

一种基于双气室切换分时扫描的新型气体吸收光谱补偿方法

任双赞¹, 王经纬², 高亮亮², 朱红梅¹, 吴昊¹, 刘晶¹, 汤晓君^{2*}, 王斌²

1. 国网陕西省电力公司电力科学研究院, 陕西 西安 710100

2. 西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室, 陕西 西安 710049

摘要 针对变压器油中溶解气体傅里叶红外光谱在线分析应用中, 气室与光谱仪之间气隙中气体的带来的干扰, 以及基线漂移与畸变问题, 提出一种基于双气室切换分时扫描的新型气体吸收光谱补偿方法。在传统单气室测量的基础上, 增加一个与测量气室的结构、尺寸等参数基本相同的背景气室, 背景气室充满氮气, 而测量气室通入待测样气, 通过工控机实现双气室的切换控制。但是, 采用常规的吸光度计算公式处理的光谱在波数 $1\ 100\sim 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 范围存在不明吸收峰, 且存在严重的基线漂移现象, 说明该计算方法已不适用于双气室切换。因此, 为了消除双气室间参数无法一致的不利影响, 特别是窗片的滤光特性的差异, 提出了一种适用于双气室的新型气体吸收吸光度光谱计算方法; 实验发现漂移量由近 0.3 降为 0.005 左右, 证明其可以消除不明吸收峰和基线漂移。最后, 于陕西某变电站的变压器中, 取得油样, 经脱气处理后, 获得相应的气体样本, 分别采用常规单气室扫描方法(组别 1), 提出的双气室补偿方法(组别 2), 以及气相色谱法(组别 3)进行实验。结果表明, 组别 1 的甲烷的浓度分析结果总是大于组别 2。同时, 组别 1 的二氧化碳浓度总是大于组别 2 的二氧化碳浓度, 而造成这样分析结果的明显差异极可能是由于光谱仪与气室间气隙中空气的影响; 且从总体上看, 相比于组别 1, 组别 2 的分析结果更接近于气相色谱法的分析结果。综上所述, 所提出的基于双气室切换分时扫描的新型气体吸收光谱补偿方法可以有效的解决光谱基线漂移与畸变问题, 获得较为理想的光谱, 在气体分析上可以消除气室与光谱仪的间隙干扰气的影响, 获得更为准确地分析结果。

关键词 傅里叶红外光谱; 光谱基线漂移与畸变; 变压器油中溶解气体; 在线分析; 干扰

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)11-3438-06

引言

变压器作为电力系统中最为关键的电力设备之一, 一旦发生故障, 会给人们生活带来不利影响, 更会造成经济损失^[1]。因此, 及时准确地检测出早期潜伏性的故障, 显得尤为重要。油中溶解气体分析法是 IEC60599—2007 中规定的判断油浸式电力变压器早期潜伏性故障的有效方法^[2]。傅里叶变换红外光谱法, 作为一种常见的气体分析方法已被应用于变压器油中溶解气体在线监测领域中^[3]。

但是, 由于红外光谱仪中的光源等器件在长期工作过程中会发生一定的特性变化, 致使在长时间在线分析过程中, 光谱会发生一定的漂移, 甚至是畸变^[4], 最终影响到油中溶解气体的在线分析的结果。因此, 在使用光谱进行定量分析

前, 需要对光谱仪测定的光谱进行预处理, 获得可用于气体定量分析的较为理想的光谱。

目前, 针对由光谱仪的元器件特性变化引起的光谱基线漂移问题, 目前常用的方法是校正算法处理。作者对红外光源温度波动及漂移等因素对光谱基线的影响进行仿真研究, 结果表明透射光谱的基线漂移近似线性, 并提出分段比光谱基线漂移修正法校正光谱基线^[5], 并在此基础上提出了基于光谱重构、傅里叶变换与特征提取的光谱基线畸变识别的方法^[4]。近年来, 国内外研究者提出了多种基线校正方法, 例如导数法^[6], 小波变换^[7-8], 多项式拟合^[9], 自适应迭代加权惩罚最小二乘法^[10]等方法。使用导数法校正光谱基线时, 噪声可能容易放大。一旦噪声被放大, 不但降低信噪比, 而且基线校正后光谱会失真。当分析物的谱线稀疏时, 小波变换法无法将峰值信号与噪声区分开, 可能会导致信号失真。此

