

基于LM算法的CRDS绝缘气体特征分解产物H₂S检测技术

张欣冉¹, 吴芳芳², 吕浩楠¹, 钱文超¹, 蒋安昊¹, 张潮海¹

(1. 南京航空航天大学自动化学院, 南京 211106; 2. 浙江华电器材检测研究院有限公司, 杭州 311100)

摘要: 光腔衰荡光谱法(cavity ring-down spectroscopy, CRDS)以其灵敏度高、检测速度快等优势, 被应用于绝缘气体特征分解组分H₂S的在线检测领域, 对绝缘电气设备的故障状态诊断具有重要意义。衰荡时间作为进行浓度计算的关键参数, 如何拟合出衰荡曲线实现衰荡时间的准确求解成为该技术领域的一大难点。而衰荡曲线的高精度拟合算法是决定CRDS精度的关键因素, 选取STM32F407型号的单片机建立衰荡曲线模型, 通过列文伯格-马夸尔特(Levenberg-Marquardt, LM)算法对H₂S气体在1 578.1 nm处采集到的衰荡信号进行拟合并搭建CRDS实验平台进行验证, 基于LM算法进行了仿真与实验, 同时与最小二乘法进行对比。仿真结果显示, 单片机拟合决定系数 R^2 达到了0.996, 与离线软件平台高度接近。在不同的气体浓度下的实验结果表明, 拟合精度呈上升趋势。通过浓度标定实验实现了微量H₂S的准确测量, 气体实际值与测量值的相关系数为0.992 5, 结果的绝对误差不超过 0.5×10^{-6} 。与基于最小二乘法的浓度测量结果相比, 基于LM算法的浓度数据均方根值更小, 检测准确性更高。

关键词: 光腔衰荡光谱法; 列文伯格-马夸尔特算法; STM32单片机; 衰荡时间; 非线性拟合

H₂S Detection Technology of CRDS Insulating Gas Characteristic Decomposition Products Based on LM Algorithm

ZHANG Xinran¹, WU Fangfang², LÜ Haonan¹, QIAN Wenchao¹, JIANG Anhao¹, ZHANG Chaohai¹

(1. School of Automation, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China; 2. Zhejiang Huadian Equipment Testing and Research Institute Co., Ltd., Hangzhou 311100, China)

Abstract: With the high sensitivity and fast detection speed of cavity ring-down spectroscopy (CRDS), CRDS has been applied to the field of online detection of H₂S of characteristic decomposition components of insulating gases, which is of great significance for the fault state diagnosis of insulated electrical equipment. Ring-down time as the key parameter for concentration calculation, how to fit the ring-down curve to achieve the accurate solution of the ring-down time has become a major difficulty in this technical field. The high-precision fitting algorithm of the decay curve is the key factor determining the accuracy of CRDS. STM32F407 models of single-chip microcomputers are selected to establish the decay curve model, and the Levenberg-Marquardt (LM) algorithm is used to fit and combine the attenuation signals collected by H₂S gas at 1578.1 nm to build a CRDS experimental platform for verification. Simulations and experiments are conducted based on the LM algorithm, and compared with the least squares method. The simulation results show that the coefficient of determination R^2 of the microcontroller fitting reaches 0.996, which is highly close to the offline software platform. The experimental results at different gas concentrations show that the fitting accuracies show an increasing trend. The accurate measurement of trace H₂S is achieved by concentration calibration experiment, the correlation coefficient between the actual value of the gas and the measured value is 0.9925, and the absolute errors of the result do not exceed 0.5×10^{-6} . Compared with the concentration measurement results based on the least squares method, the root mean square values of the concentration data based on the LM algorithm are smaller and the detection accuracies are higher.

Key words: cavity ring-down spectroscopy(CRDS); Levenberg-Marquardt (LM) algorithms; STM32 microcontroller; ring-down time; nonlinear fitting

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2021YFF0603100); 浙江省领军型创新创业团队项目(2019R01014)。

Foundation item: Supported by National Key Research and Development Program of China(2021YFF0603100); the Project of Zhejiang Provincial Leading Innovation and Entrepreneurship Team (2019R01014).

0 引言

SF₆气体具有绝缘强度高、灭弧能力强、液化温度低的特点^[1]，在电气绝缘设备中作为绝缘介质被广泛应用。考虑到其强温室效应，现阶段电力行业采用SF₆/N₂混合气体对其进行替代^[2-3]。在电力设备长期运行过程中可能发生各类绝缘故障^[4-7]，尤其是局部过热、局部放电故障会导致SF₆/N₂混合气体分解^[8-11]，引起绝缘电气设备性能下降，危害电网安全稳定运行^[12]。而H₂S作为混合绝缘气体的一种重要特征分解组分^[13]，化学性质活泼且浓度极低，根据电力行业标准《DL/T 595-2016六氟化硫电气设备气体监督导则》^[14]，H₂S检测参考注意值为小于等于2μL/L。因此需采用一种灵敏的方法对其进行在线检测来实现电气设备中绝缘缺陷以及潜伏性故障的早期预警。

连续波光腔衰荡光谱 (continuous-wave cavity ring-down spectroscopy, CW-CRDS) 是一种基于直接吸收光谱法提出的痕量气体检测技术^[15]。与其他光学检测方法不同的是，气体的浓度测量依赖于光腔的衰荡时间。利用衰荡时间来反演腔内吸光物质浓度，不仅避免了光源的波动对测量精度的影响，也免去了二次标定。安装在谐振腔两端的高反镜增加了气体的吸收光程，提高了气体检测灵敏度^[16-17]。因此CRDS技术检测精度高、响应速度快的特点恰好满足气体绝缘设备中低浓度H₂S在线诊断的需求^[18]。

一般地，CRDS痕量气体检测为获取衰荡时间，常采用上位机或离线软件的方式对衰荡曲线进行非线性拟合^[19]。对于拟合算法，各领域科研人员进行了大量研究，包括最小二乘法、最速下降法、高斯牛顿法等。高秋英^[20-21]等将曲线拟合时的求解逆矩阵计算简化为推导的算法公式，大大减少了运算资源；邵国栋^[22]等通过建立激光吸收光谱数学模型，利用梯度下降法同时拟合基线与透射信号，对气体浓度进行动态测量；Fabianski^[23]等通过仿真验证高斯牛顿法可适用于非线性磁阻电机模型，实现参数自适应调节。以上算法虽一定程度上能实现指数拟合，但求解的速度和质量无法同时达到最优。对于本系统的大样本数据拟合，最小二乘法需求解超大逆矩阵，时间较长且线性度较差；梯度下降法存在迭代较慢的问题，高斯牛顿法迭代速度较快，

