

变压器油中溶解气体拉曼剖析及定量检测优化研究

陈伟根 万 福 顾朝亮 邹经鑫 漆 薇 王品一

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

摘要 多种气体(氢气、一氧化碳、二氧化碳、甲烷、乙炔、乙烯和乙烷)的高精度、高灵敏度检测仍是基于溶解气体分析的早期变压器故障诊断的核心。本文从原子结构层面剖析了变压器油中溶解气体的拉曼振动模式及拉曼频谱。搭建了基于表面增强拉曼光谱技术的溶解气体检测平台,得到了单一气体H₂、CO、CO₂、CH₄、C₂H₂、C₂H₄和C₂H₆的拉曼频谱,且实现了溶解故障混合气体的同时检测。通过阿伦方差分析,确定了拉曼检测的最优平均次数,使检测极限提高了约12.8倍。提出了基于气体特征谱峰面积比的定量分析方法,对现场运行变压器油样进行故障诊断,检测准确率达到96%。

关键词: 溶解气体分析 拉曼检测 阿伦方差 特征谱峰面积比

中图分类号: TM411

The Research for Raman Analysis of Dissolved Gases in Transformer Oil and Optimization of Quantitative Detection

Chen Weigen Wan Fu Gu Zhaoliang Zou Jingxin Qi Wei Wang Pinyi

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

Abstract Detection of multiple gases(hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide, methane, acetylene, ethylene and ethane) with high accuracy and sensitivity is still the key of incipient transformer faults diagnosis based on dissolved gas analysis(DGA). In this paper, the Raman vibrational modes and Raman spectrum for dissolved gases in transformer oil were studied at the atomic level. The detecting platform for dissolved gases based on surface-enhanced Raman spectroscopy was built up, achieving Raman spectra for single gas of H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄ and C₂H₆ and the simultaneous detection of seven kinds of dissolved gases. Through Allan variance analysis, the optimum average times of Raman detection, increasing the detection limits by factor of about 12.8. Quantitative analysis based on ratio of gas characteristic spectral area was elaborated, achieving the detection accuracy of 96% for fault diagnosis of oil samples from transformers in the field.

Keywords: Dissolved gas analysis, Raman detection, Allan variance, ratio of gas characteristic spectral area

0 引言

电力变压器是输电和配电系统中的核心部件之

一,对电力系统的安全性和可靠性有着至关重要的作用。充油式电力变压器中的电、热故障,总是与油中溶解气体包括氢气、一氧化碳、二氧化碳、甲烷、乙炔、乙烯和乙烷的形成有关^[1]。通过溶解气体分析(Dissolved Gas Analysis, DGA),可以区分诸如过热,局部放电和电弧放电等不同类型的故障,

国家重大科学仪器设备开发专项(2012YQ160007)和国家创新研究群体基金(51321063)资助项目。

收稿日期 2014-04-07 改稿日期 2014-08-06

DGA 已经成为国际社会普遍认可的变压器早期故障检测的一种有效诊断技术^[2-4]。

油中溶解气体组分及浓度的准确测量是 DGA 的关键。多种气体检测传感器已经广泛应用于变压器油中溶解气体在线监测和离线检测^[5-8]。基于分子拉曼特征频谱的气体分析技术，其无需分离气体，就能实现直接且同时测量，检测准确率高^[9-12]。随着激光和探测技术的发展，其在变压器油中溶解故障特征气体检测领域的应用，成为新的研究热点。文献[13]利用 Jobin Yvon 公司的拉曼光谱仪分别测出了高纯度的甲烷气体和乙炔气体的拉曼光谱图，论证了利用拉曼特征峰检测甲烷、乙炔气体的可行性。文献[14]研究了通过拉曼光谱技术和化学计量学方法实现电气设备的绝缘评估方法，且建立了光谱数据与电气设备绝缘特征量的预测模型。文献[15]提出一种基于拉曼光谱技术的变压器油中溶解气体 C₂H₂ 原位检测方法，检测下限为 3 700 μL/L。文献[16]搭建了镀银石英玻璃管的拉曼光谱检验平台，对七种混合气体中 C₂H₂ 的检测下限达到了 5 μL/L。但以上所有尝试暂时都不能满足变压器油中溶解气体定量检测极限的需要^[17]，其主要原因为：气体的拉曼散射截面特别小，导致拉曼散射强度过小（比入射激光强度小 6 个数量级）^[18]。

为了提高气体检测极限，从硬件上，就必须首先深入研究分子拉曼产生机理，从而采用各种增强手段来增加拉曼散射截面积。从软件上，可采用平滑去噪、阿伦方差等方法来提高系统信噪比。本文从原子结构层面剖析了变压器油中溶解气体中双原子与多原子分子的振动模式、拉曼频谱机理。通过搭建了基于拉曼光谱技术的气体检测平台，验证了单一溶解气体 H₂、CO、CO₂、CH₄、C₂H₂、C₂H₄ 和 C₂H₆ 的拉曼频谱，实现了变压器油中溶解气体的同时检测。得到了变压器油中溶解气体的最佳特征拉曼谱线及检测极限。采用 pd 表面增强技术来增加拉曼散射截面积，利用阿伦方差时域分析技术来确定了分子拉曼谱的最优平均次数（128 次），使检测极限提高了约 12.8 倍。提出了基于气体特征谱峰面积比的定量分析方法，对现场运行故障变压器取样检测、故障诊断，与气相色谱仪检测结果基本一致。

