

博士学位論文（本審査用）

分光情報を活用した油入変圧器の 劣化診断に関する研究

Study on Deterioration Diagnosis of Oil-filled Transformer Based on
Spectroscopic Information

2024年1月

三重大学大学院地域イノベーション学研究科博士後期課程

621D001 大島 誠一郎

目次

第1章 序論	5
1.1 油入変圧器保守に関する社会的背景	5
1.1.1 電気設備の保全の現状	5
1.1.2 油入変圧器について	7
1.2 先行研究の整理	11
1.3 目的	16
1.4 参考文献	16
第2章 中赤外分光情報に基づいた絶縁油中フルフラール含有量の推定	21
2.1 緒言	21
2.2 実験試料と方法	22
2.2.1 実験試料	22
2.2.2 中赤外の吸光度スペクトル測定	23
2.2.3 従来分析法（HPLC）によるフルフラール含有量の測定	24
2.2.4 推定モデルの構築	25
2.3 結果と考察	26
2.3.1 油入変圧器中の絶縁油の中赤外吸光度スペクトルの特徴把握	26
2.3.2 説明変数の選定	35
2.3.3 フルフラール含有量の推定	37
2.4 結言	41
2.5 参考文献	42
第3章 紫外・可視分光情報に基づいたフルフラール含有量の推定手法	44
3.1 緒言	44
3.2 実験試料と方法	45
3.2.1 実験試料	45
3.2.2 紫外・可視光の吸光度スペクトル測定	45
3.2.3 データ解析と推定モデル構築	46
3.3 結果と考察	49
3.3.1 経年劣化に伴う絶縁油の外観変化と紫外・可視スペクトルパターン変化	49

3.3.2	隠れマルコフモデルを用いた紫外・可視スペクトルパターンの分類.....	51
3.3.3	紫外・可視スペクトルパターンに基づいた絶縁油中フルフラール含有量の推定.....	54
3.4	結言.....	55
3.5	参考文献.....	56
第4章	近赤外分光情報に基づいたフルフラール含有量の推定手法.....	57
4.1	緒言.....	57
4.2	実験試料と方法.....	58
4.2.1	実験試料.....	58
4.2.2	現場対応型の可搬型近赤外分光測定器の開発.....	58
4.3	結果と考察.....	63
4.3.1	現場対応型の近赤外分光測定器の施策.....	63
4.3.2	近赤外の吸光度スペクトルの測定.....	64
4.3.3	説明変数の選抜.....	66
4.3.4	推定モデル構築.....	68
4.3.5	2次元相関分光法による中赤外と近赤外分光情報の関係把握.....	69
4.3.5	現場対応型診断の確立（フィールドテスト）.....	71
4.4	結言.....	75
4.5	参考文献.....	75
第5章	結論.....	76
付録	81
A1.	基礎的事項.....	81
A1.1	油入変圧器の劣化に伴うフルフラールの生成.....	81
A1.2	既存の分析手法（高速クロマトグラフィー）.....	82
A1.3	分光分析法.....	83
A1.4	自己組織化マップ(SOM).....	86
A1.5	隠れマルコフモデル(HMM).....	86
A2.	変圧器の絶縁油に用いられる新油4銘柄の中赤外吸光度スペクトル.....	89
A3.	スペクトルの二次微分処理における微分点数の検討.....	93

A4.	目的変数選定における相関係数閾値の検討.....	95
A4.1	中赤外分光における相関係数閾値の検討.....	95
A4.2	近赤外分光における相関係数閾値の検討.....	97
A5.	ガスクロマトグラフによる絶縁油中成分の分析結果.....	99
A6.	近赤外分光測定器のスペクトルデータ採取手順.....	103

第1章 序論

1.1 油入変圧器保守に関する社会的背景

1.1.1 電気設備の保全の現状

ビル・工場等で用いられる電気設備は、設置される環境、負荷率等により差は出るものの、時間の経過と共に性能が劣化するのが一般的である⁽¹⁾。電気設備が劣化すると、電気火災・感電・停電といった事故を引き起こす。そのため、電気設備には適切な点検・保守が求められる。電気設備の保全活動には、いくつかのやり方がある⁽²⁾。

- ①事後保全(Breakdown Maintenance : BM)…機器が故障した後に保守を行う。
- ②時間基準型保全(Time Based Maintenance : TBM)…機器の状態に関わらず、一定の時間間隔で保守を行う。
- ③状態基準型保全(Condition Based Maintenance : CBM)…機器の状態を確認し、劣化状態に応じて保守の実施要否を判断する。

かつて保全活動はBMで行われていたが、故障を未然に防止するためにTBMが主流となっている。最近では、電気設備ごとの劣化診断手法が整理されてきた⁽³⁾こと、ICT (Information and Communication Technology) の進歩やセンサ・診断機器の廉価化に伴いCBMが実施できる環境が整いつつある。また、既設の設備に対して単に年数(≒TBM)で更新するのではなく、更新する根拠を示すことや、それに伴い更新の優先順位付けを行い、年度ごとの費用を平準化することを更新の決定権を持つ層から求められるという最近の傾向がある。その根拠として、CBM情報が必要となる。

一方で、電力需要家(電気設備ユーザー)は適切な保守を実施できていると言い難い現状がある。電気関係報告規則第3条(事故報告)第1項に基づき、自家用電気工作物の設置者から経済産業大臣または産業保安監督部長に提出された電気事故報告書の統計(電気保安統計)⁽⁴⁾によると、2021年度の需要設備での波及事故件数は170件報告されている。そのうち、適切な保守を実施できなかった保守不備(劣化未発見や不完全な保守)が原因で起きた事故は106件と、全体の60%以上にのぼる(図1-1)。今後、電気設備が高経年化していくという指摘もあり⁽⁵⁾、事故数の増加が懸念されているのが現状である。

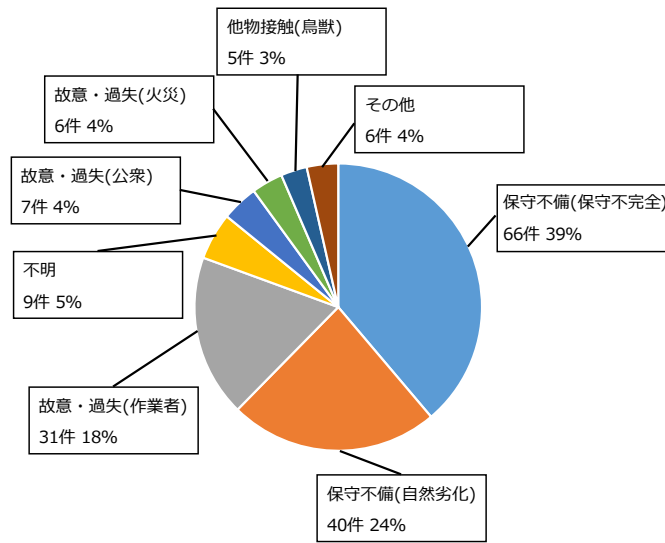


図 1-1 需要設備における波及事故原因⁽⁴⁾

適切な保守が行われていない主な要因の1つとして、人材の不足が挙げられている⁽⁵⁾。単純な人数の不足のほか、技術伝承ができていないことによるスキル不足などが考えられる。製造業へのアンケート調査⁽⁶⁾では、保全部門のうち人員の30%以上はスキル未保有という結果が出ている(図1-2)。図1-2は85名へのアンケート結果をまとめたグラフであり、図タイトルにそのことを($n=85$)と示す。以後、1章内では、アンケートの実施人数を n で示す。また、故障を誘発した原因として人員の原因追研能力や分析能力不足を挙げた回答結果が得られているが、そもそも人員が適切に診断するための情報不足とした回答も多い(図1-3)。

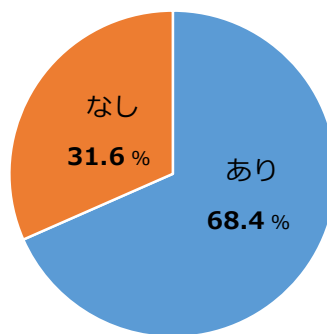


図 1-2 製造業保全部門のスキル保有者比率 ($n=85$)⁽⁶⁾

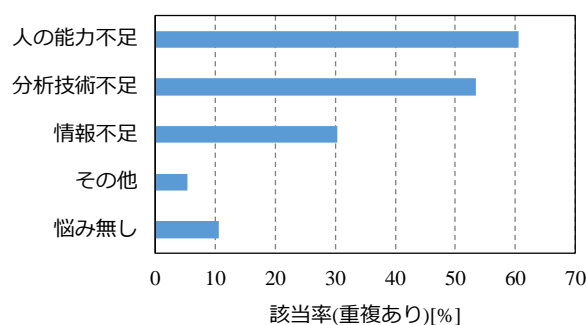


図 1-3 故障原因追及の状況 (n=228) ⁽⁶⁾

そういった課題に対して、電気保安水準の維持向上及び生産性向上を両立させるために、電気保安のスマート化（スマート保安）の推進が強く求められている⁽⁵⁾。具体的には、情報やデータによる科学的根拠とそれに基づく中立・公正な判断、現場における作業の円滑化などによる安全性・効率性の追求、そして現場における自主保安力の強化と生産性の向上といったことが挙げられている⁽⁷⁾。その一例として、アセットマネジメントと称される取り組みが提唱されている⁽⁸⁾⁽⁹⁾。アセットマネジメントは、故障リスク・コストを考慮した最適な保全活動の選定と更新時期を検討することができ、中長期の保全費用を最小化するための取り組みであり、CBM を理想的に実施するためのシステムである。

1.1.2 油入変圧器について

1.1.2.1 油入変圧器の現状と劣化診断に関する課題

電気設備の主要機器のひとつに、変圧器がある。変圧器は、電気を用途に応じた電圧に変換する電気機器である。発電された電気は、変電所、電柱上、需要家内の変圧器により適切な電圧に変換して送配電される。送配電系統の概略図と変圧器の働きを図 1-4 に示す。