但也会出现Hessian矩阵不可逆的情况。

为避免出现上述问题，本系统选用列文伯格-马夸尔特 (Levenberg-Marquardt, LM) 算法进行指数参数求解。LM算法结合了高斯牛顿法收敛更快和梯度下降法收敛方向更稳定的特点，已成为非线性拟合的常用方法之一^[24-25]。它引入阻尼系数调节两种方法的权重使迭代求解方法更灵活，同时引入的单位矩阵也有效解决矩阵不可逆的问题^[26-27]。在单片机上通过LM算法寻找误差函数的最小参数矩阵，进行快速准确的迭代来获取e指数曲线的指数参数即可实现衰荡时间的在线求解，进一步反演出检测气体浓度。

本文选用ARM芯片STM32F407在CRDS检测平台上基于LM算法实现了衰荡曲线的高精度拟合。在不同浓度下对拟合算法分别在单片机与离线软件上进行了对比，并对误差原因做出分析。实验结果表明，在低浓度范围内拟合精度随浓度增加而增加，同时验证了浓度与衰荡时间倒数之间存在线性关系。通过大量实验进行参数标定后，测量浓度与设置浓度相关系数可达0.992 5，最大误差不超过0.5×10⁻⁶，满足电力行业参考标准值。

1 基于腔衰荡曲线的拟合模型搭建

1.1 腔衰荡曲线

光腔衰荡光谱实验装置包括一组反射率高达99.99%的高反镜和一个可发出连续激光的激光器，如图1所示。激光器发射出的激光在高反镜之间来回反射，当激光与光腔纵模匹配时形成谐振，光功率达一定阈值后，激光器关断。切断光源后的激光在腔镜内反射数千次形成衰荡，而少量透射出的光则通过光电探测器将衰荡的光信号转化为电信号输出^[28-32]。根据朗伯-比尔定律，由于几何损耗、衍射损耗等腔内损耗，透射光强呈负指数衰减^[33]，其衰减规律可描述为：

$$I_t = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1)$$

式中： t 为时间； I_t 为透射光强； I_0 为出射光强；衰荡时间 τ 定义为透射光强 I_t 衰荡至出射光强 $1/e$ 的时间^[34]。对于存在吸收气体的光学谐振腔来说，其他光学损耗远小于腔内气体吸收，可忽略不计，则有：

$$\tau = \frac{L}{v(1 - R + \alpha L)} \quad (2)$$

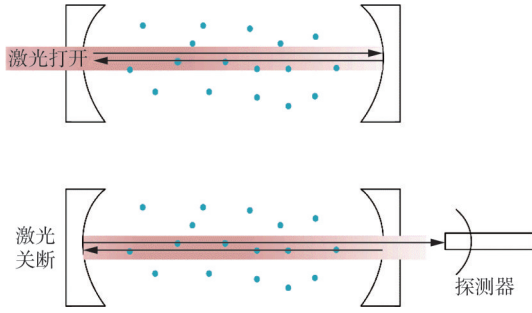


图 1 光腔衰荡示意图

Fig. 1 Schematic diagram of optical cavity decay

式中: L 为腔长; R 为反射率; v 为光速; α 为该波长下该气体的吸收系数。

当腔内存在吸光物质时腔内气体对该气体对应特定波长的光产生吸收, 加速了透射光信号的衰减速度, 因此含吸收气体的衰荡时间 τ 小于空腔的衰荡时间 τ_0 ^[35]。通过比较腔衰荡时间 τ 和 τ_0 , 就能够通过以下公式对气体浓度进行推算。

$$N = \frac{1}{v\sigma} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (3)$$

$$n = \frac{24.5 \times 10^9}{N_A \cdot v\sigma} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (4)$$

式中: N 为气体分子数密度; n 为气体浓度, ppm; σ 为气体吸收截面; N_A 为阿伏伽德罗常数, 一般取 6.03×10^{23} 。在常温常压下, 对式(3)将浓度单位换算为 ppm(parts per million), 可推导出式(4)。由式(4)可知, 为准确求解吸光气体的浓度, 腔衰荡时间 τ 和 τ_0 的检测尤为关键。

1.2 指数拟合模型

当入射光频率与腔长相匹配时, 有稳定的光从另一端射出, 达到阈值关断激光器后, 出射光就会随时间呈负指数形式衰减^[36], 即 $y(t) = ae^{-bt}$ 。但考虑到实际检测中存在外界背景光、放大电路的噪声以及光纤接口等带来的干扰, 这里将所有噪声看作常数项, 作为衰荡曲线的基值, 探测到的电压信号就变成指数项与常数项之和, 即:

$$y(t) = ae^{-bt} + c \quad (5)$$

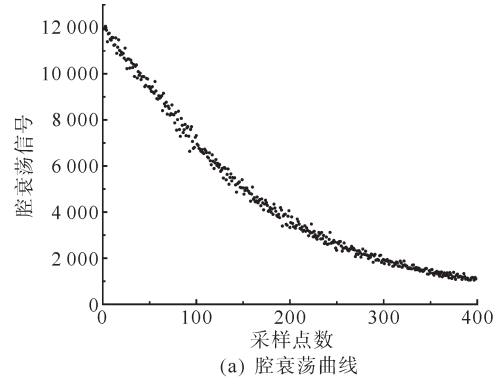
式中: $y(t)$ 为随时间变化的电压信号值; a 为衰减幅度系数; b 为衰减速率; c 为环境噪声基线。为了验证此模型的正确性, 将前一时刻的电压信号值与后一时刻电压信号值相减, 则有:

$$\begin{aligned} \Delta y &= y(x+1) - y(x) \\ &= ae^{-bx}(1 - e^{-b\Delta x}) \end{aligned} \quad (6)$$