1 变压器油中溶解气体的拉曼频谱

变压器油中溶解气体 H₂ 和 CO 为双原子分子，CO₂、CH₄、C₂H₂、C₂H₄ 和 C₂H₆ 为多原子分子，将其分开进行拉曼频谱剖析。

1.1 双原子分子振动的拉曼频谱

对于作相对运动，质量为 m₁ 和 m₂ 双原子的薛定谔方程为^[19]

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{\text{eff}}} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \psi = E\psi \quad (1)$$

式中， \hbar 是普朗克常数； k 为化学键力常数； x 分子中心振动偏移量； m_{eff} 是分子化学键有效质量，为

$$m_{\text{eff}} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2)$$

而分子允许的振动能级为

$$E_n = (n+1)\hbar\omega \quad (3)$$

$$\omega = \left(\frac{k}{m_{\text{eff}}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (4)$$

式中， n 为能级数。当分子振动状态的能量用波数表示为 $G(n)$ 时，式（3）变为

$$\begin{cases} E_n = hcG(n) \\ G(n) = \left(n + \frac{1}{2} \right) \nu \\ \nu = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{k}{m_{\text{eff}}} \right)^{\frac{1}{2}} \end{cases} \quad (5)$$

式中， c 为光速。

振动跃迁频率 ν 依赖于分子化学键质量和强度。较重的化学键质量与较弱的键强度对应于较低的振动频率；反之，对应于更高的振动频率。

当分子吸收光子，产生能级跃迁时，如果极化率发生变化，将产生振动拉曼跃迁。因同核和异核双原子分子膨胀和收缩时，原子核对电子作用大小不同，分子极化率将变化。

H₂ 是一种同核双原子分子，且只有一个独立的振动模式：H-H 伸缩振动，极化率变化，拉曼跃迁频率为 4 160 cm⁻¹^[20,21]。

CO 是一种异核双原子分子，也只有一个独立的振动模式：C-O 伸缩振动，极化率变化，拉曼跃迁频率为 2 144 cm⁻¹^[22]。

1.2 多原子分子振动的拉曼频谱

由于分子化学键的种类、键长和键角的变化，多原子分子具有多种振动模式。对于一个由 N 个原子组成的线性（非线性）分子，有 3N-5（6）个独

立的振动模式。把每一个模式作为一个独立的谐振子，其能量可表示为^[19]

$$G_q(n) = n + \frac{1}{2}\tilde{\nu}_q \quad \nu_q = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{k_q}{m_{\text{eff}}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

式中， ν_q 是振动模式 q 的拉曼频率，取决于模式 q 的力常数 k_q 和有效质量 m_q 。

CO_2 是一种线性分子，有 $3N-5 (=4)$ 种独立的振动模式：C-O 非对称伸缩振动，C-O 对称伸缩振动，两种 O-C-O 简并弯曲振动。其中，只有 C-O 对称拉伸振动 (1351cm^{-1}) 具有拉曼活性^[23-24]。

CH_4 是一种四面体结构的非线性分子，具有 $3N-6 (=9)$ 种独立的振动模式：其中 C-H 对称振动 (2917cm^{-1})，C-H 非对称伸缩振动 (3021cm^{-1})，C-H 伸缩变形振动 (1412cm^{-1})，C-H 简并振动 (1526cm^{-1}) 等四种振动模式具有拉曼活性^[25-26]。

C_2H_2 是一种线性分子，具有 $3N-5 (=7)$ 种独立的振动模式：其中 C-H 对称伸缩振动 (3372cm^{-1})， $\text{C}\equiv\text{C}$ 伸缩振动 (1974cm^{-1})，两种 C-C-H 弯曲振动 (805cm^{-1} ， 612cm^{-1}) 等四种振动模式具有拉曼活性^[27-28]。

C_2H_4 是一种非线性分子，具有 $3N-6 (=12)$ 种独立的振动模式：其中 C-H 对称伸缩振动 (3210cm^{-1})，C-H 非对称伸缩振动 (3021cm^{-1})，C=C 伸缩振动 (1624cm^{-1})，H-C-H 面内剪式振动 (1375cm^{-1})，C-C-H 面内摆式振动 (1167cm^{-1})，H-C-H 面外摆式振动 (1344cm^{-1}) 等模式具有拉曼活性^[28-29]。

C_2H_6 是一种非线性分子，具有 $3N-6 (=18)$ 种独立的振动模式：其中 CH_3 对称伸缩振动 (2900cm^{-1})， CH_3 对称变形振动 (2955cm^{-1})，C-C 伸缩振动 (955cm^{-1})， CH_3 简并伸缩振动 (1500cm^{-1})， CH_3 简并变形振动 (2758cm^{-1})， CH_3 摆式振动 (2703cm^{-1}) 等八种振动模式具有拉曼活性^[24,30]。