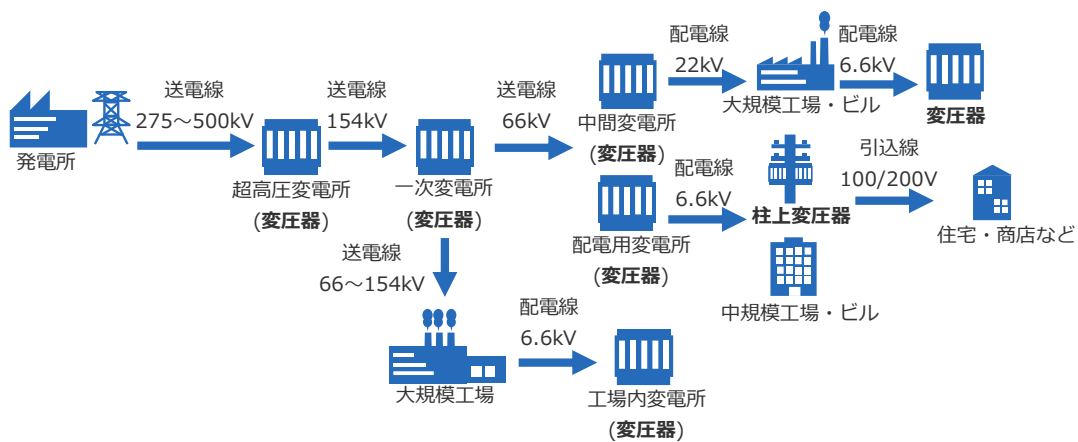


図 1-4 送配電系統概略と変圧器の働き

変圧器の原理としては、鉄心(コア)に巻き数の異なる一次巻線(コイル)と二次コイルを巻きつけた構造となっている。電磁誘導の原理より、鉄心を通る磁束の変化でコイルに起電力を誘起させて電圧・電流を変換する。変圧器内部の鉄心・コイルと電圧・電流変換の模式図を図 1-5 に、電圧・電流の関係を式(1.1)～(1.2)に示す。

V_1 : 一次電圧, V_2 : 二次電圧, I_1 : 一次電流, I_2 : 二次電流, N_1 : 一次側巻き(ターン)数, N_2 : 二次側巻き(ターン)数

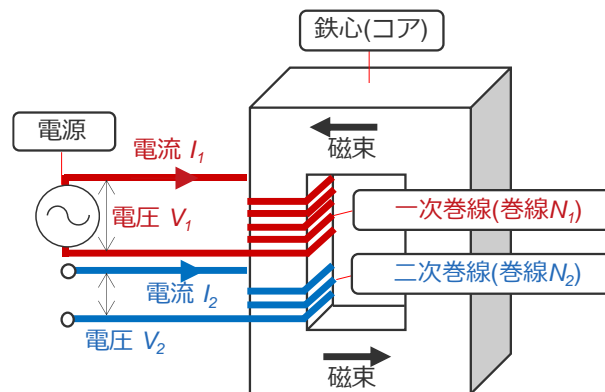


図 1-5 鉄心・コイルおよび電圧・電流変換模式図

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{I_2}{I_1} = \frac{N_1}{N_2} \dots\dots\dots (1.1)$$

$$V_1 \times I_1 = V_2 \times I_2 \dots\dots\dots (1.2)$$

先に述べた通り、変圧器は送配電系統の中で負荷へ電力を供給する役割を担っており、これが故障すると長時間の電力供給の停止や、膨大な修理費を招くなど被害は甚大である。変圧器は他の電気設備と比較して長寿命ではあるものの、経年 20 年以降では事故の発生率が増加する⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾。そのため、事故前に保守を行う TBM あるいは CBM による保全活動が必要になる。同時期に設置された変圧器でも、運転状況や設置環境により劣化の進行形態は異なるので、CBM による保守が推奨されている⁽³⁾。

変圧器の中で最も多く使われているのは、巻線を保護する絶縁紙、絶縁と冷却を目的として充填されている絶縁油が主な絶縁材料として用いられている油入変圧器である。外観と内部写真を図 1-6 に示す。2022 年時点の日本の油入変圧器稼働台数予測数は 350 万台で、そのうち経年 20 年未満のものは 210 万台という報告がある⁽¹¹⁾。今後、高経年機器の増加が予想されることから、CBM が実施できる体制づくりが急務である。

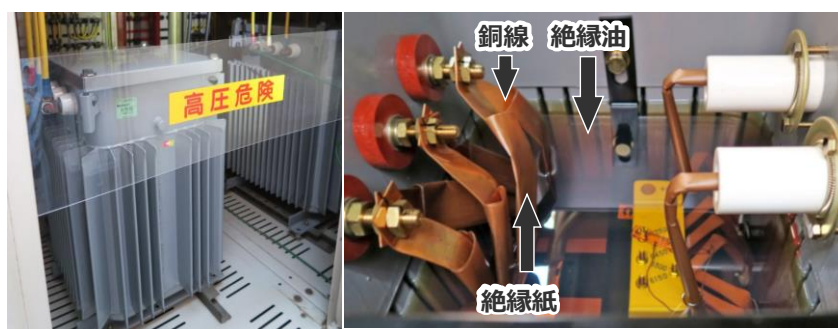


図 1-6 油入変圧器外観（左）上蓋を外した内部構造（右）

一般的に、油入変圧器の劣化診断は、年に 1 回の実施が推奨されている⁽¹²⁾。しかしながら、需要家の多くはその指針より長い間隔で劣化診断を実施しているか、全く行っていないのが現状である⁽⁸⁾。油入変圧器の重要な劣化指標であるフルフラールに関しては、年に 1 回の実施は 5 %程度に留まっている（図 1-7）。また、筆者が行った需要家 62 名へのヒアリングでは、16 名が劣化診断を実施していないという回答だった（図 1-8）。劣化診断に積極的でない理由としては、変圧器が長寿命という認識による劣化診断の軽視、保全人材不足、油入変圧器の劣化診断は手間がかかる点などが挙げられた。しかし、変圧・送電設備における変圧器の役割は重要であり、ビル・工場などのローカルな環境から地方への電力供給といったグローバルな環境まで、様々なレベルで重要なインフラで

ある。変圧器の故障は、地域経済にも甚大なダメージを与える可能性がある。

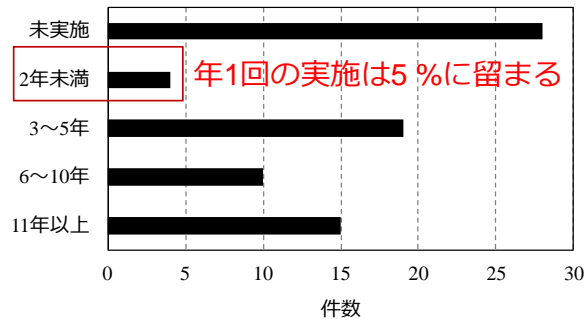
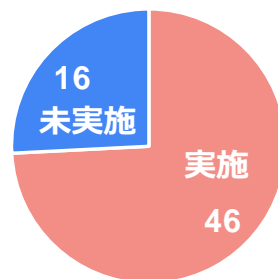


図 1-7 油入変圧器のフルフラー診断実施の現状 (n=76) ⁽⁸⁾



単位：回答者数

図 1-8 油入変圧器への CBM 実施有無の回答 (n=62)

1.1.2.2 油入変圧器の劣化診断について

油入変圧器で実施されている劣化診断は、絶縁油を採取し、分析する手法である⁽¹³⁾。そのうち、絶縁性の指標としては、体積抵抗率、耐電圧、油中水分量、全酸価測定がある。また、劣化に伴う生成物の測定方法としては、油中ガス分析、フルフラー含有量測定がある。従来の診断フローを図 1-9 に示す。図 1-9 をもとに、1.1.2 節で劣化診断に手間がかかるといった理由を説明する。

- ①絶縁油分析による劣化診断は、それぞれ専門的な知識を要するため、専門業者に委託して行うのが一般的である。そのため、業者との調整の手間がかかる。
- ②委託の場合、結果が出るまで数週間かかるため、客先での診断後の速報による情報共有ができない。詳細報告書を作成する際、結果が出るまで時間がかかると絶縁油

の診断結果以外を報告し、後日改めて絶縁油の診断結果を報告することもあり、二度手間になる。さらに、機器が劣化していた場合、対策の初動が遅れてしまう。

③委託の場合、どの測定項目でも業者から 200 ml 程度の採油を求められる。測定項目が多くなると採油量も増加し、新油の補充が必要になる。

以上のような状況にあり、これらの課題が現実的な CBM の実施を難しくしている原因のひとつであると考えられる。

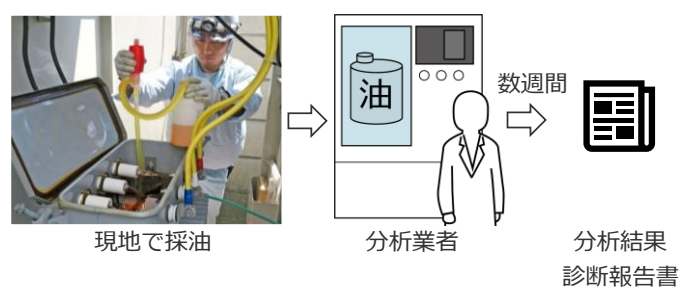


図 1-9 従来の診断フロー

1.2 先行研究の整理

油入変圧器の劣化診断に関する研究は、これまでも多数、報告されている。巻線の異常を診断する手法（周波数応答解析：FRA）⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾、熱加速試験を実施し、絶縁紙の状態と絶縁油中の劣化成分の関係を調査した研究⁽¹⁶⁾など、継続使用可否を判断するための様々なアプローチがなされている。しかし、それらの研究は、検証段階であるものや、既存の診断手法に付加価値をつけるものである。また、診断のための分析は据置型の分析機器を使用する必要があるため、業者に分析を委託した場合に診断を下すのに時間がかかるのは現状と変わらない。このように、分析が煩雑で設備担当者が専門的な知識やスキルを要する劣化診断法は、CBM とその先にあるアセットマネジメントを実施するには適していない。そこで、設備担当者が簡便に実施できる現場対応型の診断機器の開発が望まれる。

迅速・簡便に測定ができる可能性のある分光分析を援用した研究もある。分光分析の原理と使用する光の周波数に応じて得られる情報については付録 A1.3.1 に記載する。先行事例としては、絶縁油・絶縁紙の中赤外の吸光度スペクトルから変圧器の劣化判定を検討した研究⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾、紫外・可視・中赤外の吸光度スペクトルと劣化の際に発生する生成

物を関係づけようとした研究⁽¹⁹⁾，取り出した絶縁紙の色彩・明度を用いて劣化診断を検討した例⁽²⁰⁾⁽²¹⁾などがある。しかしながら，いずれも検証段階であり，分析や判定に専門的な知見を要するなど，現場対応型の装置開発は難しい。また，変圧器に封入された絶縁油中のフルフラール含有量を推定した研究例として，紫外・可視光の吸光度スペクトルを用いた研究例⁽²²⁾がある。しかし，紫外・可視の広範囲のスペクトルデータに対して，目的物質の特徴を把握せずにファジイ推論を用いてフルフラール含有量を推定しており，劣化反応に伴う有機物の分子構造変化に関する情報に基づいた分析方法とは言い難い。

また，油入変圧器の劣化診断について，近年（2020年以降）の研究動向を整理した。その概要と，これらの先行事例が現場対応型診断への適応を考えた際の課題と共に表1-1に示す。