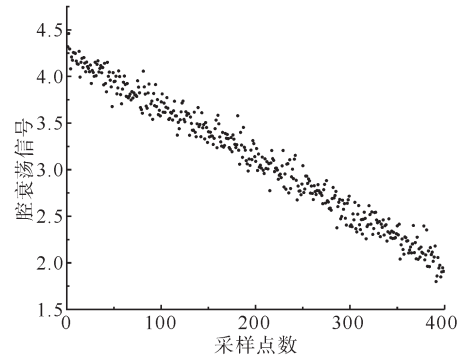
式中: Δy 为前后电压信号值的差值; x 为采样点序号; Δx 为前后采样点数之差, 这里取 1, 同时对上式取对数, 则变为:

$$\ln \Delta y = -bx + \ln a + \ln(1 - e^{-b}) \quad (7)$$

由式(7), 若该模型正确, 处理后取对数的数据应呈线性。图 2(a) 是采集到的原始衰荡信号, 图 2(b) 是过去噪线性处理后的衰荡信号, 可以看出该图线性化特征明显, 符合上述公式的定量描述, 验证了该模型的正确性。



(a) 腔衰荡曲线



(b) 线性化后的腔衰荡信号

图 2 衰荡信号示意图

Fig. 2 Schematic diagram of ring-down signal

1.3 衰荡时间计算

为得到腔内待测气体浓度, 需准确求得衰荡时间。为进一步获得衰荡时间与衰荡曲线的关系, 需依据衰荡曲线模型进行具体推导, 图 3 为衰荡曲线的模型示意图。

假设某一时刻的点坐标为 (x_1, y_1) , 根据衰荡时间 τ 的定义, 透射光强衰减至入射光强的 $1/e$ 处得到的点坐标为 (x_2, y_2) , 由此可得:

$$y_2 = \frac{1}{e} y_1 \quad (8)$$

又由于两点均在衰荡曲线上, 则有:

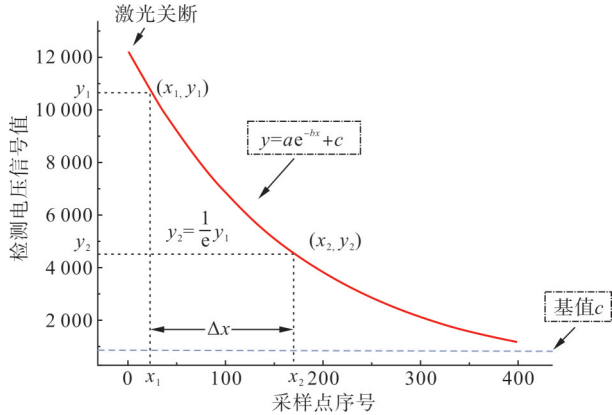


图3 衰荡曲线模型

Fig. 3 Decay curve model

$$\begin{cases} y_1 = ae^{-bx_1} + c \\ y_2 = ae^{-bx_2} + c \end{cases} \quad (9)$$

联立上面两式可得：

$$bx_1 - 1 = bx_2 \quad (10)$$

由此可得两点横坐标之间的关系：

$$\Delta x = x_2 - x_1 = \frac{1}{b} \quad (11)$$

本实验平台选用FPGA模块对探测器的信号进行采集与预处理，由于在激光器关断的同时进行信号采集，只需将两数据采样序号差 Δx 与采样时间间隔 Δt 相乘即可得出衰荡时间 τ 的值。这里设置采样频率为2 MHz，则有：

$$\tau = \Delta x \cdot \Delta t = \frac{0.5}{b} \quad (12)$$

式中 τ 为衰荡时间， μs 。由式(12)可知，对衰荡时间的准确求解可以转化为对负指数参数的求解。因此，为采样数据选择适合的非线性拟合方法来实现参数的求解显得十分关键。

2 非线性拟合实现

2.1 L-M算法

一般地，对于这种负指数模型常采用非线性最小二乘法进行拟合。L-M(Levenberg-Marquardt)算法结合了高斯-牛顿法和梯度下降法，具有迭代速度快、对初值容忍范围大、不易陷入局部最优解等优点，被广泛应用于最小二乘估计、非线性回归和神经网络训练。该算法实际上属于最优化算法的一种，通过不断迭代步长和迭代方向来寻找最小的拟合误差。利用L-M算法进行衰荡时间的求解流程图如图4。

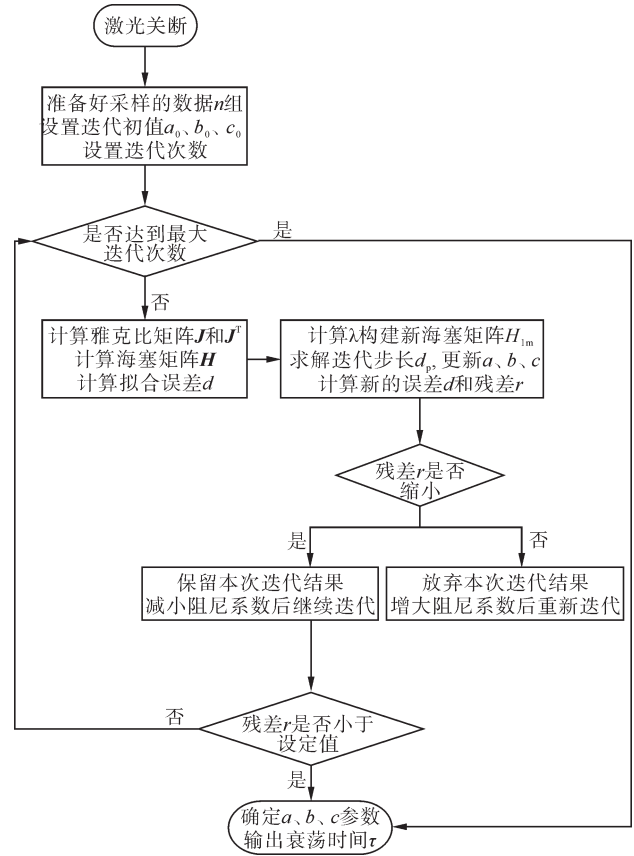


图4 L-M算法拟合衰荡时间流程图

Fig. 4 Flow chart of L-M algorithm for fitting decay times

采用L-M算法对衰荡曲线进行拟合的步骤如下。

1) 设置1.2节拟合模型表达式中的参数初值为 a_0 、 b_0 、 c_0 、最大迭代次数以及精度。通过采样的 n

组样本数据 $(x, y) = \begin{bmatrix} x_1 & y_1 \\ x_2 & y_2 \\ \vdots & \vdots \\ x_i & y_i \\ \vdots & \vdots \\ x_n & y_n \end{bmatrix}$ 来求解式(13)的目标