收稿日期: 2020-02-16, 修订日期: 2020-06-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(51277144), 国网陕西省电力公司科技项目(5226KY2000ID)资助

作者简介: 任双赞, 1981 年生, 国网陕西省电力公司电力科学研究院高级工程师 e-mail: 154889311@qq.com

* 通讯作者 e-mail: xiaojun_tang@xjtu.edu.cn

外,在选择小波基以及其他的最优参数方面仍存在困难。多项式拟合方法简单,但是容易过拟合或欠拟合。Peng 等^[11]通过在偏最小二乘法中嵌入基线校正约束,该标定算法克服了基线校正的不确定性,消除了低阶多项式的干扰。Baek 等^[12]提出了一种不对称重加权惩罚最小二乘法(arPLS)实现基线校正,通过对噪声进行迭代估计和调整相应的权重,获得更好的基线校正效果。但在基线模型的选择方面目前尚无较为统一的选择标准。

虽然大多数基线校正算法可以有效修正光谱基线漂移,但对于光谱的畸变处理效果有限^[3]。消除光谱畸变最为有效的方法是重新扫描背景光谱。在变压器油中气体在线分析应用中,一方面,每次从变压器油中脱气出来的气体非常有限,只有数十毫升,在用氮气清洗气室扫描背景后,难以让气室内气体快速达到平衡;其次,清洗气室需要氮气,这大大增加了分析仪的维护工作。

此外,气室和光谱仪之间存在间隙,间隙中空气包含水汽、CO₂ 等组分,使得扫描得到的红外光谱会包含水汽、CO₂ 等组分的红外吸收信息。理论上,这一部分间隙内的空气红外光谱吸收信息会在样品单波图和背景单波图做对比时被抵消,但前提是空气中各组分气体浓度必须保持不变。显然,在现场应用中,特别是空气对流状况严重时,这个前提条件是无法满足的。

鉴于此,提出了一种基于双气室切换分时扫描光谱的气体吸收光谱补偿方法,对长时间工作后气体吸收光谱发生的基线漂移与畸变的情况进行补偿,提高了整个气体分析仪的长时间工作稳定性,同时消除了间隙气体成分变化给变压器油中气体分析中目标组分气体分析结果带来的影响。

1 实验部分

基于双气室切换分时扫描气体吸收光谱的基线补偿方法如下:(1)在常规的单气室混合气光谱分析仪器基础上,增加一个材料、尺寸等参数基本相同的气室,一个气室用于测量待测气体,称之为测量气室,另一个气室充满背景气体(通常用氮气),用于扫描背景光谱,称之为背景气室;

(2)在仪器投入使用后,系统采用分时扫描光谱读取方法读取气体吸收光谱,然后再采用多组分气体傅里叶变换红外光谱分析法进行分析^[3]。

1.1 双气室切换装置结构及控制方式

双气室切换装置,包括测量气室、背景气室、电磁阀及三通接头等,其结构示意图如图 1 所示。其中,测量气室有一个进气口和一个出气口,分置气室两端,与进气管道和出气管道相连;背景气室也有一个进气口和一个出气口,正常情况下,这两个口是密闭的,只有在需要更换背景气时打开进气口和出气口更换背景气。测量气室的进气口装有一个电磁阀,电磁阀通过三通接头与进气管道相连,测量气室的出气口则直接通过三通接头与气路的出气口相连。这两个气室之间的切换通过一个电机来实现,该电机通过控制板接入工控机中,由工控机上的监测软件对气室切换的控制。在气体分析时,测量气室应置于光路中;需要重新扫描背景时,工

控机控制电机将背景气室置于光路中。

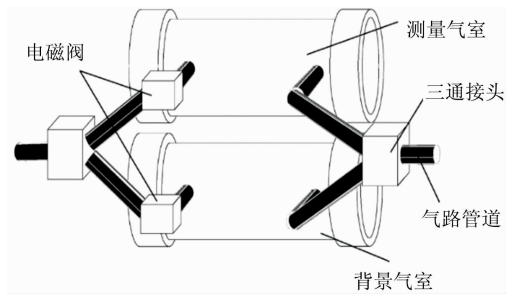


图 1 双气室切换装置结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of double-gas cell switching device