近年の研究動向を調査した結果，劣化の際に生じる特定の物質に着目する従来の判定方法に課題を感じ，油中ガス分析のデータを機械学習等で油中ガスデータを解析することで精度よく故障前の兆候を捉えようとしている研究例⁽²³⁾⁽²⁴⁾がみられた，それ以外には，部分放電センサを用いて変圧器筐体の部分放電信号から異常兆候を診断する手法の研究⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾，FRAの研究⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾，そして周波数に依存する誘電キャパシタンスと誘電正接の測定結果から劣化診断する手法（周波数スペクトル分析：FDS）など，様々な手法が研究されている⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾。これらの事例について，現場対応型計測への適用の観点で考えられる課題を表1-1にまとめた。なお，FDSでは現場対応型の可搬装置（OMICRON製DIRANA）もあるが，誘電キャパシタンスと誘電正接の測定結果から水分量を定量することだけに特化しており，それ単体では変圧器の寿命を評価できないという課題がある。本件に関する全体的なトレンドとしては，ある特定の物質や現象に注目して判断するのではなく，物質や測定値の総体的な変化に対して機械学習などの手法を用いた判断を試みる傾向があると考えられる。つまり，これまでに行われてきた従来分析法（特定の物質，特定の種類のガス成分，計測項目）はあまり重視されなくなっていると思われる。しかし，新規の測定法が現場で受け入れられるためには，従来分析法との整合性（たとえばフルフラール含有量を基準とした劣化診断が行なわれていた場合はそれとの関係性を示すこと）が求められる。物質や測定値の総体的な情報を用いつつ，これまで調べられていた特定の物質や測定項目と関連のある新規分析手法が求められると思われる。

付録A1.1に記載したように，油入変圧器に封入された油中に生成するフルフラールの

反応経路は複数あり、また油の酸化や水の生成などが同時に進行するなど、様々な有機物質の分子構造変化を伴う複雑な反応系である⁽⁴⁰⁾。絶縁油中のフルフラール含有量を油入変圧器劣化診断の指標とした場合、分子の構造変化に基づいて物質の総体的な変化を捉えることのできる分光分析手法は有用だと思われる。しかし、複雑系であるフルフラール生成反応に基づいて油入変圧器の劣化診断を行うためには、分光情報の整理（ノイズとなる分光情報の除去）や適切なデータ解析手法を用いた油中フルフラール含有量の推定手法の確立が必要である。

表 1-1 油入変圧器の劣化診断の近年（2020 年以降）の先行研究

測定対象	手法	研究概要	現場対応の観点でみた課題	文献
絶縁油	油中ガス	<ul style="list-style-type: none"> 油中ガスデータを機械学習で解析し、異常予兆を検出 SVM ベースのデュバル・ペンタゴン法 (DPM) により故障の重大度決定手法を検討 	油中ガス分析は据置型の分析機器を使用する必要があるの で、診断を下すのに時間がかかる	(23) (24)
変圧器筐体	部分放電	<ul style="list-style-type: none"> シミュレーションで過渡接地電圧 (TEV) センサの最適配置箇所を検討 超高周波 (UHF) センサによるブッシングの部分放電異常検出手法を検討 	部分放電測定は大容量変圧器を主なターゲットとしており、500kVA 程度の中容量変圧器にはデータが少なく適用できない	(25) (26)
巻線	周波数応答解析 (FRA)	<ul style="list-style-type: none"> 巻線ターン間短絡、巻線軸方向ずれおよび鉄心欠陥を方形波電圧印加法で検知できることを検証 FRA 曲線と画像の特徴を解析し、巻線故障の特定を検証 	FRA は検証段階であり、明確な判定基準が無い	(27) (28)
絶縁油および絶縁紙	周波数スペクトル分析法 (FDS)	<ul style="list-style-type: none"> FDS とセルロース経年変化モデルを組み合わせた、絶縁紙の経年変化評価と水分予測の改良モデルを検討 不均一な経年変化の影響を含む変圧器絶縁体の FDS を予測するモデルをシミュレーションで検証 	誘電正接またそこから推定される水分量は、変圧器の寿命に直結する劣化指標ではない	(29) (30)
絶縁油	分光 (紫外可視)	<ul style="list-style-type: none"> 加速劣化検体の PL スペクトルの特微量から劣化診断手法を検討 	検証段階であり、分析や判定に専門的な知見を要する	(31)
絶縁油	分光 (可視)	<ul style="list-style-type: none"> レーザ誘起ブレイクダウン分光法 (LIBS) で絶縁油中の金属粒子 (特に銅) を検出して劣化診断 	LIBS は現場対応型の装置開発が困難である	(32)

絶縁油	分光(近赤外)：フルフラール	・フルフラールにおける芳香族 C-H 伸縮振動の倍音を近赤外の 3 つの吸光度ピークで特徴づけた	検証で用いている濃度が実機の濃度に対して高濃度であり、実機の油で検証が必要	(33)
絶縁油	分光(近赤外)：油中ガス	・近赤外分光法を利用したポータブル光学測定装置を用いて、変圧器油中の流動帯電抑制剤の濃度を測定	流動帯電抑制剤の濃度は変圧器寿命に直結しない	(34)
絶縁油	分光(中赤外)：油中ガス	・共振器増強ラマン分光法 (CERS) でガス分析	CERS は現場対応型の装置開発が困難である	(35)
絶縁油	分光(中赤外光)：絶縁破壊電圧	・変圧器油試料の絶縁破壊電圧 (BV) を全反射フーリエ変換赤外 (ATR-FTIR) 分光法と多変量校正法を組み合わせる手法を検討	中赤外分光の装置構成が現場対応困難である	(36)
絶縁油	分光(中赤外光)：誘電正接	・ATR-FTIR 分光スペクトルを多変量解析して電力変圧器オイルサンプルの誘電正接を推定する	中赤外分光の装置構成が現場対応困難であり、誘電正接も寿命に直結しない劣化指標である	(37)
絶縁油	分光(中赤外光)	・吸光度スペクトルをスライムモーダルアルゴリズム (SMA) で分析し、特徴的な波長を選定、故障診断モデルを構築	中赤外分光の装置構成が現場対応困難	(38)
絶縁紙	分光(中赤外光)	・加速劣化検体のラマン分光スペクトルを解析し、絶縁紙の劣化診断を検討した	実機での絶縁紙の採取は困難	(39)

1.3 目的

本論文では、CBM 情報に基づいた電気設備の管理を実現するための第一歩として、簡易かつ現場対応が容易な油入変圧器の絶縁劣化診断法の開発を目的とした。変圧器劣化の診断指標として絶縁油中に生成するフルフラールに着目し、ICT との親和性が高く、数秒から数分の短時間で測定が可能な点などから現場対応型の計測の可能性がある分光分析法を援用した絶縁油劣化診断法の開発を行った。具体的には、以下の項目を実施した。

1. 中赤外分光法（分子官能基の基準振動）に基づいた絶縁油中のフルフラール含有量（0～13 mg-furfural /kg-oil）を推定できる手法を開発し、
2. 紫外・可視分光法（絶縁油劣化に伴い外観変化）に基づいて比較的低い含有量範囲（0～6 mg/kg）におけるフルフラール含有量推定（一次スクリーニング）法の開発を行い、
3. 近赤外分光法（分子官能基の倍音・結合音）に基づいた情報を現場で短時間で取得可能な可搬型計測機とソフトウェアを開発し、CBM 情報取得の可能性を検証した。

1. により有機分子構造の直接的な情報（分子官能基の基準振動）に基づいて絶縁油中のフルフラール含有量推定の可能性を示すことで分光分析手法の有効性を示す。次に 2. で比較的低い含有量の現場対応型簡易装置の開発ができると思われる紫外・可視分光法による手法を提示して目視による判断をデータ化、さらに 3. では、紫外・可視分光で識別可能範囲を超える比較的高濃度のフルフラール含有量を現場で検査する実用的な方法として近赤外分光法を用いた装置開発・ソフトウェア開発を行う。これらにより、急務となっている電気設備の主要機器である油入変圧器の CBM 実施体制の確立が期待できると思われる。

1.4 参考文献

- (1) 滝澤 恒夫, 井筒 康介「経年劣化による電気事故の発生要因について」, 電気設備学会誌, 第 36 巻 5 号, p. 287-290, (2016)
- (2) 宮部 崇「TBM から CBM へ」, 電気設備学会誌, 第 40 巻 7 号, p. 385, (2020)

- (3) 工場電気設備におけるプロアクティブ保全技術調査専門委員会：「工場電気設備保全へのプロアクティブ手法の活用」，電気学会技術報告，No. 1424，(2018)
- (4) 独立行政法人製品評価技術基盤機構（NITE），「電気保安の現状について（令和3年度電気保安統計の概要）」，(2023)
- (5) スマート保安官民協議会「電気保安分野スマート保安アクションプラン」，電力安全全部会，(2021)
- (6) 公益社団法人日本プラントメンテナンス協会「2022年度メンテナンス実態調査報告」，(2023)
- (7) スマート保安官民協議会「スマート保安推進のための基本方針」，(2020)
- (8) 絶縁診断に基づく電力機器のアセットマネジメント調査専門委員会「絶縁診断に基づく電力機器のアセットマネジメント」電気学会技術報告 1243号，(2012)
- (9) 大島 誠一郎，小林 浩「電気設備におけるアセットマネジメント」電気設備学会誌，39巻，12号，pp. 761-764(2019)
- (10) 日本電機工業会「汎用高圧機器の更新推奨時期に関する調査」，報告書(改訂版)，(2023)
- (11) 経済産業省「変圧器の現状について」，第1回 総合資源エネルギー調査会 省エネルギー・新エネルギー分科会 省エネルギー小委員会 変圧器判断基準ワーキンググループ，資料3，(2022)
- (12) JEM-TR155「変圧器の保守・点検指針」，日本電機工業会，(1987)
- (13) 電力設備の材料から見た劣化診断技術調査専門委員会「電力設備の絶縁材料と劣化診断技術」電気学会技術報告第1245号，(2012)
- (14) 宮寄 悟，水谷 嘉伸，田口 彰，村上 純一，辻 直一，高島 雅弘，加藤 理「周波数応答解析(FRA)による変圧器巻線異常判定基準の提案」電気学会論文集B，Vol. 136，No. 7 pp. 645-653 (2016)
- (15) 北川 寛，荻原 慧，松本 聡，小西 義則，加藤 雅道，長谷川 真之，久野 勉「10MVA 変圧器のタンク振動解析」電気学会論文集 B，Vol. 138，No. 2 pp. 158-165 (2017)
- (16) 宮城 克徳，大江 悦男，山形 直樹「耐熱絶縁紙の油中加熱劣化特性と劣化メカニズムの推定」電気学会論文集 B，Vol. 131，No. 1 pp. 101-106 (2011)