方程。其中 x_i 为第 i 个实际采样点序号， $i=1, 2, \dots, n$ ； y 为该采样点下的电压信号值。 $f(x_i, a, b, c)$ 为将4个参数代入后的拟合结果，为 $1 \times n$ 阶的行列式。根据式(14)可对误差 d 与残差 r 进行求解。其中 $d_{1 \times n}$ 、 $u_{1 \times n}$ 、 $r_{1 \times n}$ 分别表示 $1 \times n$ 阶误差矩阵、实际电压信号矩阵、残差矩阵。

$$f(x, a, b, c) = ae^{-bx} + c \quad (13)$$

$$\begin{cases} d_{1 \times n} = u_{1 \times n} - f(x, a, b, c)_{1 \times n} \\ e_{1 \times n} = d_{1 \times n} \cdot d_{1 \times n} \end{cases} \quad (14)$$

2) 计算该参数值下的雅克比矩阵 $\mathbf{J}$ 与海塞矩阵 $\mathbf{H}$, 其中 $\mathbf{J}_{n \times 3}$ 、 $\mathbf{H}_{3 \times 3}$ 分别表示 $n \times 3$ 阶雅克比矩阵和 3×3 阶海塞矩阵。通过引入阻尼系数 λ 构造新的矩阵使迭代始终沿梯度下降方向进行。其中 $\nabla f(a, b, c)$ 表示对式(13)进行梯度求解。同时为了提高迭代速度与精度, 阻尼系数的初值选取海塞矩阵中绝对值 $\mathbf{H}_{\text{abs}}$ 的最大值, 如式 17 所示。

$$\mathbf{J}_{n \times 3} = \nabla f(a, b, c) = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial a} & \frac{\partial f_1}{\partial b} & \frac{\partial f_1}{\partial c} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial a} & \frac{\partial f_n}{\partial b} & \frac{\partial f_n}{\partial c} \end{pmatrix} \quad (15)$$

$$\mathbf{H}_{3 \times 3} = \mathbf{J}^T \cdot \mathbf{J} = \nabla(\nabla f(a, b, c)) \quad (16)$$

$$\lambda = (\mathbf{H}_{\text{abs}})_{\max} \quad (17)$$

3) 考虑到由雅克比矩阵近似的海塞矩阵不一定可逆, 因此引入单位矩阵 $\mathbf{I}$ 。在原有基础上利用单位矩阵与阻尼因子的乘积构造出新的矩阵 $\mathbf{H}_{\text{lm}}$ 。利用式(19)进行步长 d_p 的计算, $(\mathbf{H}_{\text{lm}})^{-1}$ 为对新矩阵进行求逆运算, $\mathbf{g}$ 为梯度负方向, 在迭代初值的基础上更新 a 、 b 、 c 的参数值。

$$\mathbf{H}_{\text{lm}} = \mathbf{H} + \lambda \mathbf{I} \quad (18)$$

$$d_p = (\mathbf{H}_{\text{lm}})^{-1} \times \mathbf{g} = (\mathbf{H}_{\text{lm}})^{-1} \times \mathbf{J}^T \times \mathbf{d} \quad (19)$$

4) 将拟合结果与实际采样值进行比较, 根据残差平方和确定的步长值是否满足梯度下降条件, 以证明该步长的可靠性。

5) 当残差平方和 $\mathbf{r}$ 变大则此步长不受信任, 应增大阻尼系数以重新迭代计算新的近似值。当 $\mathbf{r}$ 减小时, 则可以信任此步长, 需要减小阻尼系数, 继续进行迭代。

6) 当达到终止条件时, LM 算法完成拟合, 同时根据参数 a 、 b 、 c 的值输出衰荡时间 τ 。

2.2 仿真对比

以采样模块某次的采样数据为例, 在 ARM 上采用 LM 算法进行在线仿真分析。本次采样数据 400 组, 采样频率为 2 MHz, 经过仿真可知, 该组数据在 4 次迭代后已经达到收敛, 拟合出的结果为:

$$y = 12\,824.324\,14 e^{-0.005\,679x} - 399.065\,741 \quad (20)$$

由上式计算出的衰荡时间为 88.047 082 μs , 具体拟合的情况如图 5 所示。

由图 5 可知, 靠前部分的样本拟合残差相比后半部分较大, 分析原因可知, 前面激光器刚刚关

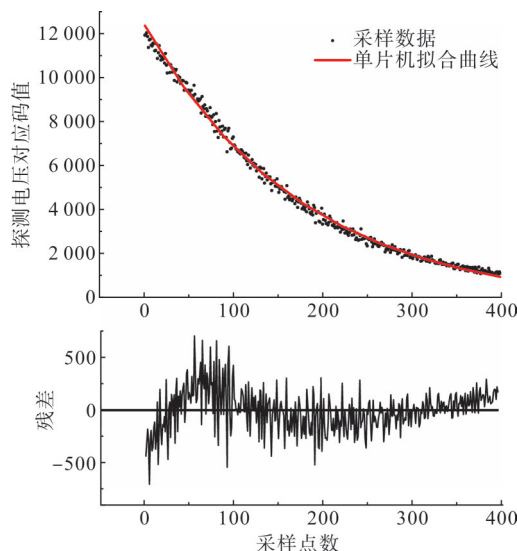


图 5 采样数据拟合

Fig. 5 Sampling data fitting

断, 可能存在外界背景光噪声, 探测器的放大电路也存在高频噪声, 电压值较大采样并不稳定, 而后半部分的拟合由于噪声的减小采样数据趋于稳定, 残差也逐渐减小。

其中, 程序运行时间约为 3.498 56 s, 单片机使用资源情况如表 1。由于数据量大, 占用 ROM 内存空间也相应增大。表 2 表明 FLASH 和 ROM 分别占用 12.7 kB 和 53.69 kB, 远远小于其本身空间的大小, 说明该算法具有在线拟合可行性。