1.2 基于双气室切换分时扫描的气体吸收光谱读取方法

基于双气室切换分时扫描的气体吸收光谱读取与处理具体实现步骤如下:

(1)对背景气室和测量气室充满背景气体(通常为氮气),并按照背景光谱的方式扫描光谱,得到以波数为横轴,以光强为纵轴的光谱;得到的光谱分别标示为 back0 和 back1;其中 back0 表示对背景气室扫描得到的光谱,back1 表示对测量气室扫描得到的光谱;

(2)在对变压器油中气体进行分析的过程中,将背景气室,以及充满待分析气体的测量气室依次切入光路中,采用自动装置自动切换,保证光路中每次只有一个气室;再一次对背景气室和测量气室进行光谱扫描,并得到分别标示为 meas0 和 meas1 的以光强为输出的光谱;其中 meas0 表示对背景气室扫描得到的光谱,meas1 表示对测量气室扫描得到的光谱;

(3)按照下面的式(1)进行光谱处理,以吸光度为输出的吸收光谱

$$A = -\log\left(\frac{\text{meas1}}{\text{back1}}\right) + \log\left(\frac{\text{meas0}}{\text{back0}}\right) \quad (1)$$

式(1)中, A 即为测量气室的以吸光度为输出的吸收光谱, $\log(\cdot)$ 为常用对数。

此外,所述的步骤(2)中,每次进行气体分析时,必须重新扫描测量气室,获取 meas1;但 meas0 的更新是由通过识别光谱是否发生基线漂移和畸变^[4]来决定,若基线漂移严重,或发生基线畸变,则重新获取 meas0;否则,meas0 保持不变。

由于双气室间的切换控制及光谱扫描都可以工控机实现,其流程图如图 2 所示。

2 结果与讨论

对于常规吸光度的计算方法如式(2)所示

$$A = -\log\left(\frac{\text{meas1}}{\text{back1}}\right) \quad (2)$$

式(2)中, $\log(\cdot)$ 为常用对数, A 即为测量气室的以吸光度为输出的吸收光谱。理论上,如果两个气室的结构参数与材质完全一样,式(2)中的 back1 可用 meas0 替代,即可

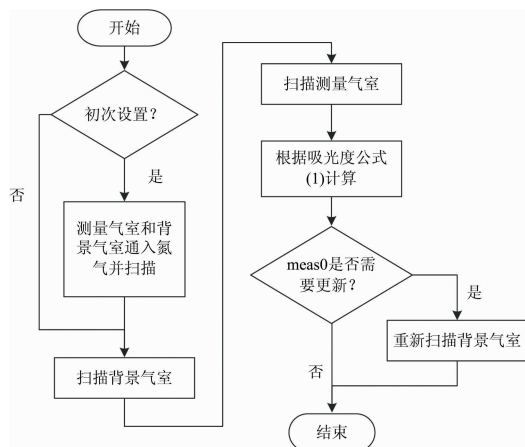


图 2 双气室补偿流程图

Fig. 2 The flow chart of double gas cell compensation

$$A = -\log\left(\frac{\text{meas1}}{\text{meas0}}\right) \quad (3)$$

仪器刚投入使用后,采用式(1)和式(3)得到的光谱如图 3 所示。从图中可以看出,采用式(1)得到的光谱基线是一条基本为 0 值的直线,水汽(1 400~1 800 cm^{-1} 以及 3 600~3 800 cm^{-1})和二氧化碳吸收峰(2 340 cm^{-1} 附近)明显。而由式(3)得到的光谱基线抬升到 0.3 以上,且随着波数减小,基线进一步抬升。这说明,通过这种方式计算得到的光谱图基线有着十分严重的基线偏移现象。而且,在 1 100~1 200 cm^{-1} 波数范围内还存在着不明吸收峰(图 3 中用小圈标出)。