2 溶解故障气体的拉曼谱线测量

图 1 为实验室搭建的基于拉曼光谱技术的油中溶解故障气体检测平台实物图：具体检测原理可参考文献[16]。相对于文献[16]，该实验平台具有如下两点改进：①气体样品池两端采用了内径为 1.5mm 的蓝宝石玻璃片（蓝宝石基本没有荧光效应，可消除荧光信号对气体拉曼信号的覆盖）；②采用 pd 表面拉曼增强（Surface-enhanced Raman Scattering, SERS）技术^[31]来提高气体分子拉曼微分横截面，以提高检测灵敏度。



图 1 变压器油中溶解故障气体拉曼检测平台实物图

Fig.1 Picture of Raman detection platform for dissolved fault gases in transformer oil

2.1 变压器油中溶解气体拉曼频谱的实验验证

图 2~图 8 为通过实验得到的标准大气压、 25°C 下，变压器油中溶解气体 0.5% 的 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 和 C_2H_6 （载气为 Ar）单一气体拉曼谱图：相对于[16]，新检测到 C_2H_6 的拉曼谱线 955cm^{-1} ，且比其他两条谱线强度都大。对于上节的剖析所得的油中溶解气体的拉曼振动谱线 (CH_4 1412cm^{-1} 等； C_2H_2 的 805cm^{-1} 等、 C_2H_4 的 3210cm^{-1} 等和 C_2H_6 的 1500cm^{-1} 等），在实验中未检测到，可能是因为：其拉曼振动谱线的强度过低，不能被所搭建的平台所检测。对于 CO_2 ，拉曼谱线为 1388cm^{-1} 和 1285cm^{-1} ，是由谱线 1351cm^{-1} 经费米共振现象转换形成^[32]。

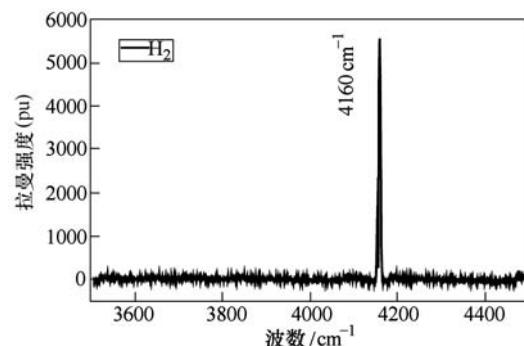


图 2 油中溶解故障气体 H_2 的拉曼谱图

Fig.2 Raman spectrum of oil-dissolved fault gas H_2

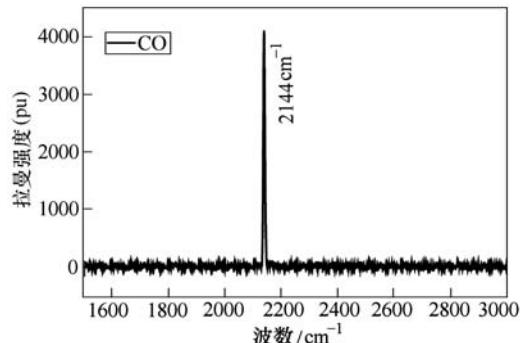
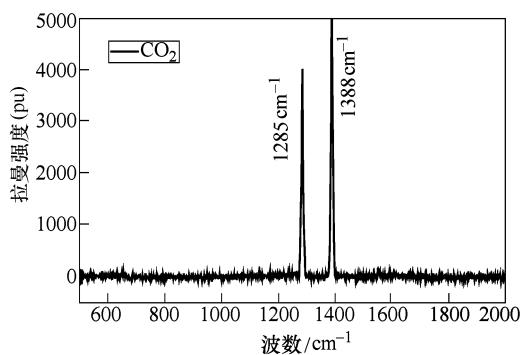
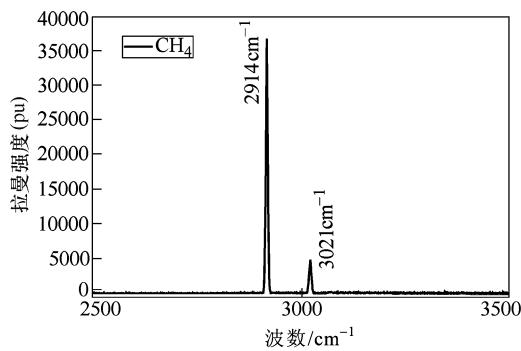
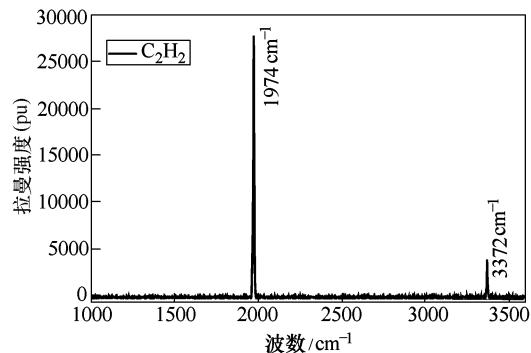
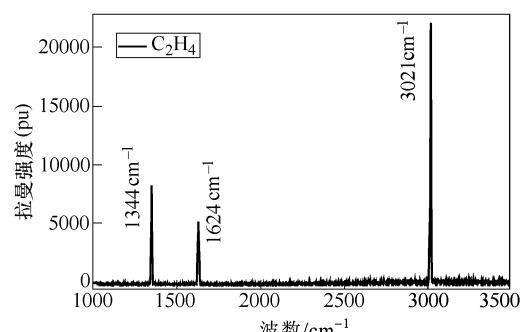
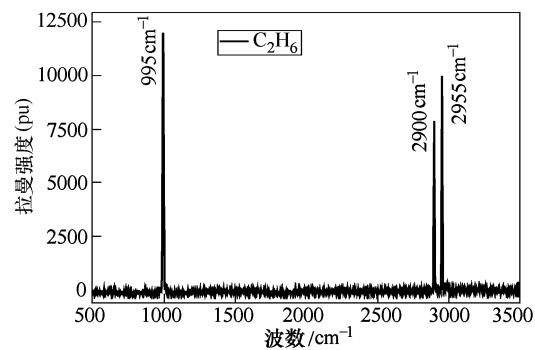