表 1 数据变量空间分配

Tab. 1 Spatial allocation of data variables

参数	R0	RW	ROM
分配情况/KB	8.84	53.69	12.71

表 2 ARM 资源占用情况

Tab. 2 ARM resource occupancy

参数	资源总量	使用资源	使用率/%
FLASH	1 MB	12.7 KB	1.24
RAM	192 KB	63.69 KB	33.17

通过 Origin 和 MATLAB 等离线软件对同样的数据样本进行拟合运算, 拟合结果如图 6 所示。

可以看出对于单片机拟合得出的指数参数 a 、 b 、 c 和另外两个离线平台处理后的数据几乎一致, 即 LM 算法的正确性得到了验证。

这里选用 R^2 (决定系数) 作为拟合的评价指标来衡量该负指数函数模型的准确程度。 R^2 数值范围为

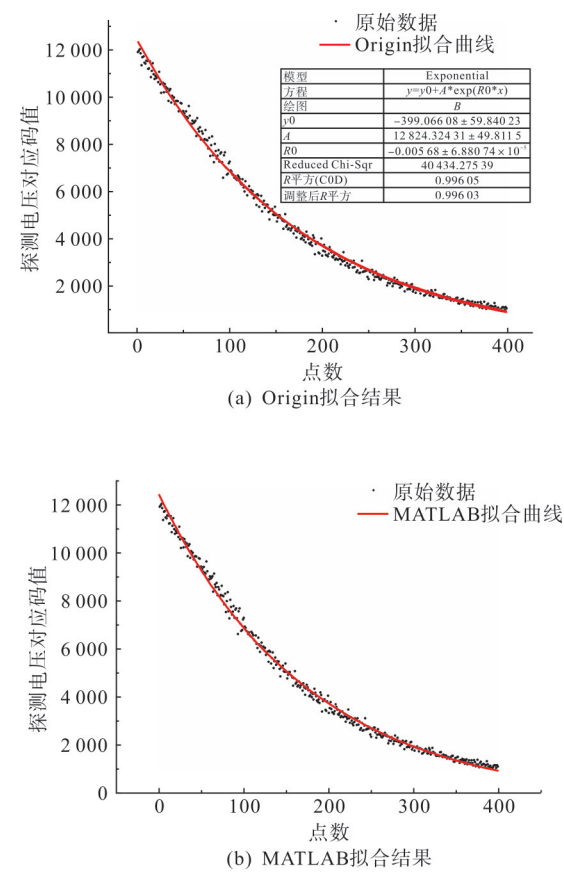


图6 Origin/MATLAB拟合结果
Fig. 6 Origin/MATLAB fitting results

0~1, 其中数值越大则代表预测能力越强, 模型越贴近实际。将上述3种平台基于LM算法的拟合效果对比情况如表3所示。

表3 3种平台拟合效果对比			
Tab. 3 Comparison of fitting results of three platforms			
实现方式	ARM	MATLAB	Origin
拟合效果(R^2)	0.996 061	0.996 061	0.996 050

由表3可知, 在ARM上实现的基于LM算法的拟合效果和另外两个平台上的 R^2 十分接近, 精度较高且能够利用采集的数据进行在线拟合处理。和电脑端的离线软件相比, 单片机具有成本低、体积小、便于集成的特点, 更有利于非实验室环境中小型样机的研发与实验, 将程序烧录进单片机中稳定运行, 同时减少人工维护成本。

3 实验与分析

实验室搭建的CRDS气体检测系统实物如图7所示, 以下实验均在该实验平台上进行。平台主要

分为3个部分: 光路、气路与电路。平台选用发出激光波长为1 578.1 nm的NLK1556STB型分布式反馈激光器(distributed feedback, DFB)激光器作为光源, 以低膨胀系数的石英玻璃作为腔体, 形成反射率达99.99%的高稳定度无源光腔。实验室自主研发了一种能够实现温度、电流控制的激光控制器, 通过注入电流对DFB激光器的波长进行调制与扫描。激光通过光隔离器、声光调制器(acoustic optic modulator, AOM)、光准直器, 并最终进入到谐振腔。特定波长的光满足模式匹配后在谐振腔内积累功率。探测器将发出的光转化为电压信号, 通过阈值比较器来产生AOM驱动信号来关闭激光器, 最终形成衰荡事件。

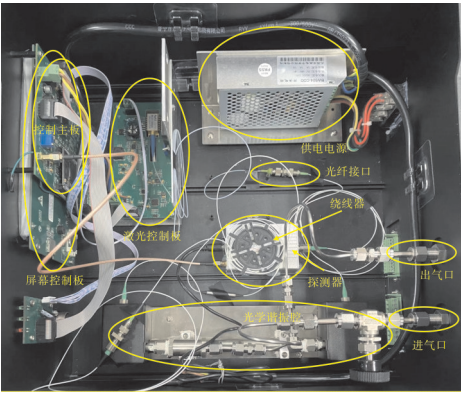


图7 实验平台实物图
Fig. 7 Physical picture of the experimental platform

为进一步探究气体浓度对拟合精确度的影响, 对低浓度梯度下的 H_2S 衰荡时间进行研究。在 SF_6/N_2 混合气体背景下通过CRDS标准平台使用配气仪配置的不同浓度的 H_2S 气体进行实验。设置0、 2×10^{-6} 、 4×10^{-6} 、 6×10^{-6} 以及 8×10^{-6} 的 H_2S 浓度梯度下检测混合气体的衰荡时间。分别采集10组数据利用单片机在线拟合和离线软件上拟合的衰荡时间取平均值后再进行数据的比对, 具体如表4和图8所示。

表4 不同拟合方式对比			
Tab. 4 Comparison of different fitting methods			
浓度	ARM(在线)/ μs	Origin(离线)/ μs	正确率/%
0	133.768 5	133.709 6	99.956 0
2×10^{-6}	115.790 8	115.820 8	99.974 1
4×10^{-6}	103.566 4	103.549 7	99.983 8
6×10^{-6}	94.115 5	94.1193	99.996 0
8×10^{-6}	90.384 4	90.3782	99.993 2