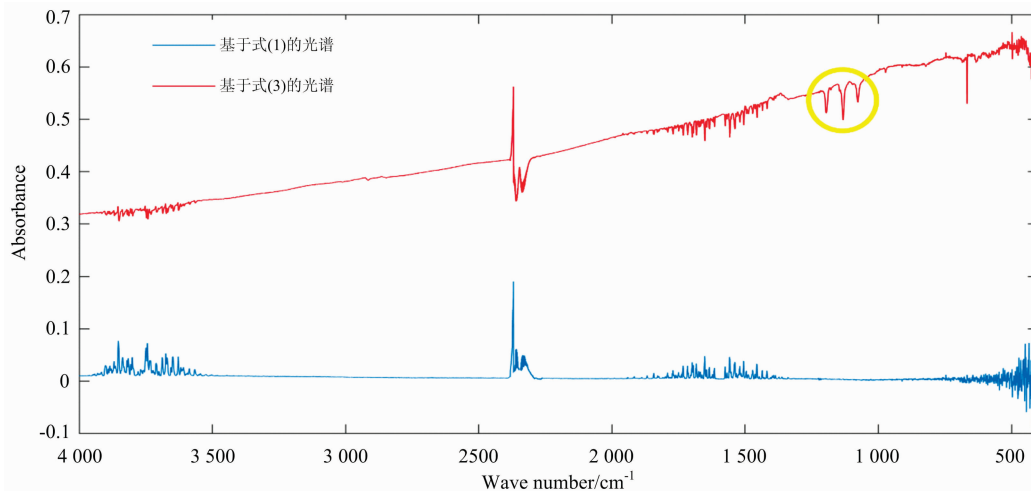


图 3 基于式(1)与式(3)获得双气室扫描的吸光光谱

Fig. 3 The absorbance spectra of double gas cell scanning obtained based on Eq (1) Eq (3)

分别在 7 月 10 日、8 月 10 日以及 9 月 10 日同一时刻于陕西省某变电站的变压器中,取得变压器油样,经脱气处理后,获得相应的气体样本,使用同一台珀金埃尔默 Spectrum Two 红外光谱仪进行光谱扫描。在背景扫描时,测量气室和背景气室的窗片都是使用相同规格的溴化钾窗片,且选择氮气作为背景气体。

图 4 则是通过本文提出的基于双气室切换分时扫描的气

通过对比空气中常见成分的红外吸收图谱^[14]发现,导致这种情况的最大原因是背景气室与测量气室的窗片之间的差异。红外光谱仪的气体池通常都会安装有两块溴化钾镀膜的窗片,其作用是既保证气体池密封,又不影响红外光路的透过。理论上而言在 400~4 000 cm^{-1} 范围内溴化钾是不会有红外吸收^[13],然而由于制作工艺的原因,窗片上镀膜的溴化钾会掺有杂质,且每块窗片在镀膜时膜厚都会有一定差异,这就导致了不同的窗片会有不同的红外单波吸收图,因此通过计算方式(3)求出的光谱图就会有严重的基线偏移现象和异常吸收峰的出现。

在执行双气室补偿程序后,我们需要对结果进行评判。主要考察红外光谱图的基线是否发生偏移,在 1 100~1 200 cm^{-1} 波数范围内是否还存在着不明吸收峰。图 3 实线谱图是基于式(1)获得双气室扫描的光谱吸光度图,对比图 3 短线谱图,可以发现执行完双气室切换后的光谱图基线比较稳定,从 400 cm^{-1} 处到 4 000 cm^{-1} 处光谱吸光度的总漂移量不到 0.005,明显小于图 3 短线谱图中将近 0.3 的光谱吸光度漂移量,说明双气室切换的补偿方法有效解决了红外光谱图基线漂移的问题。再考察 1 100~1 200 cm^{-1} 波数范围,统计这段范围内所有采样点的光谱吸光度标准差,图 3 中短线谱的标准差达到了 0.051,而图 3 中实线谱计算结果为 0.003 9,由于这段波数范围内没有任何指标气体的红外吸收峰,只存在随机噪声,因此标准差计算的结果越大,体现基线的畸变情况越严重,故可以判定执行完双气室切换补偿后谱线在 1 100~1 200 cm^{-1} 波数范围内的畸变情况明显得到解决,不明吸收峰被成功消除。

体吸收光谱读取与处理方法获得的吸光度光谱。从图 4 可以看出,7 月 10 日、8 月 10 日、以及 9 月 10 日获得的三个光谱基线几乎都是水平线,并没有出现畸变。因此,本方法可以解决气体吸收光谱的基线畸变问题,保证气体分析仪长期工作的稳定性。

