,n} \mid^2$$

其中, E_n 为子信号的能量, D_k 为子空间的小波包分解系数。 $E = \sum_n E_n$ 为原信号的总能量, $p_n = E_n/E$ 为子信号的相对 小波包能量,表示了原信号在各个子空间的能量分布概率。 WPEE = $-\sum_n p_n \ln p_n$ 即为所求的小波包能量熵。

从拉曼光谱的全谱中提取小波包能量熵作为特征量,分 析不同老化阶段绝缘油光谱能量熵的变化情况。利用 Db3 母 小波对绝缘油拉曼光谱进行四层小波包分解,求得每组样本 的平均小波包能量熵如图 11 所示。

由图可见,随着老化时间的增加,各组油纸绝缘样本对 应的绝缘油拉曼光谱平均小波包能量熵呈现逐渐上升的变化 趋势。这是由于新绝缘油处于稳定状态时,拉曼光谱中信息 度较低,小波包能量熵较低;加速热老化后,相关油纸绝缘 老化特征物开始出现,光谱信息度升高,能量熵开始升高; 随着老化程度的增加,油中老化特征物含量及相互之间的关 系剧烈变化,信息度开始复杂,能量熵持续上升。

置。

系。

纳米表面增强基底获取了绝缘油拉曼光谱信号,提取并分析 了多种光谱特征量在油纸绝缘老化过程中的变化规律及其与

中提取出了与老化状态关系最为密切的关键变量(波数),这 些关键变量很好地涵盖了各老化特征物拉曼特征峰所在的位

解析峰的轮廓参数随着老化程度的加深发生规律性的变化,

维,并从中提取光谱特征量,分析结果表明所提取的拉曼光

谱主成分特征量与老化特征物的特征峰具有明显的对应关

观测了绝缘老化进程中光谱能量熵的变化规律。

的非接触式老化状态分析提供新的思路。

解析峰能够反映油纸绝缘的老化状态。

(1) 应用竞争性自适应重加权算法从油纸绝缘老化光谱

(2) 通过对光谱进行 Voigt 函数解析,发现老化特征物

(3) 采用主成分分析法对绝缘油拉曼光谱全谱进行降

(4) 通过对光谱信号进行小波包分解,从信息熵的角度

本文的研究结果有效验证了结合表面增强的拉曼光谱技

术对油纸绝缘老化状态的判别能力,能为现场油纸绝缘设备

聚合度和老化特征物的相关性关系,得到如下结论:



Fig. 11 Relationship between ageing time and WPEE of Raman spectra

3 结 论

通过在实验室中进行加速热老化实验制备了大量不同老 化状态的油纸绝缘样本,结合共聚焦拉曼光谱检测平台与银

References

- [1] CAI Sheng-wei, ZHOU Cui-juan, CHEN Jiang-bo, et al(蔡胜伟,周翠娟,陈江波,等). Transformer(变压器), 2015, 52(5): 52.
- [2] Fofana I, Hadjadj Y. Energies, 2016, 9(9): 679.
- [3] YANG Li-jun, HUANG Jia-jia, XU Zuo-ming, et al(杨丽君,黄加佳,许佐明,等). Transactions of China Electrotechnical Society(电工 技术学报), 2016, 31(5): 144.
- [4] Kwon S H, Pyo S G. Applied Spectroscopy Reviews, 2016, 51(6): 500.
- [5] GU Zhao-liang, CHEN Wei-gen, ZOU Jing-xin, et al(顾朝亮,陈伟根,邹经鑫,等). Transactions of China Electrotechnical Society(电 工技术学报), 2016, 31(20): 219.
- [6] Somekawa T, Fujita M, Izawa Y, et al. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 2015, 22(1): 229.
- [7] GU Chao-liang, CHEN Wei-gen, DU Ling-ling, et al(顾朝亮, 陈伟根, 杜玲玲, 等). Proceedings of the CSEE(中国电机工程学报), 2017, (19): 5804.
- [8] Zou J, Chen W, Wan F, et al. Energies, 2016, 9(11): 946.
- [9] NIE Xin-ming, WANG Jing, WANG Xun, et al(聂新明,王 静,王 勋,等). Chinese Journal of Chemical Physics(化学物理学报), 2019, 32(4): 444.
- [10] Nie L, Dai Z, Ma S. Analytical Letters, 2016, 49(14): 2259.
- [11] Wu S R, Tian X D, Liu S Y, et al. Journal of Raman Spectroscopy, 2018, 49(4): 659.
- [12] Xing Y F, Wang Y S, Shi L, et al. Mechanical Systems and Signal Processing, 2016, 66-67: 875.

Study on the Raman Spectral Characteristics in Ageing Condition Discrimination of Oil-Paper Insulation

ZOU Jing-xin¹, LIU Yan-qin¹, YUAN Ming-zhe¹, WANG Qi-hang¹, FAN Zhou², WAN Fu³

1. Chengdu Power Supply Company of State Grid Sichuan Electric Power Company, Chengdu 614000, China

2. State Grid Jiangsu Electric Power Engineering Consulting Co., Ltd., Nanjing 210024, China

 State Key Laboratory of Power Transmission Equipment & System Security and New Technology, Chongqing University, Chongqing 400044, China

Abstract Obtaining effective characteristics that can accurately reflect the ageing condition of oil-paper insulation is of great significance to the accurate diagnosis of oil-paper insulation systems. Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) has shown application potential in oil-paper insulation ageing diagnosis. This paper performed accelerated thermal ageing test for oil-paper samples composed of conventional 25 # mineral oil and ordinary Kraft paper. The Raman spectral signal was obtained by the Confocal laser Raman spectroscopy (CLRS) platform and the silver nano-plates. Various methods extracted the features of Raman spectrum. The competitive adaptive reweighting algorithm was used to extract the key variables of the spectrum. The results correspond to the main characteristic peaks of aging characteristics of oil-paper insulation. The Voigt function is used to analyze the spectrum. A correlation between the profile parameters of the analytical peak and the aging degree of oil-paper insulation was obtained. The aging degree of the samples was classified according to the polymerization degree of the insulating paper. The first eight principal components and their loadings were correlated with aging characteristics and aging degree and can accurately classified the samples. Finally, wavelet packet energy entropy analysis was carried out to analyze the energy change of Raman spectrum in the aging process of oil-paper insulation. This study provides a basis for the application of surface enhanced Raman spectroscopy in the diagnosis for the ageing condition of oil-paper insulation. It lays the foundation for the rapid and non-contact comprehensive diagnosis for the fault and ageing condition of oil-paper insulation equipment in the field.

Keywords Surface enhanced Raman scattering; Oil-paper insulation; Spectral features; Ageing diagnosis

(Received Aug. 2, 2020; accepted Dec. 24, 2020)