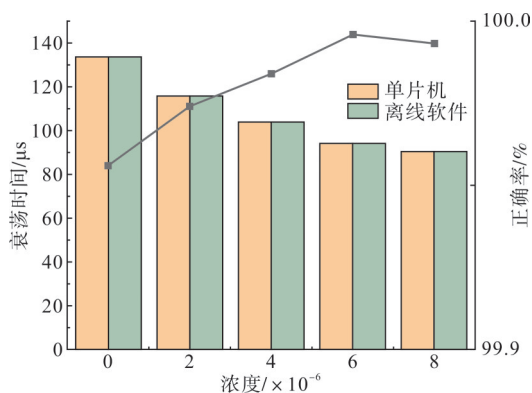


图8 各个浓度梯度下实验对比图

Fig. 8 Experimental comparison diagrams under different concentration gradients

由实验结果可以看出腔衰荡时间随浓度增加而减小,这是由于气体浓度增加后对透射光强的吸收也在增加,透射光的衰减变大,使得衰荡时间变短。该曲线趋势与理论上一致,较好地验证了拟合程序的可行性。

对两实验平台数据出现差异的原因进行分析可知:STM32采用的是32位单精度浮点数来进行计算的,而离线软件则采用的是64位双精度浮点数来进行拟合,单片机的非线性拟合只能做到尽可能精确。在算法实现过程中,选取的阻尼因子较大,可能存在过拟合和陷入局部收敛的情况。另外,由于单片机的硬件结构,变量的初值是无限接近于0的数而无法达到0,因此最终拟合结果不可避免会存在偏差。

由于离线软件具有精度高与速度快的特点,这里将离线软件Origin的拟合结果作为标准样本。针对拟合出的衰荡时间计算正确率,发现在低浓度的正确率要比稍高浓度处的正确率高。这是由于当H₂S气体含量较少时H₂S对于光强的吸收能力较弱,衰减并不明显,单片机的精度有时难以检测到,因此正确率会偏低。而在 6×10^{-6} 、 8×10^{-6} 浓度梯度处气体含量与吸光能力都有所提升,此时正确性会升高可以达到99.99%。考虑到标气配置的不确定性以及配气过程中非理想因素的影响,实际气体浓度和配置气体浓度略有偏差,同时由于稍高浓度的气体衰减增大,衰荡时间变短,导致正确率上升过程中稍有偏差,但整体呈上升趋势。

由第1节式(4)理论推导可知,浓度与衰荡时间倒数之间存在一定的线性关系。而该线性关系中

的具体参数在理论上难以计算,则需要通过实验进行标定,以获取更加准确的参数。实验设置7个浓度梯度分别为 9×10^{-6} 、 6×10^{-6} 、 5×10^{-6} 、 4×10^{-6} 、 3×10^{-6} 、 2×10^{-6} 、 1×10^{-6} 、0,利用LM算法对衰荡时间进行在线求解,将衰荡时间取倒数后与配气仪上显示的气体浓度进行线性拟合,如图9所示。

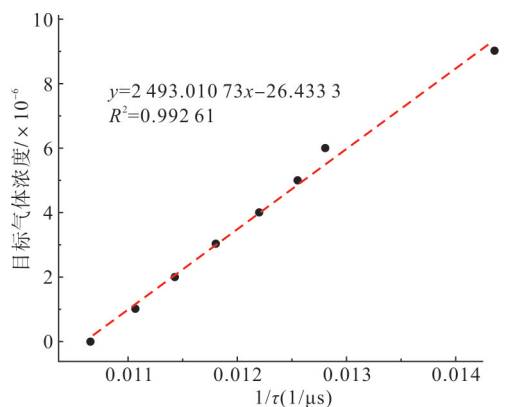


图9 浓度-衰荡时间倒数线性度分析

Fig. 9 linearity analysis of inversed ring-down time versus concentration

由图9可知,气体浓度与衰荡时间倒数线性拟合的直线回归系数 R^2 达到0.9926,证明在测量范围内测量系统对于浓度变化符合理论模型,具有准确性与可靠性。在后续实验中只需将计算出的衰荡时间取倒数后代入直线方程中求得目标气体浓度。

为了探究利用LM算法求解出的衰荡时间计算浓度是否准确,本文又对 9×10^{-6} 、 6×10^{-6} 、 4×10^{-6} 、 2×10^{-6} 、0这5个浓度梯度下的H₂S气体进行实际浓度测量。每个浓度下测量100组数据,测量结果如图10所示。

由图10可知利用基于LM算法的浓度测量系统对H₂S气体进行检测,H₂S气体浓度最大误差不超过 0.5×10^{-6} ,且H₂S气体测量的真实值与测量值之间的相关系数达到0.9925,可知在低浓度范围内测量系统对气体浓度变化的响应具有较好的线性度。图10表明在较低浓度处的测量误差较小而较高浓度处的误差增大,针对误差原因进行分析,认为可能是在较高浓度下由于透射光衰减过快使衰荡时间减小,而统一采用2 MS/s的采样率衰荡时间内的采样点数量减少,导致拟合精度变低,残差增大。在不同浓度下进一步将LM算法与最小二乘法的拟合后的浓度检测值进行对比,残差对比图如图

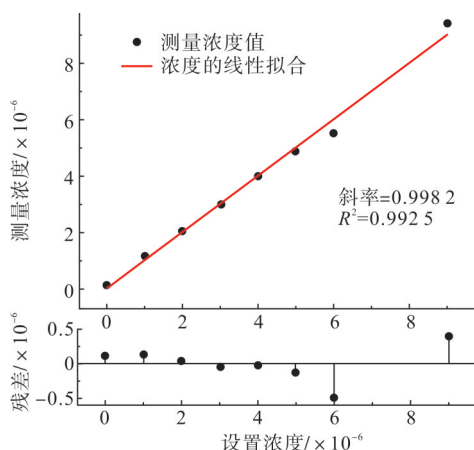


图 10 设置浓度与测量浓度之间的相关性及其测量误差

Fig. 10 Correlation and measurement errors between set and measured concentrations