利用上述两种吸光度计算方法方法获得的吸光度光谱分析样气成分,其分析结果如表 1 所示。其中组别 1, 2 分别表

示基于吸光度计算方法(2)、(1)的结果。从表中可以看出,组别 1 的甲烷的浓度分析结果总是大于组别 2。同时,组别 1 的二氧化碳浓度总是大于组别 2 的二氧化碳浓度。而造成这样分析结果的明显差异极可能是由于光谱仪与气室间气隙中

空气的影响。从整体上来看,相比于组别 1,组别 2 的分析结果更接近于气相色谱法的分析结果,说明本工作提出的基于双气室切换分时扫描的新型气体吸收光谱补偿方法在变压器油中溶解气体分析中具有更好的准确性。

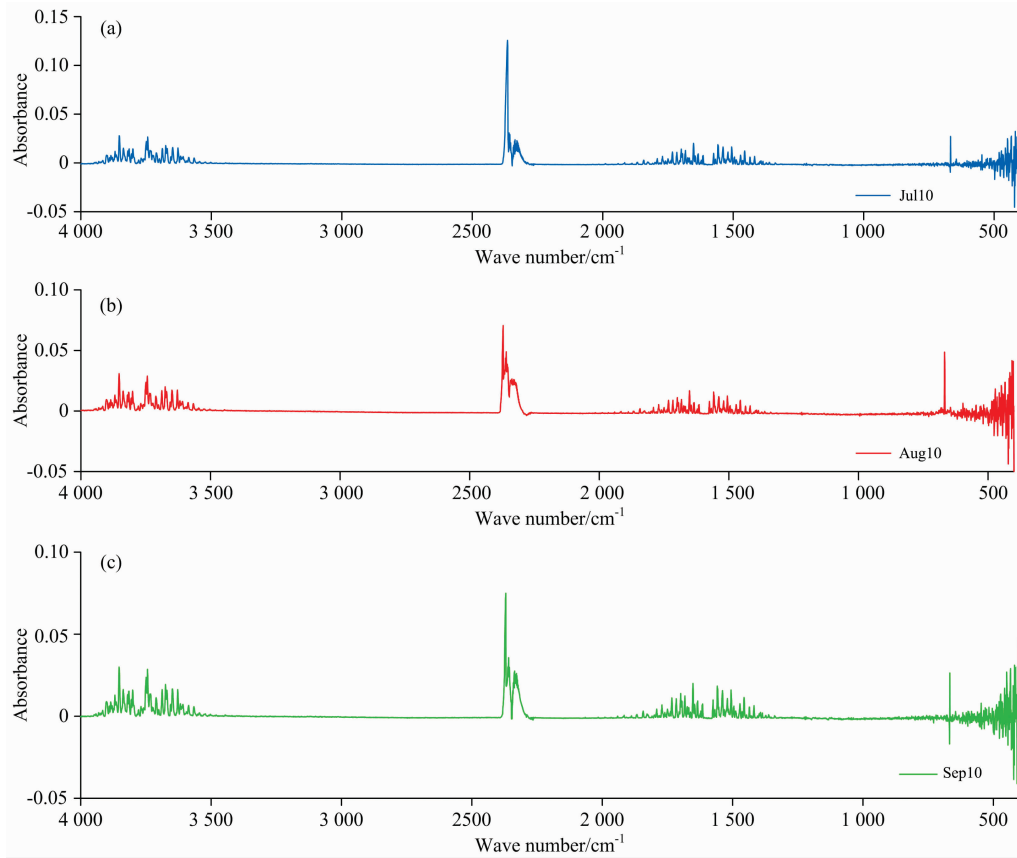


图 4 采用式(1)计算方法分别于(a)7月10日、(b)8月10日和(c)9月10日获得的吸光光谱

Fig. 4 The absorbance spectra calculated with Eq. (1) on (a) 10th July, (b) 10th August and (c) 10th September respectively

表 1 气体分析结果对比表(mL · L⁻¹)
Table 1 Gas analysis results comparison (mL · L⁻¹)