- (17) R. Saldivar-Guerrero, E. N. Cabrera Álvarez, U. Leon-Silva, F. A. Lopez-Gonzalez, F. Delgado Arroyo, H. Lara-Covarrubias, and R. Montes-Fernandez : “Quantitative Analysis of Ageing Condition of Insulating Paper Using Infrared Spectroscopy” , Advances in Materials Science and Engineering, Volume2016, Article ID6371540, (2016)
- (18) Muhammad Ali Mehmood, Jian Li, Feipeng Wang, Zhengyong Huang, Jawad Ahmad and M. Shoaib Bhutta : “Analyzing the health condition and chemical degradation in field aged transformer insulation oil using spectroscopic techniques” , 2018 International Conference on Diagnostics in Electrical Engineering(Diagnostika), (2018)
- (19) Shivani Hembrom : “Analysis of aged insulating oil for early detection of incipient fault inside the high voltage equipment” , Department of Electrical Engineering, National Institute of Technology, Rourkela, (2013)
- (20) 吉田 昌展, 加藤 雅道, 小西 義則「油中繊維測定による変圧器劣化診断法の開発 その1」平成25年電気学会電力・エネルギー部門大会, No. 411(2013)
- (21) 吉田 昌展, 加藤 雅道, 小西 義則「油中繊維測定による変圧器劣化診断法の開発 その2」平成25年電気学会電力・エネルギー部門大会, No. 412(2013)
- (22) A. Abu-Siada, Sin P. Lai, Syed M. Islam : “A Novel Fuzzy-Logic Approach for Furan Estimation in Transformer Oil” , IEEE Transactions on Power Delivery, Vol.27, Issue: 2, (2012)
- (23) 服部 俊一, 村田 博士, 宮寄 悟「油中ガス分析による油入変圧器の異常予兆推定に向けた基礎的検討」人工知能学会全国大会論文集, 214-GS-10-01(2022)
- (24) Prasojo, R. A, Gumilang, H, Suwarno Maulidevi, N. U. Soedjarno, B. A. : “A Fuzzy Logic Model for Power Transformer Faults’ Severity Determination Based on Gas Level, Gas Rate, and Dissolved Gas Analysis Interpretation.” Energies, 13, 1009, (2020)
- (25) 森航, 迫田達也, “油入変圧器診断用 TEV センサの最適配置の検討” 宮崎大学工学部紀要 51, p. 79-81, (2022)
- (26) Jun Jiang, Judong Chen, Jiansheng Li, Xiaoping Yang, Yifan Bie, Prem Ranjan,

- Chaohai Zhang, Harald Schwarz : “Partial discharge detection and diagnosis of transformer bushing based on UHF method.” IEEE Sensors Journal, No.15, 16798-16806, (2021)
- (27) 中嶋高, 北尊仁, 小宮昂樹, 腰塚正, 日高邦彦, “方形波電圧を用いた周波数応答解析による変圧器診断手法の検討”, 電気学会論文誌 B (電力・エネルギー部門誌), 143(2), 132-138 (2023)
- (28) Lijun Zhou¹, Junfei Jiang¹, Xiangyu Zhou¹, Zhenyu Wu¹, Tong Lin¹, Dongyang Wang : “Detection of transformer winding faults using FRA and image features.” IET Electric Power Applications 14.6 ,972-980, (2020)
- (29) Jiefeng Liu, Xianhao Fan, Yiyi Zhang, Chaohai Zhang, Zixiao Wang :” Transformer using frequency domain spectroscopy and aging kinetics model” , Cellulose, Volume 27, pages 7175-7189, (2020)
- (30) Jiefeng Liu, Tengyue Sun, Xianhao Fan, Yiyi Zhang, Benhui Lai, :” A Modified Simulation Model for Predicting the FDS of Transformer Oil-Paper Insulation Under Nonuniform Aging” , IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement 70, 1-9, (2021)
- (31) Abdelrahman M. Alshehawy, Diao-Eldin A. Mansour, Mohsen Ghali, Matti Lehtonen, Mohamed M. F. Darwish. :”Photoluminescence spectroscopy measurements for effective condition assessment of transformer insulating oil.” Processes 9.5, 732, (2021)
- (32) Zhe Ye, Zhenghao Zhu, Ning Ma, Xiaohua Wang, Dingxin Liu, Aijun Yang, Huan Yuan, Mingzhe Rong : “Copper particle contamination detection of oil-immersed transformer using laser-induced breakdown spectroscopy.” Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 167, 105820, (2020)
- (33) Thiviyathan, V. A, Ker, P. J, Leong, Y. S, Jamaluddin, M. Z. B, & Mun, L. H : “Detection of 2FAL furanic compound in transformer oil using optical spectroscopy method and verification using morse oscillation theory.” IEEE Access 8, 76773-76779, (2020)

- (34) Leong Y. S, Ker P. J, Hasnul M. H, Khamis M. A, Hannan M. A, Jamaludin M. Z, Looe H. M : "Portable NIR spectroscopy measuring device for transformer oil DBPC inhibitor analysis." *IEEE Transactions on Industry Applications* 57. 3, 2114-2119, (2021)
- (35) Pinyi Wang, Weigen Chen, Jianxin Wang, Jun Tang, Yongli Shi, and Fu Wan : "Multigas analysis by cavity-enhanced Raman spectroscopy for power transformer diagnosis." *Analytical chemistry* 92. 8, 5969-5977, (2020)
- (36) Zandbaaf, Shima, Mohammad Reza Khanmohammadi Khorrami, and Majid Ghahraman Afshar : "Genetic algorithm based artificial neural network and partial least squares regression methods to predict of breakdown voltage for transformer oils samples in power industry using ATR-FTIR spectroscopy." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 273, 120999, (2022)
- (37) Zandbaaf, Shima, Mohammad Reza Khanmohammadi Khorrami, and Majid Ghahraman Afshar : "Prediction of dielectric dissipation factor by ATR-FTIR spectroscopy based on multivariate calibration methods for transformer oil samples in power industry." *Infrared Physics & Technology* 128 , 104528, (2023)
- (38) Feng Hu a, Jian Hu a, Rongying Dai b, Yuqi Guan a, Xianfeng Shen a, Bo Gao a, Kun Wang a, Yu Liu a, Xiaokang Yao : "Selection of characteristic wavelengths using SMA for laser induced fluorescence spectroscopy of power transformer oil." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 288: 122140, (2023)
- (39) Dingkun Yang, Weigen Chen, Fu Wan, Yongkuo Zhou, Jiaxuan Wang : "Identification of the aging stage of transformer oil-paper insulation via Raman spectroscopic characteristics." *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 27. 6, 1770-1777, (2020)
- (40) Emsly AM. "The kinetics and mechanisms of degradation of cellulosic insulation in power transformers. *Polymer Degradation and Stability*", vol. 44, pp. 342-349 (1994)

第 2 章 中赤外分光情報に基づいた絶縁油中フルフラール含有量の推定

2.1 緒言

油入変圧器に封入された絶縁油の劣化度合いを判断するにあたり、絶縁紙が劣化して生成するフルフラールに着目した。このため、分光分析法のなかから、有機物の官能基の構造に関する情報が得られる赤外分光法、中でも有機物の官能基の基準振動に基づいた解析が可能な中赤外分光法を援用することにした。

中赤外分光法に基づいて絶縁油の劣化診断を試した先行研究としては、変圧器より取り出した絶縁紙のフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) で得られる吸光度スペクトルから絶縁紙の平均重合度を推定した研究や、FT-IR で絶縁紙と絶縁油中のフルフラール量の相関関係を確認した研究が報告されている⁽¹⁾⁽²⁾。しかしながら、前者はコイルとともに巻かれた絶縁紙を取り出す破壊検査である。後者はサンプリングした絶縁油を測定することが想定されることから非破壊的に診断（すなわち CBM への適用）が可能であると思われるが、吸光度スペクトルからフルフラール含有量を推定する手法までは研究されておらず、実用化には至っていない。第 1 章で述べたように、油入変圧器に封入された絶縁油は劣化によりそれ自身の分子構造変化のみならず、多くの副産物が生成する状況にあることから、分光分析により微量のフルフラールに由来する情報を特定するのは極めて難しい。分光分析で得られるスペクトル情報には物質の総体的な変化が網羅的に含まれていることから、絶縁油自身の構造変化や多くの副反応を伴う中で微量な特定の物質を検出することが難しいと思われる。そのため、既往の研究においては、目的物質以外の情報を含めて解析を行っている⁽¹⁾⁽²⁾ことから、劣化診断指標となる物質の反応経路の違いや変圧器の稼働状況、さらには初期に封入された油の種類が異なると推定精度が悪くなるなど実用化するうえで問題が多い。実際に、我々が現状稼働している変圧器中の絶縁油の中赤外の吸光度スペクトルパターンを調べた結果、製造されている年代や原料、使用環境で複雑に変化するものの、目視分類による大まかな判別で 4 つのスペクトルパターンに分類できた（付録 A2 参照）。つまり、初期に変圧器に封入された絶縁油はおおよそ 4 種類の油が使われており、目的物質以外の情報を使用して推定モデルを作成した場合、初期に封入、あるいは途中で補充された油の種類が異なるとベースとなるスペクトルのパターンが大きく変わること、情報を精査せずに構築したモデルでは推定できなくなることが考えられる。推定モデルを作成する場合は、目的物質の情報を絞り込む

ことが重要であると考えられる。そこで、本章では、中赤外で得られる吸光度スペクトル情報から、油入変圧器の劣化指標の一つであるフルフラールに関する情報を抽出し、フルフラール含有量を推定する手法を提案することで、分光法を用いて絶縁油中フルフラールの含有量を推定することの有用性を示す。

はじめに、高圧受電設備に設置されている数十台の油入変圧器から絶縁油を採取する（以下、採取油）。並行して、熱加速試験を行い、劣化させた絶縁油を作成する（以下、熱加速油）。さらに、新油にフルフラールを添加した試料（以下、FF 添加油）を作成する。次に、これらの試料絶縁油に対して赤外分光測定を行い、吸光度スペクトルを測定する。これらの試料に対しては、既存の劣化診断手法である高速クロマトグラフィー（High Performance Liquid Chromatography：以下、HPLC…付録 A1.2 参照）によりフルフラール含有量を測定する。そして、上記試料の吸光度スペクトルに対して部分的最小二乗法回帰（以下、PLS 回帰）を適用し、フルフラール含有量を推定する手法を提案する。その際、熱加速油と FF 添加油の中赤外分光情報に基づいてフルフラールに由来すると思われる情報を選定したうえで PLS 回帰を行い推定モデルの構築を行う。