图 3 油中溶解故障气体 CO 的拉曼谱图

Fig.3 Raman spectrum of oil-dissolved fault gas CO

图4 油中溶解故障气体CO₂的拉曼谱图Fig.4 Raman spectrum of oil-dissolved fault gas CO₂图5 油中溶解故障气体CH₄的拉曼谱图Fig.5 Raman spectrum of oil-dissolved fault gas CH₄图6 油中溶解故障气体C₂H₂的拉曼谱图Fig.6 Raman spectrum of oil-dissolved fault gas C₂H₂图7 油中溶解故障气体C₂H₄的拉曼谱图Fig.7 Raman spectrum of oil-dissolved fault gas C₂H₄图8 油中溶解故障气体C₂H₆的拉曼谱图Fig.8 Raman spectrum of oil-dissolved fault gas C₂H₆

2.2 基于拉曼光谱技术的变压器油中溶解故障气体的同时检测

对标准浓度(500 μL/L)变压器油中溶解故障混合气体 H₂、CO、CO₂、CH₄、C₂H₂、C₂H₄及 C₂H₆进行拉曼检测,载气为 Ar,实验结果如图 9 所示:实现了变压器油中溶解故障气体同时测量。

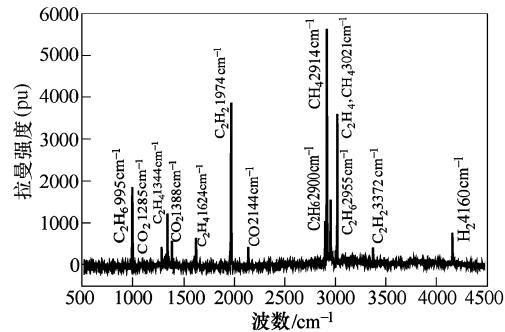


图9 变压器油中溶解气体拉曼谱图

Fig.9 Raman spectrum of oil-dissolved gases

遵循谱线选取三原则^[16]:①谱线相互独立;②谱线强度高;③谱线在光谱仪的检测范围内,选取的油中溶解七种故障气体的特征拉曼谱线(由于拉曼频谱具有对应性,可分别选取一条拉曼谱线作为油中溶解气体的特征)如表 1 第二列所示。

表1 变压器油中溶解气体的特征拉曼谱线及系统检测极限

Tab.1 The characteristic Raman spectral lines of dissolved gases in transformer oil and system detection limits

种类	特征拉曼谱线 /cm⁻¹	系统检测极限 (平均 1 次) /(μL/L)	系统检测极限 (平均 128 次) /(μL/L)
H ₂	4 160	16.42	1.31
CO	2 144	29.61	2.34
CO ₂	1 388	18.74	1.48
CH ₄	2 917	2.52	0.19
C ₂ H ₂	1 974	3.63	0.28
C ₂ H ₄	1 344	10.21	0.81
C ₂ H ₆	995	7.40	0.57

为了探测搭建的拉曼系统检测极限, 对不同低浓度气体进行了检测, 图 10 为标准大气压、25℃下, CH₄ 在不同的低浓度下的拉曼谱图: 2.5μL/L 的 CH₄ 拉曼谱图是可见的, 而 2μL/L 的 CH₄ 拉曼谱基本被噪声给淹没, 对其进行定量分析难以进行。因此可认为, 该拉曼系统对 CH₄ 的检测极限约为 2.5μL/L。利用同样的方法, 可得系统对 H₂、CO、CO₂、C₂H₂、C₂H₄ 及 C₂H₆ 的检测极限, 结果如表 1 中第三列所示。