日期	组别	甲烷	乙烷	乙烯	乙炔	一氧化碳	二氧化碳
7月10日	1	0.019 6	0	0.186 3	0	0	51.84
	2	0.018 5	0	0.299 6	0	0.056	45.93
	3	0.015	0	0.25	0	0.03	43.71
8月10日	1	0.012 6	0	0.432 6	0	0	65.23
	2	0.011 2	0.022 4	0.459 8	0	0.046	62.66
	3	0.011	0.11	0.44	0	0.04	53.63
9月10日	1	0.013 3	0	0.484 6	0	0.035	60.68
	2	0.012 9	0.028 8	0.528 3	0	0.087	52.96
	3	0.012	0.01	0.42	0	0.1	52.54

3 结 论

针对红外光谱仪由于长时间连续工作时光源等器件特性变化引起的光谱基线漂移与畸变问题,提出了一种基于双气室切换分时扫描的新型气体吸收光谱读取与处理方法。实验

表明,与常规的单气室扫描和吸光度计算方法相比,本方法可以有效的解决光谱基线畸变问题,获得较为理想的光谱曲线,克服气室与光谱仪间气隙带来的影响,因此在变压器油中溶解气体的分析中具有更大的优势,可以获得更为准确的分析结果。

References

- [1] CONG Ri-li, ZHAO Ming-yu, ZHOU Yang(丛日立, 赵明宇, 周 洋). *Electrical Measurement & Instrumentation(电测与仪表)*, 2019, 56(22): 84.
- [2] International Electrotechnical Commission. IEC Std, 60599 Guide to the Interpretation of Dissolved and Free Gases Analysis. Geneva: IEC Central Office, 2007.
- [3] ZHAO An-xin, TANG Xiao-jun, WANG Er-zhen, et al(赵安新, 汤晓君, 王尔珍, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2013, 33(9): 2407.
- [4] Tang Xiaojun, Zhang Feng, Wang Wenjing, et al. *Spectroscopy Letters*, 2018, 51(3): 134.
- [5] Zhao Anxin, Tang Xiaojun, Li Wendong, et al. *Spectroscopy Letters*, 2015, 48(3): 274.
- [6] Ni Z, Hu C, Feng F. *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2008, 28: 824.
- [7] Bertinetto C G, Vuorinen T. *Applied Spectroscopy*, 2014, 68: 155.
- [8] Qian F, Wu Y, Hao P. *Optics and Laser Technology*, 2017, 96: 202.
- [9] Lan Tiange, Fang Yonghua, Xiong Wei, et al. *Chinese Optics Letters*, 2007, 5(10): 613.
- [10] Zhang Zhimin, Chen Shan, Liang Yizeng. *Analyst*, 2010, 135(5): 1138.
- [11] Peng Jiangtao, Peng Silong, Xie Qiong, et al. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 690: 162.
- [12] Sung-June Baek, Aaron Park, Young-Jin Ahn, et al. *Analyst*, 2015, 140: 250.
- [13] WEI Zhi-gai, ZHAO Yi-yang, WANG Feng, et al(魏志改, 赵一阳, 王 凤, 等). Preparation and Performance Characterization of KBr Polycrystalline Material(KBr 多晶料制备及性能表征). *Crystal Growth and Materials Branch of China Silicate Society(中国硅酸盐学会晶体生长与材料分会)*, 2015.

A Novel Compensation Method of Gas Absorption Spectrum Based on Time-Sharing Scanning Spectra and Double Gas Cell Switching

REN Shuang-zan¹, WANG Jing-wei², GAO Liang-liang², ZHU Hong-mei¹, WU Hao¹, LIU Jing¹, TANG Xiao-jun^{2*}, WANG Bin²