提案手法の有用性は、実際の変圧器から採油した絶縁油を用いて検証することで、分子構造変化の情報に基づいた分光分析手法による油入変圧器に封入した絶縁油の劣化診断（フルフラール含有量推定）の可能性を検証することを目的とした。

2.2 実験試料と方法

2.2.1 実験試料

商業施設の高圧受電設備に設置されている変圧器（電圧 6.6 kV、容量 30～1,500 kVA）76 台から採取した油（以下、採取油）を実験試料とした。しかし、実機中の油は初期に封入された油の違いや使用状況の違いから複雑な変化・組成をしていることから、理想的な劣化反応を模して作成した熱加速油と、新油にフルフラールを添加した FF 添加油を用意した。以下に熱加速油と FF 添加油について説明する。

(1) 熱加速油 ヘッドスペースボトルの中に油入変圧器の内容物を模擬した材料を入れ、定温乾燥機（アズワン：ONW-300S）内に設置して 90℃で加熱することで、人工的に絶縁油を劣化させる熱加速劣化試験を行った。熱加速油を作成するために使用した容器と封入した材料を表 2-1 に示す。また、熱加速劣化試験の様子を図 2-1 に示す。熱加速

劣化試験を行う過程で1週間ごとに1瓶ずつ容器を取り出し、熱加速油とした。試験期間を6週間とし、計6個の熱加速油を作成した。

(2) FF 添加油 新油(JXTG エナジー製, 高圧絶縁油 A)にフルフラーレン(ナカライテスク, 純度 98 %, CAS RN : 98-01-1)を 0.4 , 0.8 , 1.2 , 1.6 , 2.0 %の濃度で混合し, 5 個の FF 添加油を作成した。

表 2-1 熱加速劣化試験に用いた材料 (1 瓶あたりの重量)

材料	分量・サイズ
絶縁油	0.348 kg
絶縁紙	0.036 kg
銅線	0.030 kg
ケイ素鋼板	0.160 m×0.050 m

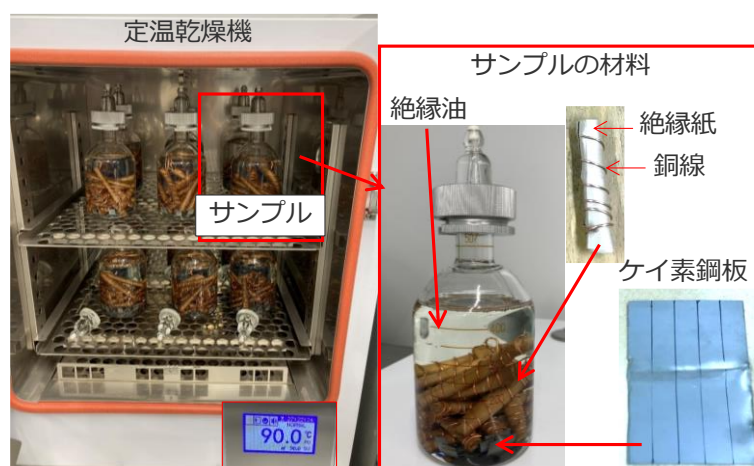


図 2-1 熱加速劣化試験の様子

2.2.2 中赤外の吸光度スペクトル測定

中赤外分光測定には、全反射減衰 (Attenuated Total Reflection : ATR) 法を用いる ATR アクセサリ (ダイヤモンド, 1 回反射) を付属した FT-IR (Bruker Optics : ALPHA) を使用した。ATR 法については、付録 A1.3.2 に記載した。図 2-2 に分光器の外観と絶縁油試料滴下の様子を示す。検体約 100 μL を反射面に滴下し、波数 4,000 \sim 550 cm^{-1} の範囲で約 2 cm^{-1} 毎にスキャン回数 64 回で測定し、1,692 点の吸光度データを得た。

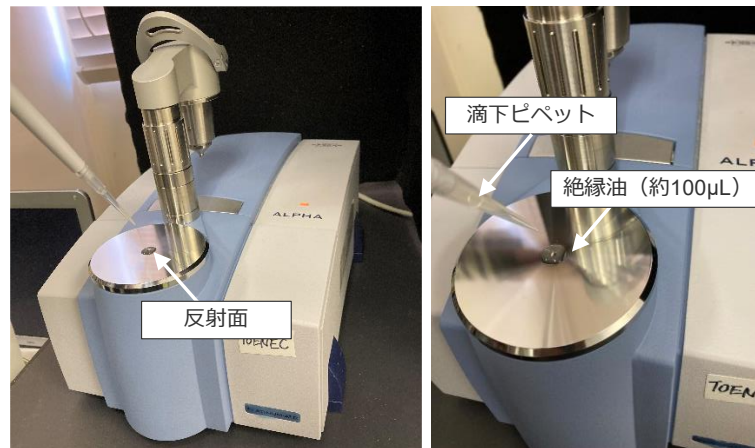
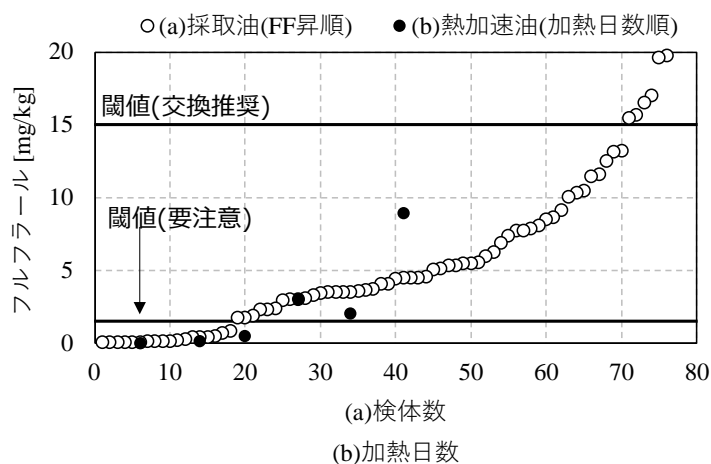


図 2-2 中赤外分光器の外観と絶縁油試料滴下の様子

2.2.3 従来分析法（HPLC）によるフルフラール含有量の測定

各試料のフルフラール含有量は、分析業者に委託して HPLC にて測定した（中部油研株式会社，島津製作所 LC-10A シリーズを使用）。油中フルフラール含有量として，変圧器メンテナンスにおける要注意値は 1.5 mg/kg，交換推奨値は 15 mg/kg とされている⁽³⁾。機器の保守管理においては，要注意値から交換推奨値までの推移を把握し，適切な時期での更新を計画することが望まれる。したがって，推定モデルを構築するうえで，それらのしきい値間のデータが収集できているかは重要である。

採取油 76 検体，および熱加速劣化試験により得られた熱加速油について，フルフラール含有量の分析結果と要注意値 1.5mg/kg，交換推奨値 15 mg/kg の閾値を図 2-3 に示す。図 2-3 における横軸の数値は 0～80 で共通であるが，図 2-3(a)の横軸はサンプル数，図 2-3(b)の横軸は熱加速劣化試験における加熱日数をそれぞれ示す。採取油をフルフラール含有量に基づいてソートした結果，ほとんど劣化していない状態から交換推奨値 15 mg/kg を超えた広い範囲の検体が見られることがわかった(図 2-3(a))。また，熱加速劣化試験においては，交換推奨値 15 mg/kg の 60 %程度の試料が，絶縁油の経年劣化を模した状態で得られていることがわかった (図 2-3(b))。以上より，重要と思われる 1.5～15 mg/kg の範囲の適切な試料が見られており，これらは実験試料として適切であると判断できる。



(a) 採取油中のフルフラール含有量（昇順にソート）

(b) 熱加速油のフルフラール含有量（加熱日数に伴う経時変化）

図 2-3 採取油と熱加速劣化油中のフルフラール含有量分析結果（HPLC 法）

採取油 76 検体のうち、62 個を推定モデル作成のための学習用データ、14 個をテスト用データに分割するホールドアウト法を用いてフルフラール推定精度の検証を行った。熱加速油と FF 添加油は、採取油とともにフルフラール推定モデルを構築するにあたって行う分光情報整理（モデル構築に用いる波数、すなわち説明変数の絞り込み）に用いた。

2.2.4 推定モデルの構築

重回帰分析をする際、説明変数間で相関が高い変数があると、回帰の推定精度が悪くなることがある、多重共線性と呼ばれる問題がある。赤外分光分析は有機物の官能基に関する情報に基づいているため、スペクトルの中に同じ官能基の情報が複数含まれる。また、説明変数が 1,000 以上になり、どこかの変数間の相関関係で推定精度の低下が発生する可能性が高い。

この問題を解決する手法として、PCR 回帰(Principal Component Regression)や、PLS 回帰(Partial Least Squares Regression)が知られている⁽⁴⁾。PCR 回帰は、説明変数同士を組み合わせる新たな変数（潜在変数）を作成し、潜在変数間を直交させることで変数間の相関をなくし、多重共線性の問題を回避できる手法である。一方で、PCR 回帰では、直交する新たな軸を作成する際に目的変数への寄与を考慮しないことから、潜在変

数が目的変数に寄与するとは限らない。今回は、フルフラールという目的変数のデータがあるため、目的変数との相関が強い潜在変数を選択すべきである。

PLS 回帰では、説明変数だけでなく目的変数との相関も考慮して、推定精度が良くなるように潜在変数を作成する手法である。一方で、作成したモデル内だけで推定精度が良くなるような、汎用的でない推定モデルとなるリスクもあるため、どのような説明変数を用いるかは慎重に考える必要がある。今回のモデル構築には、根拠ある説明変数の選定を行ったうえで、推定精度を向上させることを目的として、PLS 回帰を採用した。PLS 回帰の手順を簡潔に述べる。まず、説明変数群 X がより少数の潜在変数 T 、負荷量（ローディング） P 、誤差 E に、式(2.1)のように分解される。

$$X = TP + E \quad \dots\dots\dots(2.1)$$

この T の列ベクトルは互いに無相関かつ目的変数 Y との共分散が最大になるように求められる。今回の場合、波数分解能ごとの1,684個の吸光度データが説明変数群 X となり、ある波数と別の波数との複数の組み合わせからなる潜在変数 T を新たに作成することで、目的変数 Y となるフルフラールの推定を行う際の次元数を削減できる。