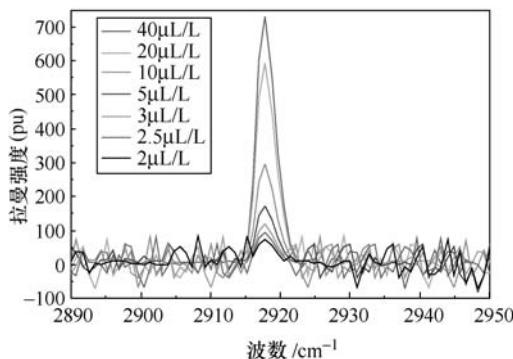


图 10 不同浓度下 CH₄ 气体的拉曼特征峰谱图

Fig.10 Raman spectra of CH₄ characteristic peak at different concentrations

影响系统检测极限的主要因素为环境噪声水平。对于独立的统计测量, 可采用光谱信号平均的方法来提高信噪比。通过阿伦方差对时域信号进行分析, 来确定信号平均的最优次数, 以得到最高信噪比。将时域信号分成长度为 t 的 M 个小组, 每组含有 $N=t/\Delta t$ 个元素, 阿伦方差 σ_{Allan}^2 可由下式来表示^[33]

$$\sigma_{\text{Allan}}^2(t) = \frac{1}{2(M-1)} \sum_{k=1}^M \left[\overline{A_{k+1}(t)} - \overline{A_k(t)} \right]^2 \quad (7)$$

其中, $\overline{A_k(t)}$ 为每小组的数据积分值。

利用 Matlab 编程对 10 000 次连续光谱数据进行阿伦方差分析, 得到系统阿伦方差双对数图如图 11 所示: 积分 128 次时, 阿伦方差最小, 信噪比最高。在最优积分次数下, 利用图 10 所示的方法进行溶解气体拉曼检测, 验证了基于最优积分次数的检测极限提高特性。由图 12 可知: C₂H₂ 的检测极限提高到约 0.28μL/L。各气体的检测极限试验值如表 1 第四列所示: 基于最优积分次数的拉曼检测, 使 7 种油中溶解气体检测极限提高了约 12.8 倍, 基本满足了定量检测极限的需要^[17]。

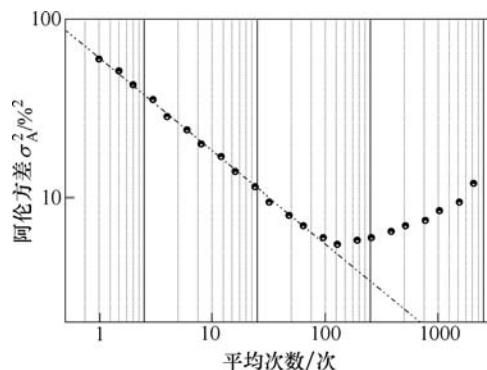


图 11 阿伦方差与平均次数的双对数图

Fig.11 Log-log plot of Allan variance versus average times

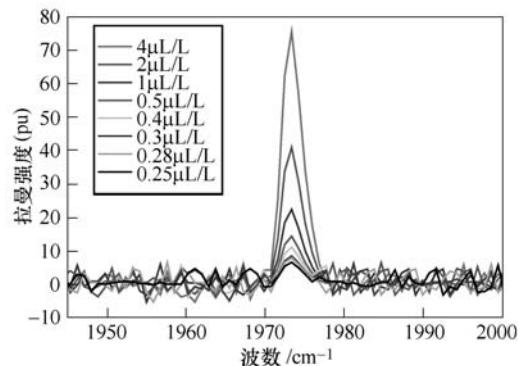


图 12 不同浓度下 C₂H₂ 气体的拉曼特征峰谱图

Fig.12 Raman spectra of C₂H₂ characteristic peak at different concentrations

2.3 气体拉曼检测定量分析优化方法

拉曼散射强度(用特征谱峰洛伦兹拟合面积表示^[16])与气体浓度关系可用表示为^[34]

$$I_g = \beta \int_{\Omega} \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} d\Omega I_0 l C_g \quad (8)$$

式中, I_0 、 β 、 Ω 、 l 分别为激光发射功率、拉曼信号损失率、拉曼光子收集角度、气体与入射光作用长度, 其为拉曼光谱系统参量; $\partial \sigma / \partial \Omega$ 为分子拉曼微分横截面。

都与气体分子浓度 C_g 无关, 可将式(8)改写为

$$I_g = F C_g \quad (9)$$

式中, 定义 F 为拉曼量化因子。

现阶段, 定量分析方法一般采用测量一系列不同浓度气体对应的特征谱峰面积, 利用最小二乘法进行线性回归分析, 建立关于谱峰面积和气体浓度的标定直线。然后在同一条件下测出待测样品的拉曼光谱, 通过标定直线, 实现待测各组分的定量分析^[16,35]。然而, F 受动态变化量(环境温度、压强、

振动、湿度、激光控制电流等参数) 的影响且因不同的分子及不同的拉曼频率而不同, 同一条件下基本不可能实现。在不同条件下, 浓度标定曲线将随着时间而变化: 如果每次测量前, 都进行曲线标定, 任务量大, 检测时间长; 如果采用固定的标定曲线, 检测准确度将大大降低(实验中, 利用 180 天前标定直线进行浓度分析, 检测准确度仅为 56.2%)。