1. State Grid Shaanxi Electric Power Research Institute, Xi'an 710100, China

2. State Key Laboratory of Electrical Insulation & Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

Abstract Aiming at the interference caused by the gas in the air gap between the gas cell and the spectrometer, as well as the baseline drift and distortion in the application of Fourier infrared spectroscopy on-line analysis of dissolved gas in transformer oil, a new method of gas absorption spectrum compensation based on time-sharing scanning with two gas cell, was proposed. Based on the traditional single-gas cell measurement, a background gas cell is added that is the same as the structure, size, and other parameters of the measurement gas cell. The background gas cell is filled with nitrogen, and the measurement gas cell is filled with the sample gas to be measured. Besides, the controller is used to realize the switching control of the background gas cell and the measurement gas cell. However, the spectrum processed by the conventional absorbance calculation formula has unknown absorption peaks in the wavenumber range of 1 100 to 1 200 cm^{-1} . There is a severe baseline drift phenomenon, which indicates that the calculation method is no longer suitable for double gas cells. Therefore, in order to eliminate the adverse effect of the inconsistency of the parameters between the two gas cells, especially the difference in the filter characteristics of the window, a new method for calculating the gas absorption absorbance spectrum based on the double gas cell time-division scanning is further proposed, which was proved to eliminate unknown absorption peak and baseline drift, and the drift value decrease from 0.3 to 0.005. Finally, a transformer oil sample was obtained at a substation in Shaanxi, and the corresponding gas samples were obtained after degassing treatment. Conventional single-cell scanning method (group 1), two-gas cell compensation method (group 2), and gas chromatography (group 3) were used for experiments. The results show that methane concentration in group 1 is always more significant than that in group 2. At the same time, the carbon dioxide concentration in group 1 is always greater than the carbon dioxide concentration in group 2. The obvious difference in such analysis results is most likely due to the influence of the air gap between the spectrometer and the gas cell. On the whole, compared with group 1, the analysis results of group 2 are closer to those of gas chromatography. In summary, the new gas absorption spectrum compensation method based on double gas cell switching time-sharing scanning proposed in this paper can effectively solve the problem of spectral baseline drift

and distortion. In gas analysis, this method can eliminate the influence of interfering gas between the gas cell and the spectrometer, and obtain more accurate analysis results.

Keywords Fourier infrared spectroscopy; Spectral baseline drift and distortion; Dissolved gas analysis in oil; On-line analysis; Interference

(Received Feb. 16, 2020; accepted Jun. 8, 2020)

* Corresponding author

欢迎投稿

欢迎订阅

欢迎刊登广告

《光谱学与光谱分析》2022年征订启事

国内邮发代码：82-68

国外发行代码：M905

《光谱学与光谱分析》1981年创刊，国内统一刊号：CN 11-2200/O4，国际标准刊号：ISSN 1000-0593，CODEN 码：GYGFED，国内外公开发行人，大 16 开本，332 页，月刊；是中国科协主管，中国光学学会主办，钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的学术性刊物。北京大学出版社出版，每期售价 95 元，全年 1140 元。刊登主要内容：激光光谱测量、红外、拉曼、紫外、可见光谱、发射光谱、吸收光谱、X 射线荧光光谱、激光显微光谱、光谱化学分析、国内外光谱化学分析领域内的最新研究成果、开创性研究论文、学科发展前沿和最新进展、综合评述、研究简报、问题讨论、书刊评述。

《光谱学与光谱分析》适用于冶金、地质、机械、环境保护、国防、天文、医药、农林、化学化工、商检等各领域的科学研究单位、高等院校、制造厂家、从事光谱学与光谱分析的研究人员、高校有关专业的师生、管理干部。

《光谱学与光谱分析》为我国首批自然科学核心期刊，中国科协优秀科技期刊，中国科协择优支持基础性、高科技学术期刊，中国科技论文统计源刊，“中国科学引文数据库”，“中国物理文摘”，“中国学术期刊文摘”，同时被国内外的 CJCR, CNKI, CSCD, SCI, AA, CA, Ei, AJ, PJK, MEDLINE, Scopus 等文献机构收录。根据中国科学技术信息研究所发布信息，中国科技期刊物理类影响因子、引文量及综合评价总分《光谱学与光谱分析》都居前几位。欢迎国内外厂商在《光谱学与光谱分析》发布广告（广告经营许可证：京海市监广登字 20170260 号）。

《光谱学与光谱分析》的主编为高松院士。

欢迎新老客户到全国各地邮局订阅，若有漏订者可直接与《光谱学与光谱分析》期刊社联系。

联系地址：北京市海淀区学院南路 76 号（南院），

《光谱学与光谱分析》期刊社

邮政编码：100081

联系电话：010-62181070, 62182998

电子信箱：chnghpxygpfx@vip.sina.com

修改稿专用邮箱：gp2008@vip.sina.com

网 址：http://www.gpxygpfx.com