次に、潜在変数 T を用いて、目的変数 Y に対する回帰分析を行い、式(2)のように回帰係数 a を推定する。式(2.2)の E_a は誤差項である。

$$Y = Ta + E_a \quad \dots\dots\dots(2.2)$$

2.3 結果と考察

2.3.1 油入変圧器中の絶縁油の中赤外吸光度スペクトルの特徴把握

(1) 絶縁油の中赤外吸光度スペクトルの全体的な特徴

図2-4に、新油、採取油、熱加速油、FF添加油、および試薬として市販されているフルフラールの中赤外吸光度スペクトルを示す。新油は現在稼働中の油入変圧器で主に使用されていると思われる絶縁油メーカー4種類を、採取油は劣化度合いが異なると思われる4検体（フルフラール含有量0.103, 4.07, および19.6 mg-furfural/kg-oil）を、FF添加油は試薬として市販されているフルフラールを高濃度に添加したもの（4,000, 12,000 および20,000 mg/kg）を用いた。図2-4(a), (b)および(c)を比較すると、採取油と熱加速油のスペクトルは全体的に新油（新品の絶縁油）とほとんど同じであることがわかる。絶縁油は炭化水素化合物であり、 $800\sim 700\text{ cm}^{-1}$, $1,500\sim 1,300\text{ cm}^{-1}$ および $3,000$

～2,800 cm⁻¹ 付近に C-H, C-C および C=C の基準振動に由来すると思われる大きなピークが観察される。一方で、有機物質固有の吸収パターンが観察できる指紋領域 1,500～800 cm⁻¹ にはほとんど吸収は観察できなかった。一方で、試葉のフルフラールには指紋領域のみならず油で吸収が観察された波数帯 (1,700～600 cm⁻¹) においても多くの吸収ピークが観察されている (図 2-4)。これらのピークは、FF 添加油のスペクトル上にも観察できたが、これらの添加油は 4,000～20,000 mg/kg という高濃度のフルフラールを含んでいる。かなり劣化が進行したと思われる油入変圧器から採取した絶縁油に含まれているフルフラールは約 20 mg/kg であることを考えると、採取油や熱加速油の中赤外吸収スペクトル上で観察できるフルフラールに関する吸収ピークは極めて小さい、または観察できないと考えられる。

図 2-5 に図 2-4 で示した中赤外の吸光度二次微分値を示す。二次微分処理を行うことで、測定時のベースラインのズレ (バイアスとして加わる上下、および ATR 法に起因する波数に依存したベースの増加) を補正することができ、また、重なったピークが分離できる可能性がある。ただし、吸光度スペクトルで正方向のピークとして観察される吸収は二次微分処理により負方向のピークとして観察される。また、吸光度スペクトルデータは離散値 (不連続) であり、数学的には二次微分できない。そこで、Savitzky-Golay 法⁽⁵⁾により平滑化する点数を検討した結果、9 点の二次微分処理を採用した (詳細は付録 A3 参照)。二次微分処理の結果、吸光度スペクトル、観察されたなだらかで重なったピークは、吸光度二次微分値上ではシャープである程度分離されたピークとなって観察されていることがわかる。また、図 2-5 (a) と (b) においては、新油の銘柄や油の劣化度合いの違いがスペクトルパターンの違い (2,920, 2,870 および 1,460 cm⁻¹ などの主要ピークの大小関係) として観察できている。しかし、図 2-5 (c), (d) および (e) を見てもわかるように、フルフラール含有量の違いが採取油と熱加速油のスペクトルパターンの差異に及ぼす影響は、油の構造変化に対してきわめて小さいと思われる。

図 2-6 にいくつかの波数帯における吸光度二次微分値の拡大図を示す。熱加速油においては、2,956, 2,920, 2,870, 2,850 および 1,460 cm⁻¹ 付近で劣化の進行に伴う吸光度二次微分値の変化が観察された。また、FF 添加油に関しては、2,850, 1,668 および 1,462, 1,392 cm⁻¹ 付近を含め多数のピークが観察された。しかしながら、これらの波数帯における採取油のスペクトルを確認したところ、ピークは観察されないまたは油の構造変化

や他の夾雑物質に関する吸収と重なっていることがわかった。たとえば $1,702\text{ cm}^{-1}$ には試薬のフルフラールの吸光度二次微分値上にはピークが観察されたが、その他のスペクトル上にはピークとして観察できない（縦軸のレンジの違いに注意）。つまり、実機として稼働中の油入変圧器から採取した絶縁油中のフルフラールを分光分析の手法で定量することを考えた場合、通常行われている方法論（対象とする純物質を用いてピークを特定し、その情報を用いて定量分析を行う）は使用できない可能性が高い。一般にこのような場合、測定または使用可能な波数域（本研究の場合は $4,000\sim 700\text{ cm}^{-1}$ ）のすべての情報に対して統計的な手法を用いて解析し定量することが試みられる。しかし、図 2-4~6 を見てもわかるように、油の大きな構造変化と夾雑物資の生成、さらにはフルフラール生成経路が複数存在するような試料を対象に分光分析の手法を適応することを考えた場合、ノイズとなる情報を極力減らしたうえで統計的手法を適用することが必要であると思われる。そこで本研究では、熱加速油を比較的きれいな反応系を想定した際のフルフラール生成に関する情報抽出、FF 添加油をフルフラール含有量増加に伴い直接的に観察できる情報抽出と位置づけ、実機より採取した採取油中のフルフラール含有量とスペクトル情報とで相関の得られる情報の中から説明変数を選抜することにした。