11 所示。

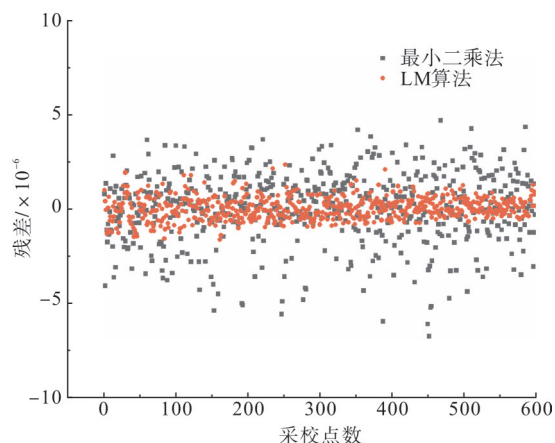


图 11 不同算法残差对比

Fig. 11 Comparison of residuals of different algorithms

将两种方法对比发现, LM 算法的浓度测量结果比最小二乘法的结果更具稳定性与可靠性, 均方根值更小, 可达 0.591。由此可得基于 LM 算法的浓度测量系统在浓度变化时具有良好的灵敏度, 在低浓度范围内能够取得良好的浓度测量效果, 证明了该系统能够实现 H_2S 的高精度检测。

4 结论

本文基于 LM 算法搭建了衰荡曲线模型, 通过 STM32F407 单片机进行非线性拟合, 实现了衰荡腔内衰荡时间的精确计算。通过与 MATLAB 与 Origin 等离线软件的仿真对比, 表明单片机的拟合结果与软件的求解结果高度一致, 浓度测量达到 10^{-6} 级别。在搭建的 CRDS 实验平台上验证了不同

浓度与衰荡时间之间的变化规律, 并对实验值与理论值之间的差异进行了对比分析。通过实验对浓度进行了参数标定, 进一步对测量浓度的准确性进行了定量分析, 气体真实值与实际值之间的相关性系数可达到 0.992 5。证明了基于 LM 算法的浓度测量系统对低浓度变化范围的 H_2S 气体的响应有良好的线性度, 系统测量浓度的最大误差小于 0.5×10^{-6} , 与最小二乘法对比, 残差更小更稳定。因此, 通过单片机实现的拟合为电气设备绝缘气体特征分量 H_2S 的浓度检测提供了精确可靠的算法支持。

参考文献

- [1] 张晓星, 姚尧, 唐炬, 等. SF_6 放电分解气体组分分析的现状和发展[J]. 高电压技术, 2008, 34(4): 664 - 669.
ZHANG Xiaoxing, YAO Yao, TANG Ju, et al. Status and development of SF_6 discharge decomposition gas component analysis [J]. High Voltage Engineering, 2008, 34 (4) : 664 - 669.
- [2] 和彦森, 黄印, 颜湘莲, 等. SF_6 混合气体和环保替代气体设备标准化研究[J]. 中国电力, 2024, 57(3): 95 - 102.
HE Yanmiao, HUANG Yin, YAN Xianglian, et al. Research on standardization of SF_6 mixed gas and environmentally friendly alternative gas equipment [J]. Electric Power, 2024, 57 (3): 95 - 102.
- [3] 李璐, 张泽端, 毕贵红, 等. “双碳”目标下基于系统动力学的发电行业碳减排政策研究[J]. 电力系统保护与控制, 2024, 52(12): 69 - 81.
LI Lu, ZHANG Zerui, BI Guihong, et al. Carbon emission reduction policy in the power generation sector based on system dynamics with “dual carbon” targets [J]. Power System Protection and Control, 2024, 52(12): 69 - 81.
- [4] 杨拯, 温才权, 刘炜, 等. 500 kV GIS 变电站隔离开关操作对二次电缆的影响[J]. 南方电网技术, 2022, 16(6): 147 - 155.
YANG Zheng, WEN Caiquan, LIU Wei, et al. Effects of disconnecting switch operation on secondary cables in 500 kV GIS substations [J]. Southern Power System Technology, 2022, 16(6): 147 - 155.
- [5] 朱宁, 吴司颖, 曾福平, 等. 基于 SF_6 分解特性的局部放电故障程度评估[J]. 中国电机工程学报, 2019, 39(3): 933 - 942, 972.
ZHU Ning, WU Siying, ZENG Fuping, et al. Partial discharge fault level assessment based on SF_6 decomposition characteristics [J]. Proceedings of the CSEE, 2019, 39(3): 933 - 942, 972.
- [6] 吕玮, 刘云飞, 周启文, 等. 多断口快速开关型高压故障限流器[J]. 电力系统自动化, 2019, 43(23): 234 - 239.
LÜ Wei, LIU Yunfei, ZHOU Qiwen, et al. Multi-break fast switching type high voltage fault current limiter [J]. Power Systems Automation, 2019, 43(23): 234 - 239.
- [7] 侯帅, 王毅松, 朱闻博, 等. 高压海底电缆监测技术与应用综述[J]. 南方电网技术, 2023, 17(5): 49 - 58.
HOU Shuai, WANG Yisong, ZHU Bowen, et al. Review of high voltage submarine cable monitoring technology and applications [J]. Southern Power System Technology, 2023, 17