然而, 拉曼量化因子的比值基本不受动态变化量影响, 如能首先建立同等浓度下的气体 A 与气体 B 拉曼量化因子 $F_{A,B}$ ($=I_A/I_B F_{A,B}$), 利用式(10) 进行不同浓度气体比值计算。

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{I_A}{I_B} \frac{1}{F_{A,B}} \quad (10)$$

式中, I_A/I_B 为实验所得的气体 A 与气体 B 的特征谱峰洛伦兹拟合面积比。虽然不能得到故障气体浓度的绝对值, 但能极大提高检测准确度。且国际通用的故障诊断方法为 IEC 三比值法, 实现了两者比值的有效结合。

图 13 为标准大气压、25°C、光谱平均 128 次, 气体 CH₄ 与气体 H₂ 拉曼量化因子 F_{CH_4,H_2} 随时间(黑色, 1 000 μL/L) 及浓度(红色, 20 天) 的变化曲线: 180 天内 F_{CH_4,H_2} 的平均值为 6.521, 标准差为 0.049; 不同浓度下 F_{CH_4,H_2} 的平均值为 6.505, 标准差仅为 0.031。通过实验, 得到了 F_{CH_4,H_2} 、 $F_{C_2H_2,C_2H_4}$ 、 $F_{C_2H_4,C_2H_6}$, $F_{CO_2,CO}$ (C_{CO_2}/C_{CO}) 可用来进一步分析故障是否涉及固体绝缘^[36] 标定值(取不同浓度及不同时间下的 F 均值) 分别为 6.513、2.88、0.74、1.59。

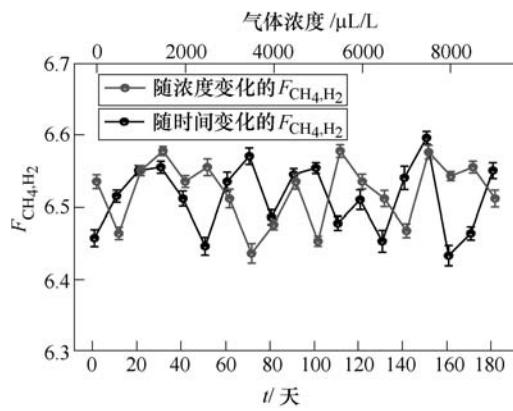


图 13 F_{CH_4,H_2} 随时间及浓度的变化曲线

Fig.13 Change curve of F_{CH_4,H_2} along with time and concentration

2.4 基于气体特征谱峰面积比的变压器油中溶解气体分析

为了证明基于气体特征谱峰面积比值的变压器油中溶解气体优化算法的可行性, 对重庆市电力公司的运行变压器取油样 50 组, 油气分离后, 进行拉曼测量, 利用 IEC 改良三比值法进行故障诊断, 并用实验室气相色谱仪对比分析: 故障气体浓度比绝对偏差不超过 2.35, 基于 IEC 三比值法的故障诊断正确率达到 96%, 部分实验结果见表 2。

表 2 油样的气相色谱与基于气体特征谱峰面积比的拉曼检测结果对比

Tab.2 Comparison of the test results of the oil samples between gas chromatography and Raman spectroscopy based on ratio of gas characteristic spectral areas

油样#	检测方法	$C_{C_2H_2}/$	$C_{CH_4}/$	$C_{C_2H_4}/$	$C_{CO_2}/$	IEC 三比值 故障诊断
		$C_{C_2H_4}$	C_{H_2}	$C_{C_2H_6}$	C_{CO}	
1#	气相色谱	0.85	1.15	1.60	7.36	电弧放电兼过热
	拉曼光谱	0.84	1.19	1.57	7.03	
	绝对偏差	0.01	0.04	0.03	0.33	
2#	气相色谱	0.07	0.26	0.27	1.10	正常
	拉曼光谱	0.05	0.31	0.30	0.97	
	绝对偏差	0.02	0.05	0.03	0.13	
3#	气相色谱	0.00	0.08	4.83	3.21	高温过热
	拉曼光谱	0.00	0.07	4.59	3.28	
	绝对偏差	0.00	0.01	0.24	0.07	
4#	气相色谱	0.91	0.34	59.90	2.20	电弧放电
	拉曼光谱	0.93	0.31	62.25	2.17	
	绝对偏差	0.02	0.03	2.35	0.03	
5#	气相色谱	0.01	0.81	1.34	1.41	低温过热
	拉曼光谱	0.01	0.91	1.40	1.49	
	绝对偏差	0.00	0.10	0.06	0.08	
6#	气相色谱	3.05	0.95	6.83	3.43	低能放电
	拉曼光谱	3.11	0.95	7.26	3.44	
	绝对偏差	0.06	0.00	0.43	0.01	
7#	气相色谱	0.02	3.88	2.50	4.69	中温过热
	拉曼光谱	0.04	3.96	2.51	4.84	
	绝对偏差	0.02	0.08	0.01	0.15	
8#	气相色谱	0.01	0.09	1.38	1.08	无法判断
	拉曼光谱	0.00	0.14	1.52	1.10	
	绝对偏差	0.01	0.05	0.14	0.02	
9#	气相色谱	0.07	1.12	8.77	5.53	高温过热
	拉曼光谱	0.05	1.23	8.05	5.74	
	绝对偏差	0.02	0.11	0.72	0.21	
10#	气相色谱	0.08	0.07	0.67	6.43	局部放电
	拉曼光谱	0.06	0.04	0.71	6.32	
	绝对偏差	0.02	0.03	0.04	0.11	