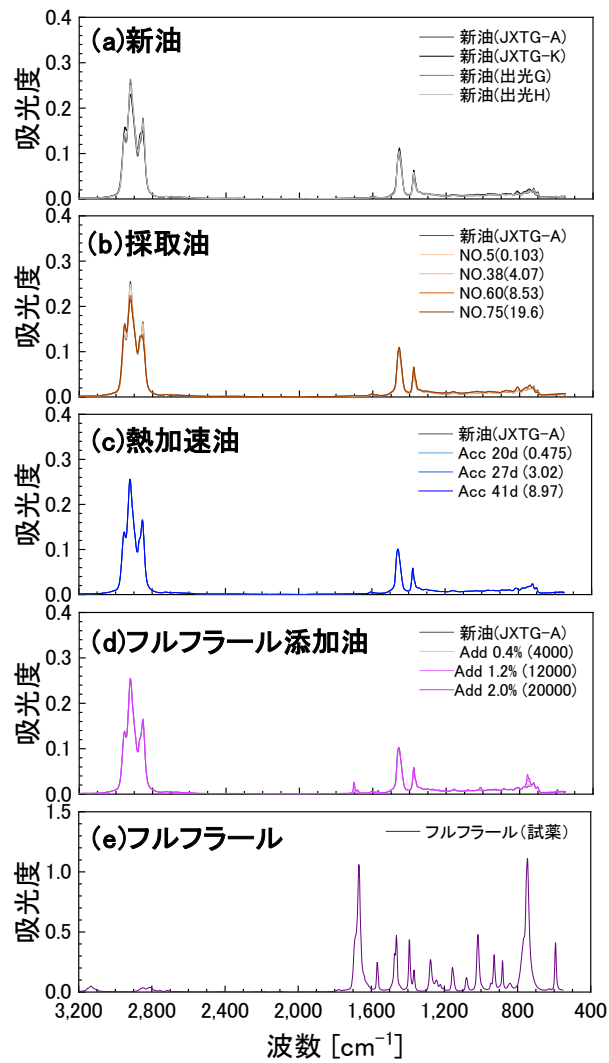


図 2-4 新油 (a), 採取油(b), 熱加速油(c), フルフラール添加油(d), およびフルフラール試薬 (e) の中赤外吸光度スペクトル

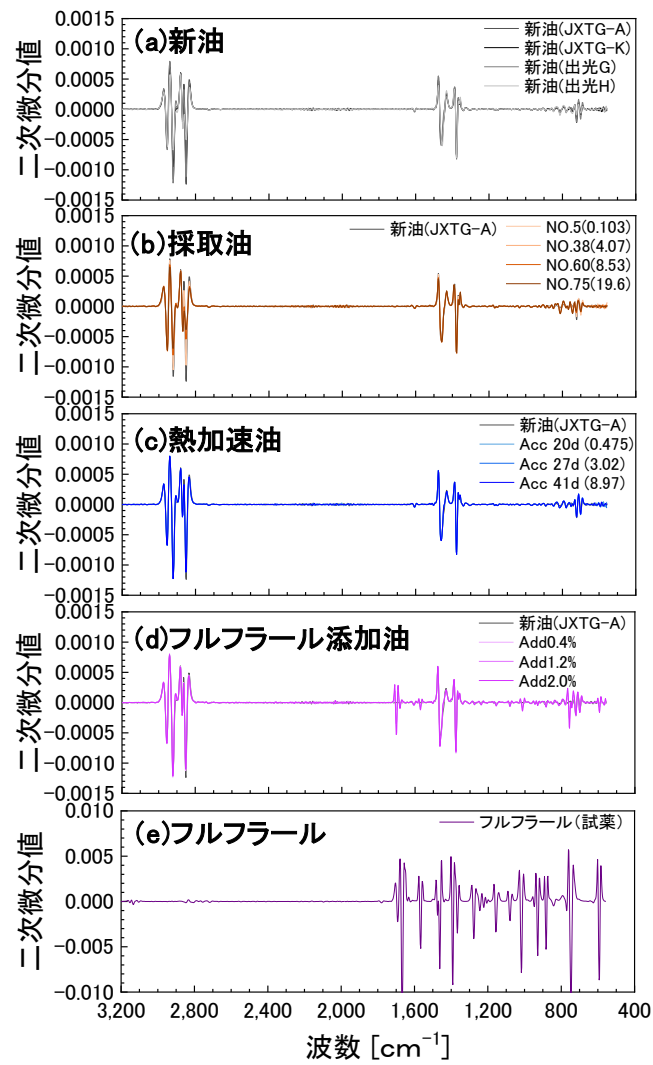


図 2-5 新油 (a), 採取油(b), 熱加速油(c), フルフラール添加油(d), 絶縁油およびフルフラール試薬(e)の吸光度の二次微分値

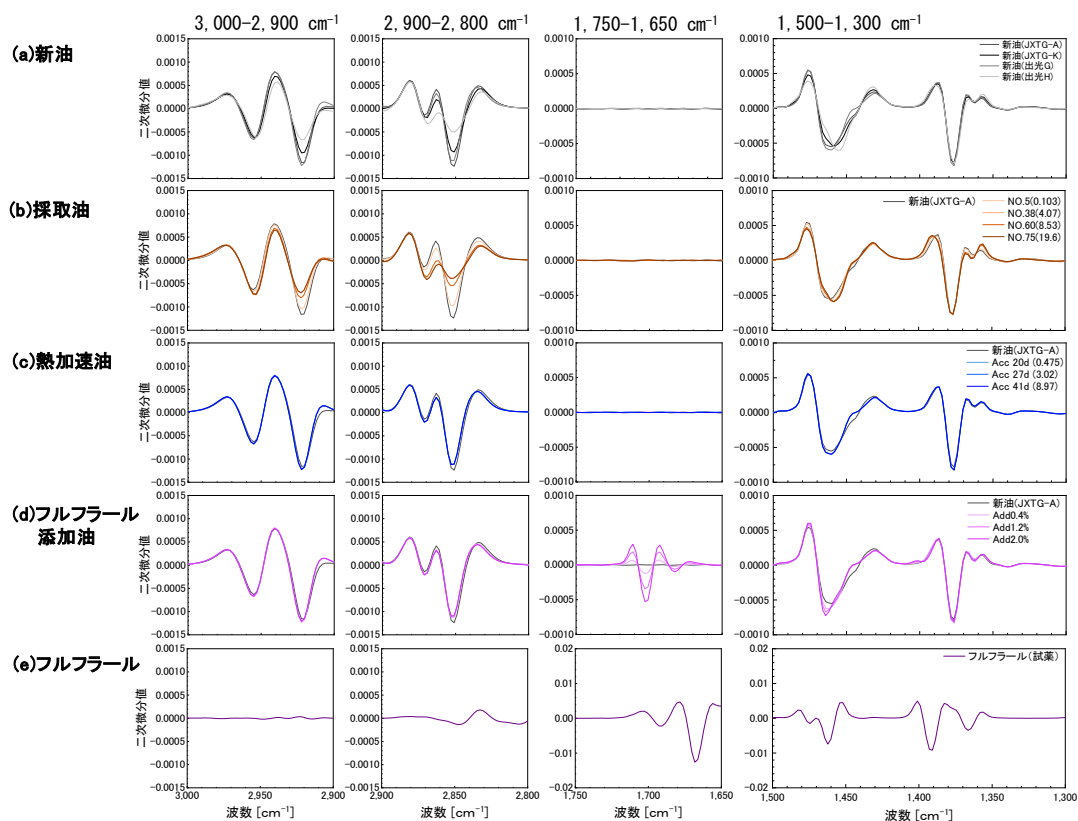


図 2-6 新油 (a), 採取油 (b), 熱加速油 (c), フルフラール添加油 (d), 絶縁油およびフルフラール試薬 (e) の中赤外の吸光度二次微分値 (拡大)

(2) 測定精度の確認

情報整理を行うにあたり、まずは採取油で観察されるスペクトル情報の差異と測定時のばらつきを確認した。図 2-7 に、採取油 1 検体あたり 6 回測定したスペクトルに対してそれぞれ 4 本 (4 検体) のスペクトル測定時の標準偏差の最大値 (SD_{max}) を示す。スペクトルデータは、図 2-6 (b) と同一である。主に油の吸収帯である $3,000 \sim 2,800 \text{ cm}^{-1}$ の波数帯においては、4 本のスペクトルの差異は SD_{max} よりも大きく、劣化の進行によりスペクトル情報が変化していることがわかる。また、有機物質の情報が得られる指紋領域を含む $1,500 \sim 1,300 \text{ cm}^{-1}$ においては、油の構造変化とその他の有機物質の違いがスペク

トルパターンの差異として観察できそうである。しかし、 $1,750\sim 1,650\text{ cm}^{-1}$ の波数帯においては、スペクトルパターンの差異は SD_{\max} ±の中にある。ただし、この領域にはフルフラールに関連すると思われる大きなピークが2本観察されている(図2-6(d)と(e))ことから、劣化反応の進行に伴い絶縁油中に生成する微量のフルフラールのピークを観察することは難しそうである。おそらくは分光分析法で通常用いられる解析手法(目的物質のピークを同定して含有量との関係を数式化する)は難しいと考えられる。

採取油、熱加速油、フルフラール添加油のそれぞれで、フルフラール含有量に差のある検体を選定し、 $1,750\sim 1,650\text{ cm}^{-1}$ の吸光度二次微分値を比較したものを図2-8に示す。それぞれ、スペクトルの形状が異なることが分かる。フルフラール添加油のように変圧器の劣化診断の閾値(危険閾値 15 mg/kg)に比べて非常に高濃度であれば、フルフラール含有量に応じて吸光度二次微分ピークが負方向に変化していることが目視でも判別できた。ただし、フルフラールの生成は油とその他の有機物質の一連の化学反応の結果進行する、分光情報の中からノイズとなる情報(フルフラール生成に関係しない物質の情報もしくはフルフラール生成に伴う逆反応などの情報)をなるべく除外し、フルフラール生成に関連すると思われる情報を選択したうえで統計学的手法を用いたモデル構築を行う必要があると思われる。

以上より、単なる吸光度差によるフルフラール含有量の推定は困難であり、情報の解析には何らかの多変量解析手法や情報の絞り込みが必要であることが分かった。

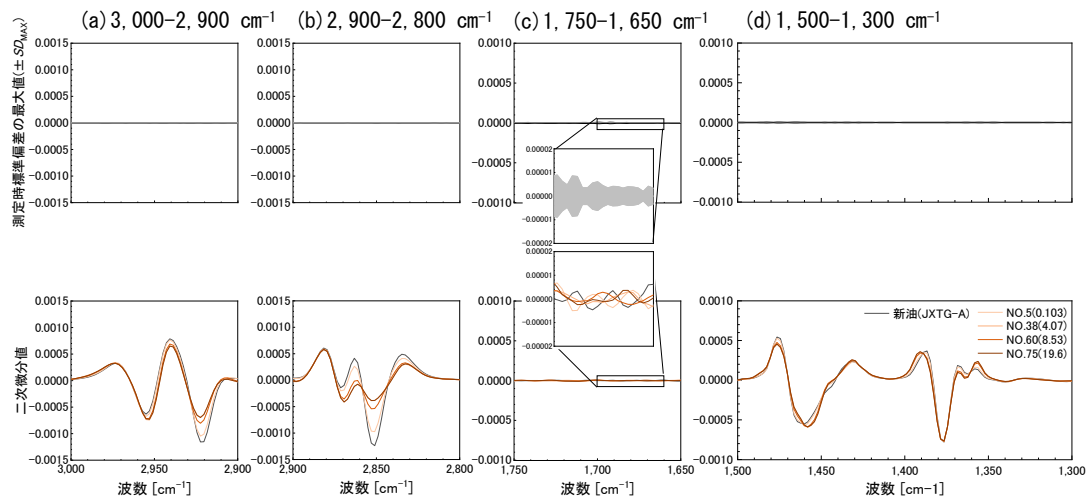


図 2-7 採取油の吸光度二次微分値における測定時標準偏差

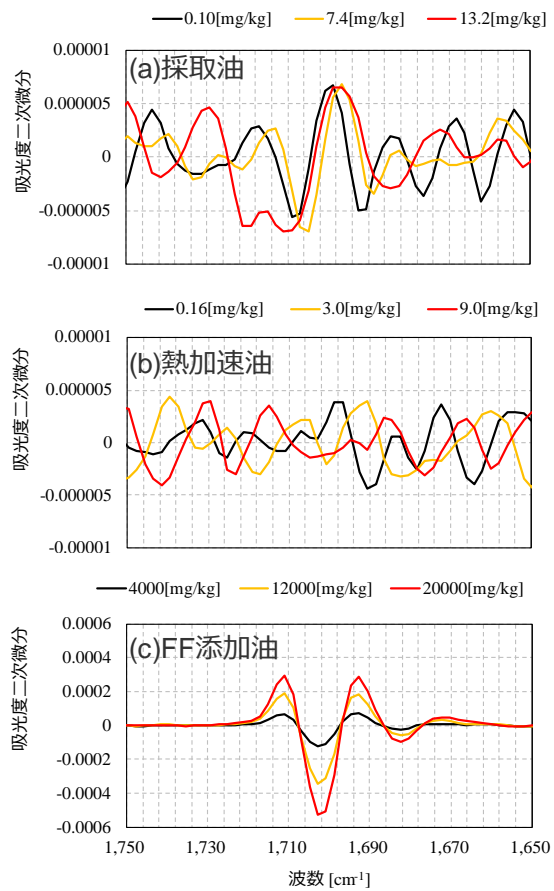
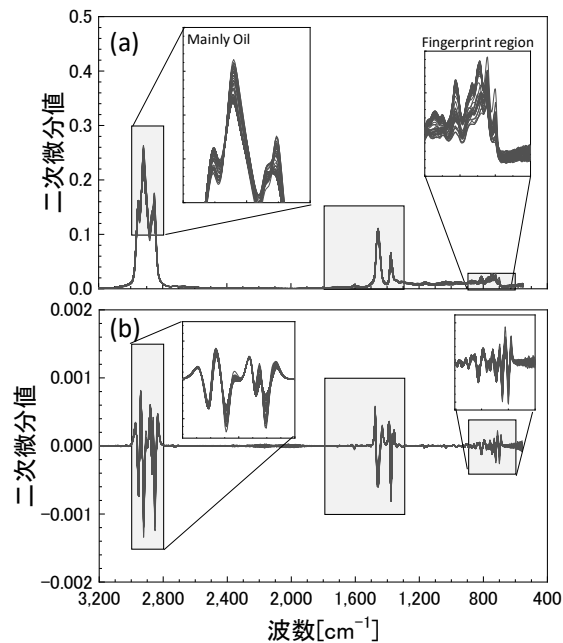


図 2-8 絶縁油種別ごとのフルフラール含有量の差と吸光度スペクトルの形状

(3) 採取油の吸光度スペクトルおよび吸光度二次微分値の特徴

変圧器から採取した全 76 検体の吸光度スペクトルと吸光度二次微分値を図 2-9 に示す。図 2-9 によると、 $3,000\sim 2,800\text{ cm}^{-1}$ 、 $1,800\sim 1,300\text{ cm}^{-1}$ および $900\sim 600\text{ cm}^{-1}$ の波数帯で、吸光度スペクトルの違いが観察された。セルロースが劣化する過程で、アルデヒド基やケトン基を含む物質、水酸基（水）が生成する⁽⁶⁾。赤外分光領域では、アルデヒド基の変化は主に $1,740\sim 1,720\text{ cm}^{-1}$ や $2,820\text{ cm}^{-1}$ に、ケトン基の変化は主に $1,725\sim 1,705\text{ cm}^{-1}$ に観測されると言われている^{(7)~(9)}。よって、上記の変化が見られた吸光度スペクトルは、フルフラール推定に寄与する可能性がある。しかし、2.3.1(1)で述べたように、中赤外分光スペクトル上には様々な有機物質の情報が網羅的に観察される。そこで、統計的な手法を用いて測定した全波数領域のスペクトル情報（本論文の場合は $4,000\sim 550\text{ cm}^{-1}$ 、1,692 データ）すべてを説明変数に用いた解析が行われ、比較的単純な系ではそれで十分な精度が得られる場合がある。また、比較的複雑な系であってもモデル構築の上では精度の高い予測が可能な場合もある。しかし、本論文で扱う変圧器中の絶縁油は複数の反応経路によりフルフラールが生成し、副反応が同時に進行することや、絶縁油のメーカーによってスペクトルパターンが異なるなど、中赤外分光において測定的全波数帯を用いて解析することで、フルフラールが生成する際に消費される物質やあまり関係のない副反応に関する情報をモデルに取り込んでしまう可能性も考えられる。実際に、採取油と新油に対してガスクロマトグラフィー質量分析法（GC-MS）で成分分析を行ったところ、200 以上の成分が生成していることがわかった（付録 A5）。