- (5): 49 – 58.
- [8] SHI Zhaoyin, ZHANG Yu, ZENG Wen, et al. A DFT study on adsorption of SF₆ decomposition gases (H₂S, SO₂, SO₂F₂ and SOF₂) on Sc-MoTe₂ monolayer [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2023, 360(1): 114548.
- [9] 张施令, 姚强. 联合 NDIR 技术与灰色系统 OBG(1, N) 模型的高压组合电器 SF₆ 分解产物时间序列测量与预测 [J]. *电网技术*, 2020, 44(7): 2770 – 2777.
ZHANG Shiling, YAO Qiang. Time series measurement and prediction of SF₆ decomposition products of high-voltage combined electrical appliances by combined NDIR technique and grey system OBG(1, N) model [J]. *Power Systems Automation*, 2020, 44(7): 2770 – 2777.
- [10] 孙墨杰, 张行, 闫静茹, 等. 分级结构 WO₃ 的制备及对 SF₆ 分解产物 H₂S 的检测 [J]. *微纳电子技术*, 2020, 57(12): 1017 – 1022.
SUN Mojie, ZHANG Xing, YAN Jingru, et al. Preparation of hierarchical structure WO₃ and detection of SF₆ decomposition product H₂S [J]. *Micro-Nano Electronics*, 2020, 57(12): 1017 – 1022.
- [11] 张潮海, 邹可园, 张晓星. 高压电气设备绝缘气体分解产物光学检测技术研究综述 [J]. *高电压技术*, 2023, 49(7): 2806 – 2815.
ZHANG Chaohai, ZOU Keyuan, ZHANG Xiaoxing, et al. Review of optical detection techniques for insulation gas decomposition products in high voltage electrical equipment [J]. *High Voltage Engineering*, 2023, 49(7): 2806 – 2815.
- [12] 王佳琳, 周雄, 彭彦军, 等. SF₆ 断路器灭弧室内短路电流开断过程仿真研究 [J]. *广东电力*, 2022, 35(11): 72 – 80.
WANG Jialin, ZHOU Xiong, PENG Yanjun, et al. Simulation study on interruption process of short-circuit current in SF₆ circuit breaker chamber [J]. *Guangdong Electric Power*, 2022, 35(11): 72 – 80.
- [13] 杨玉新, 刘海波, 宋天斌, 等. 基于光腔衰荡光谱法检测 SF₆/N₂ 混合电气设备中特征组分 H₂S 技术 [J]. *工业安全与环保*, 2019, 45(6): 40 – 44.
YANG Yuxin, LIU Haibo, SONG Tianfu, et al. Detection of characteristic component H₂S in mixed SF₆/N₂ electrical equipment based on cavity ring-down spectroscopy [J]. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2019, 45(6): 40 – 44.
- [14] 国家能源局. 六氟化硫电气设备气体监测导则: DL/T 595—2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [15] 熊枫, 彭志敏, 王振, 等. CO₂/CO 干扰下基于腔衰荡吸收光谱的痕量 H₂S 浓度测量 [J]. *物理学报*, 2023, 72(4): 41 – 49.
XIONG Feng, PENG Zhimin, WANG Zhen, et al. Measurement of trace H₂S concentration based on cavity decay absorption spectroscopy under CO₂/CO interference [J]. *Physical Journal*, 2023, 72(4): 41 – 49.
- [16] 陈兵, 周泽义, 康鹏, 等. 光腔衰荡光谱方法探测痕量一氧化碳气体 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(4): 971 – 974.
CHEN Bing, ZHOU Zeyi, KANG Peng, et al. Detection of trace carbon monoxide gases by cavity ring-down spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectrum Analysis*, 2015, 35(4): 971 – 974.
- [17] 王振, 杜艳君, 丁艳军, 等. 基于 CRDS 和 WM-DAS 的宽量程免标定 H₂S 体积分数的测量 [J]. *物理学报*, 2022, 71(18): 123 – 130.
WANG Zhen, DU Yanjun, DING Yanjun, et al. Wide-range calibration-free H₂S volume fraction measurement based on CRDS and WM-DAS [J]. *Physical Journal*, 2022, 71(18): 123 – 130.
- [18] 张潮海, 史会轩, 覃兆宇, 等. 基于 CRDS 的 SF₆ 电气设备分解产物检测技术 [J]. *南方电网技术*, 2016, 10(5): 68 – 74.
ZHANG Haohai, SHI Huixuan, QIN Zhaoyu, et al. CRDS-based detection technology for decomposition products of SF₆ electrical equipment [J]. *Southern Power System Technology*, 2016, 10(5): 68 – 74.
- [19] LÜ Haonan, JIANG Anhao, ZHANG Xinran, et al. Nonlinear fitting of ring-down time for the Fabry-Perot cavity in FPGA devices [C]// *IEEE International Conference on Power Energy Systems and Applications (ICoPESA)*, February 24 – 26, 2023, Nanjing, China. New York: IEEE, 2023: 901 – 906.
- [20] 高秋英, 王丽丽, 王荣忠. 最小二乘法曲线拟合及优化算法研究 [J]. *工业控制计算机*, 2021, 34(11): 100 – 101.
GAO Qiuying, WANG Lili, WANG Rongzhong, et al. Research on least squares curve fitting and optimization algorithm [J]. *Industrial Control Computers*, 2021, 34(11): 100 – 101.
- [21] 付全红, 邢凯, 樊元成, 等. 非线性拟合在物理实验设计和数据处理中的应用 [J]. *大学物理实验*, 2020, 33(3): 104 – 106.
FU Quanhong, XING Kai, FAN Yuancheng, et al. Application of nonlinear fitting to the design of physics experiments and data processing [J]. *University Physics Laboratory*, 2020, 33(3): 104 – 106.
- [22] 邵国栋, 李峥辉, 郭松杰, 等. 基于梯度下降法直接拟合光谱吸收信号的气体浓度测量方法研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(10): 3256 – 3261.
SHAO Guodong, LI Zhenghui, GUO Songjie, et al. Study of gas concentration measurement method based on direct fitting of spectral absorption signal by gradient descent method [J]. *Spectroscopy and Spectrum Analysis*, 2021, 41(10): 3256 – 3261.
- [23] FABIANSKI Bogdan, ZAWIRSKI Krzysztof. Parameter adaptation of simplified switched reluctance motor model using Newton and Gauss-Newton signal fitting methods [J]. *Compel*, 2017, 36(3): 602 – 618.
- [24] 周爱国, 于江洋, 蒲家坤, 等. 基于加权 Levenberg-Marquardt 的多目视觉同名物点定位算法 [J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(24): 351 – 359.
ZHOU Aiguo, YU Jiangyang, PU Jiakun, et al. Point-location algorithm for multi-sighted visual homonymous objects based on weighted Levenberg-Marquardt [J]. *Progress in Laser and Optoelectronics*, 2021, 58(24): 351 – 359.
- [25] 林海森, 邹朝圣, 廖妮兰, 等. 基于 Levenberg Marquardt 的数控机床主轴负载振动的非线性拟合 [J]. *制造技术与机床*, 2022(5): 175 – 179.
LIN Haisen, ZOU Chaosheng, LIAO Nilan, et al. Nonlinear fitting of spindle load vibration in CNC machine tools based on Levenberg Marquardt [J]. *Manufacturing Technology and Machine Tools*, 2022(5): 175 – 179.
- [26] ZHENG Lin, LIANG Chen, TANG Yangxin. Convergence rate of the modified Levenberg-Marquardt method under Hölderian local error bound [J]. *Open Mathematics*, 2022, 20(1): 998 – 1012.
- [27] YAN Zhiqi, ZHONG Shisheng, LIN Lin, et al. Adaptive Levenberg – Marquardt algorithm: a new optimization strategy for Levenberg – Marquardt neural networks [J]. *Mathematics*, 2021, 9(17): 2176 – 2180.