3 结论

本文从原子结构层面剖析了变压器油中溶解双原子与多原子分子气体的振动模式及拉曼频谱。搭建了基于表面增强拉曼光谱技术的油中溶解故障气体检测平台, 得到了单一气体 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 和 C_2H_6 拉曼频谱且实现了故障混合气体的同时拉曼检测, 总结了故障特征气体的最优特征拉曼谱线 (C_2H_6 的特征拉曼谱线为 955cm^{-1})。对气体拉曼光谱平均 128 次 (阿伦方差确定的最优平均次数), 使标准大气压、 25°C 下, 各气体拉曼检测极限提高约 12.8 倍, 达到: 氢气 ($4\ 160\text{cm}^{-1}$, $1.31\mu\text{L/L}$), 一氧化碳 ($2\ 144\text{cm}^{-1}$, $2.34\mu\text{L/L}$), 二氧化碳 ($1\ 388\text{cm}^{-1}$, $1.48\mu\text{L/L}$), 甲烷 ($2\ 917\text{cm}^{-1}$, $0.19\mu\text{L/L}$), 乙炔 ($1\ 974\text{cm}^{-1}$, $0.28\mu\text{L/L}$), 乙烯 ($1\ 624\text{cm}^{-1}$, $0.81\mu\text{L/L}$) 和乙烷 (995cm^{-1} , $0.57\mu\text{L/L}$)。并提出了基于气体特征谱峰面积比的定量分析方法, 对现场运行故障变压器取样测量, 与气相色谱仪相比, 故障气体浓度比绝对偏差不超过 2.35 且基于 IEC 三比值法的故障诊断正确率达到 96%, 促进了基于拉曼光谱技术的变压器油中溶解气体在线监测系统的实现。

参考文献

- [1] Mineral Oil-Impregnated Electrical Equipment in Service. Guide to the interpretation of dissolved and free gases analysis. IEC Std. 60599[S].
- [2] Wan Fu, Chen Weigen, Gu Zhaoliang, et al. The measurement of trace C_2H_6 based on cavity-enhanced absorption spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(10): 2792-2796.
- [3] Chen Weigen, Pan Chong, Yun Yuxin, et al. Wavelet networks in power transformers diagnosis using dissolved gas analysis[J]. IEEE Transactions on Power Delivery, 2009, 24(1): 187-194.
- [4] 孔英会, 范津莎, 李新叶, 等. 基于时序特征和参数估计的变压器故障诊断方法[J]. 电工技术学报, 2008, 23(12): 48-54.
Kong Yinghui, Yuan Jinsha, Li Xinye, et al. A fault diagnosis method for power transformer based on temporal characteristics and parameter estimation[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2008, 23(12): 48-54.
- [5] Zylka P. Electrochemical gas sensors can supplement chromatography-based DGA[J]. Electrical Engineering, 2004, 87(3): 137-142.
- [6] Arakelian V G. The long way to the automatic chromatographic analysis of gases[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2004, 20(6): 8-25.
- [7] Wan Fu, Chen Weigen, Wang Caisheng, et al. Using a sensitive optical system to analyze gases dissolved in samples extracted from transformer oil[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2014, 30(5): 15-22.
- [8] 陈伟根, 万福, 周渠, 等. 基于光声光谱检测的变压器油中溶解乙炔气体的压强特性[J]. 电工技术学报, 2015, 30(1): 112-119.
Chen Weigen, Wan Fu, Zhou Qu, et al. Pressure characteristics of dissolved acetylene in transformer oil based on photoacoustic spectroscopy detection [J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2015, 30(1): 112-119.
- [9] Anderson A, Andrews B, Torrie B H. Raman and far infrared spectra of crystalline acetylene, C_2H_2 and C_2D_2 [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 1985, 16(3): 202-207.
- [10] Bhattacharjee R. Distortion-induced intensity of Raman modes of molecular units in different crystal orientations [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 1990, 21(2): 491-494.
- [11] Ohara S, Yamaguchi S, Endo M. Performance characteristics of power build-up cavity for Raman spectroscopic measurement[J]. Optical Review, 2003, 10(5): 342-345.
- [12] Mank a J G, Belfadhel-Ayeb a, Krüsemann P V E, et al. In situ Raman analysis of gas formation in NiMH batteries[J]. Applied Spectroscopy, 2005, 59(1): 109-114.
- [13] 刘龑, 黄尚廉, 黎学明, 等. 拉曼光谱测定变压器油中溶解气体的浓度[J]. 测试技术学报, 1997, 11(2): 1-3.
Liu Yan, Huang Shanglian, Li Xueming, et al. Measuring the gases dissolved in transformer oil based on Raman spectra[J]. Journal of Test and Measurement Technique, 1997, 11(2): 1-3.
- [14] Stevens G C, Herman H, Baird P, et al. Insulation condition assessment through spectroscopic and chemometrics analysis[C]//International Conference on Solid Dielectrics, Winchester, UK, 2007: 717-720.
- [15] Somekawa T, Kasaoka M, Kawachi F, et al. Analysis of dissolved C_2H_2 in transformer oils using laser

- Raman spectroscopy[J]. Optics Letters, 2013, 38(7): 1086-1088.
- [16] 陈伟根, 赵立志, 彭尚怡, 等. 激光拉曼光谱应用于变压器油中溶解气体分析[J]. 中国电机工程学报, 2014, 34(15): 2485-2492.
- Chen Weigen, Zhao Lizhi, Peng Shangyi, et al. Analysis of dissolved gas in transformer oil based on laser raman spectroscopy[J]. Proceedings of the CSEE, 2014, 34(15): 2485-2492.
- [17] 变压器油中溶解气体在线监测装置选用导则. DL/T 249-2012[S].
- [18] Barron L. Molecular light scattering and optical activity [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
- [19] Atkins P. Physical chemistry[M]. Oxford: Oxford University Press, 2006.
- [20] Goncharov A, Crowhurst J. Raman spectroscopy of hot compressed hydrogen and nitrogen: implications for the intramolecular potential[J]. Physical Review Letters, 2006, 96(5): 055504 (1-4).
- [21] Subramanian N, Goncharov A F, Somayazulu M, et al. Raman spectroscopy of hydrogen confined under extreme conditions[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2010, 215: 012057 (1-7).
- [22] Essenhigh K A. Energy transfer and chemistry of carbon monoxide in vibration mode non-equilibrium [D]. Columbus: Department of Philosophy - The Ohio State University, 2005.
- [23] Pacansky J, Wahlgren U, Bagus P S. Ab initio SCF computation of force constants for CO₂[J]. Theoretica Chimica Acta, 1976, 41: 301-309.
- [24] Dickinson RG, Dillon RT, Rasetti F. Raman spectra of polyatomic gases[J]. Physical Review B, 1929, 34(4): 0582-0589.
- [25] Allan M. Excitation of the four fundamental vibrations of CH₄ by electron impact near threshold[J]. Journal of Physics B, 2002, 35(2): 1-7.
- [26] Gondal M, Dastgeer a, Yamani Z H, et al. Investigation of stimulated Raman scattering of v1 and v2 modes in CH₄[J]. Chemical Physics Letters, 2003, 377, (1-2): 249-255.
- [27] Dopheide R, Zacharias H. Rotational alignment by stimulated Raman pumping: C₂H₂(v'2=1, J')[J]. The Journal of Chemical Physics, 1993, 99(6): 4864-4866.
- [28] Ling H, Sun J, Han Y X, et al. Laser-induced resonant excitation of ethylene molecules in C₂H₄/C₂H₂/O₂ reactions to enhance diamond deposition[J]. Journal of Applied Physics, 2009, 105(1): 014901 (1-5).
- [29] Aouididi H, Rotger M, Bermejo D, et al. Boudon. High-resolution stimulated Raman spectroscopy and analysis of the v 1 /v 5 (C-H) stretching dyad of C₂H₄[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2012(10): 178-186.
- [30] Howard J B. The normal vibrations and the vibrational spectrum of C₂H₆[J]. The Journal of Chemical Physics, 1937, 5(6): 442-450.
- [31] Li Jianfeng, Huang Yifan, Ding Yong, et al. Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy[J]. Nature, 2010, 464(7287): 392-395.
- [32] Buldakov M a, Korolkov V a, Matrosov I I, et al. Analyzing natural gas by spontaneous Raman scattering spectroscopy[J]. Journal of Optical Technology, 2013, 80(7): 426-430.
- [33] Chen Weigen, Wan Fu, Zou Jingxin, et al. Frequency locking and threshold current lowering effect of quantum cascade laser and an application in gas detection field[J]. Chinese Physics B, 2015, 30(1): 024206 (1-5).
- [34] Kiefer J, Seeger T, Steuer S, et al. Design and characterization of a Raman-scattering-based sensor system for temporally resolved gas analysis and its application in a gas turbine power plant[J]. Measurement Science and Technology, 2008, 19(8): 085408(1-9).
- [35] Movasaghi, Zanyar Rehman, Shazza Rehman, et al. Raman spectroscopy of biological tissues[J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2007, 42(5): 493-541.
- [36] 变压器油中溶解气体分析和判断导则. GB/T 7252—2001[S]. Guide to the analysis and the diagnosis of gases dissolved in transformer oil. GB/T 7252—2001[S].

作者简介

陈伟根 男, 1967 年生, 博士, 教授, 博士生导师, 长江学者特聘教授, 从事电气设备在线智能监测及诊断技术研究。

E-mail: weigench@cqu.edu.cn

万 福 男, 1987 年生, 师资博士后, 从事基于光谱技术的变压器油中溶解气体在线监测研究。

E-mail: wanfuhappy@163.com (通信作者)