このことからわかるように、変圧器中で絶縁油が劣化する反応はかなり複雑で様々な物質が生成・消費される。したがって、モデル構築時には、ノイズとなる情報を除去するなど、用いる説明変数を選定することが重要であると思われる。



(a) 中赤外の吸光度スペクトル

(b) 吸光度二次微分値

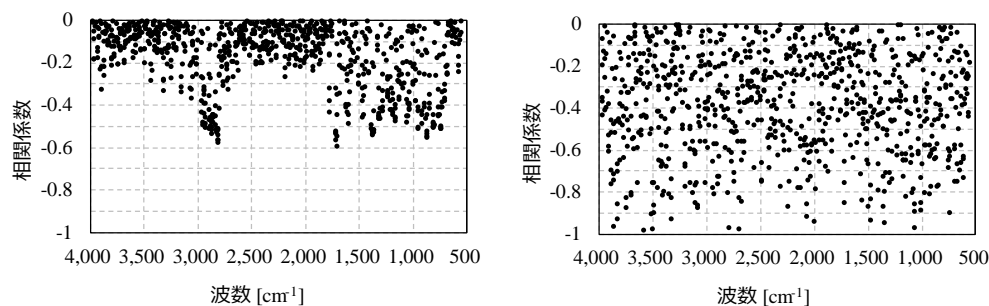
図 2-9 絶縁油の中赤外の吸収スペクトル

2.3.2 説明変数の選定

PLS 回帰で説明変数を選定する方法としては様々な方法が提案されている^{(10)~(12)}。今回は、採取油、FF 添加油、熱加速油の 3 種類の検体があるが、様々な環境の機器から採取した採取油だけの情報を用いて PLS 回帰を行った場合、フルフラールに寄与しない説明変数を含むことになり、結果的に精度のよい推定モデルが作成されない可能性がある。そこで、採取油の情報だけではなく、同一の環境下で理想的に変圧器の経年劣化を模擬してフルフラールを生成し増加させた熱加速油と、フルフラール濃度変化に直接かかわる情報が得られると思われる FF 添加油を用いて説明変数を選定することを試みた。その際、吸光度とフルフラール含有量との相関係数に着目した。

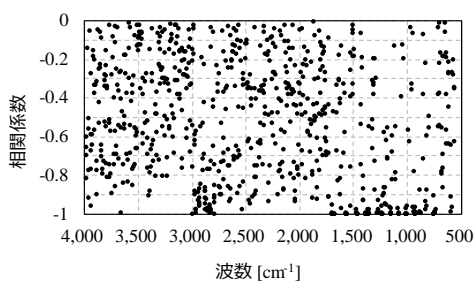
採取油、熱加速油、FF 添加油の吸光度二次微分値とフルフラール含有量の相関係数を図 2-10 に示す。タイトルの n は各絶縁油種の検体数である。含有物質が増加することによる吸光度二次微分値の変化量は、一般的に負方向のピーク値となって現れる。図 2-10 より、採取油の相関係数より熱加速油、FF 添加油の方が、負の相関が大きくなった。採

取油では様々な環境の機器が混在しているのに対し、同一の環境下でフルフラール含有量を増加させた熱加速油と、フルフラール含有量に直接かかわる情報が得られると思われるFF添加油では、フルフラールの変化の影響がより鮮明になったことが要因と考えられる。



(a) 採取油 ($r^2=76$)

(b) 熱加速油 ($r^2=6$)



(c) FF 添加油 ($r^2=5$)

図 2-10 採取油，熱加速油および FF 添加油中のフルフラール含有量と中赤外の吸光度二次微分値との相関係数

次に、相関係数が一定の閾値以下となった波数を選定することで、推定精度の向上を図った。相関係数の閾値を変化させたときの波数の変化は付録 A4-1 に記載する。

相関係数の閾値を変化させた結果、回帰決定係数 r^2 が高かったものを選定した。選定した波数帯を図 2-11(a)～(e)に示す。横軸は波数であり、相関がみられた波数に縦線が描画してある。(a)は採取油の相関係数-0.5 以下の波数帯、(b)は熱加速油の相関係数-0.7 以下の波数帯、(c)は FF 添加油の相関係数-0.998 以下の波数帯、そして、(d)は(a)～(c)で共通かつ、連続的な波数帯を選定したものである。

今回は、根拠ある情報を選定するために、FF 添加油あるいは熱加速油が関連する (b) ~ (d) の波数帯を用いてフルフラール含有量を推定するモデルを調製した。また、新油とフルフラールの中赤外の吸光度二次微分値を図 2-11 (e), (f) にそれぞれ示す。(e) より新油の特徴は $1,500 \sim 1,300 \text{ cm}^{-1}$ および $3,000 \sim 2,800 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に現れる。(f) よりフルフラールの特徴は $1,700 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に現れる。(b) や (c) では新油・フルフラールの特徴以外の波数帯が残っているが、(a) ~ (c) で共通かつ、連続的な波数帯を選定した (d) では、新油・フルフラールの特徴が現れる範囲に絞り込まれていることがわかる。

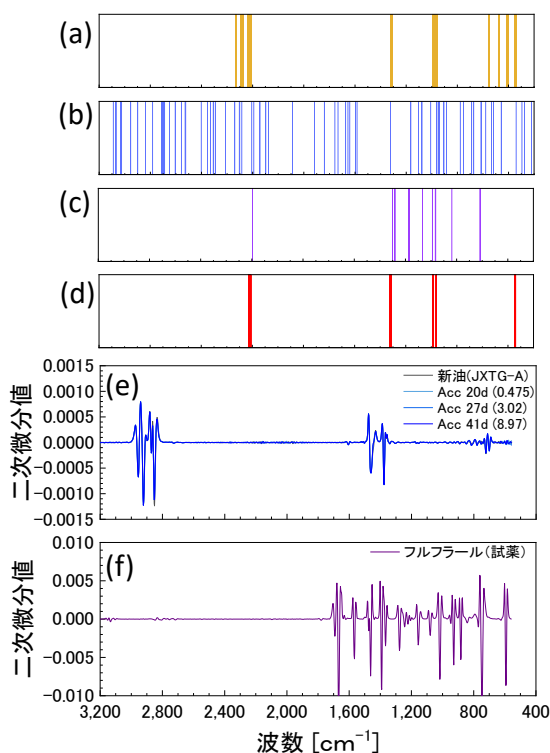


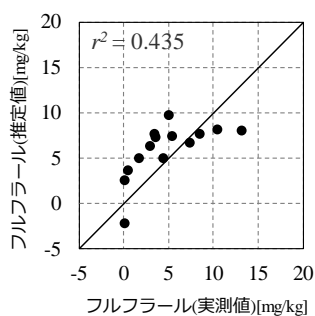
図 2-11 相関係数に基づいて選抜した波数帯と二次部分スペクトルの比較

2.3.3 フルフラール含有量の推定

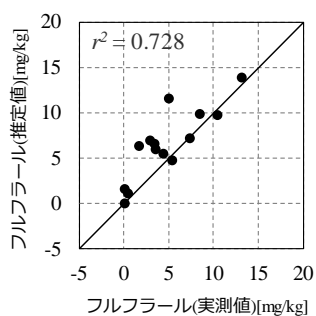
波数ごとの吸光度を説明変数、フルフラール含有量を出力変数として PLS 回帰を行った。説明変数に測定範囲 $4,000 \sim 550 \text{ cm}^{-1}$ の全波数を使用した場合 (パターン①), 図 2-11 (a) の波数帯を使用する場合 (パターン②), 図 2-11 (b) の波数帯を使用する場合 (パターン③), 図 2-11 (c) の波数帯を使用する場合 (パターン④), および, 図 2-11 (d) の波数帯を使用する場合 (パターン⑤) でフルフラール含有量を推定した。パターン⑤で用いた

波数(図 2-11(d))は, 図 2-11(a)に示した波数に対して, 図 2-11(b)または図 2-11(c)に示した波数のどちらかに共通する波数を残して選定した。

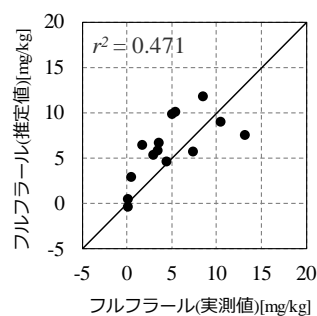
全パターンの対角線プロットを図 2-12 に, 使用した説明変数(波数ごとの吸光度)の標準偏回帰係数を図 2-13 に, 説明変数の数と決定係数 r^2 を表 2-2 に示す。図 2-12 の横軸は実際に測定したフルフラールの実測値, 縦軸は推定値である。また, 図 2-13 に示す標準偏回帰係数は, 各説明変数の回帰での重要性を表す指標であり, 大小を比較することで, 推定に寄与している変数が分かる。今回は, 前述した, 絶縁紙劣化に伴うアルデヒド基の変化($1,740\sim 1,720\text{ cm}^{-1}$, $2,820\text{ cm}^{-1}$), ケトン基の変化($1,725\sim 1,705\text{ cm}^{-1}$)が観測される波数帯に着目する。



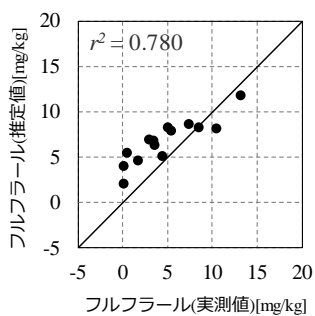
パターン①(全波数)



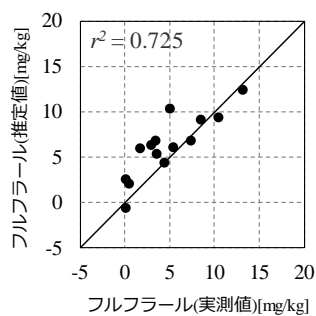
パターン②(採取油)



パターン③(熱加速油)



パターン④(FF 添加油)



パターン⑤(共通)

図 2-12 フルフラール含有量推定結果比較 (中赤外)

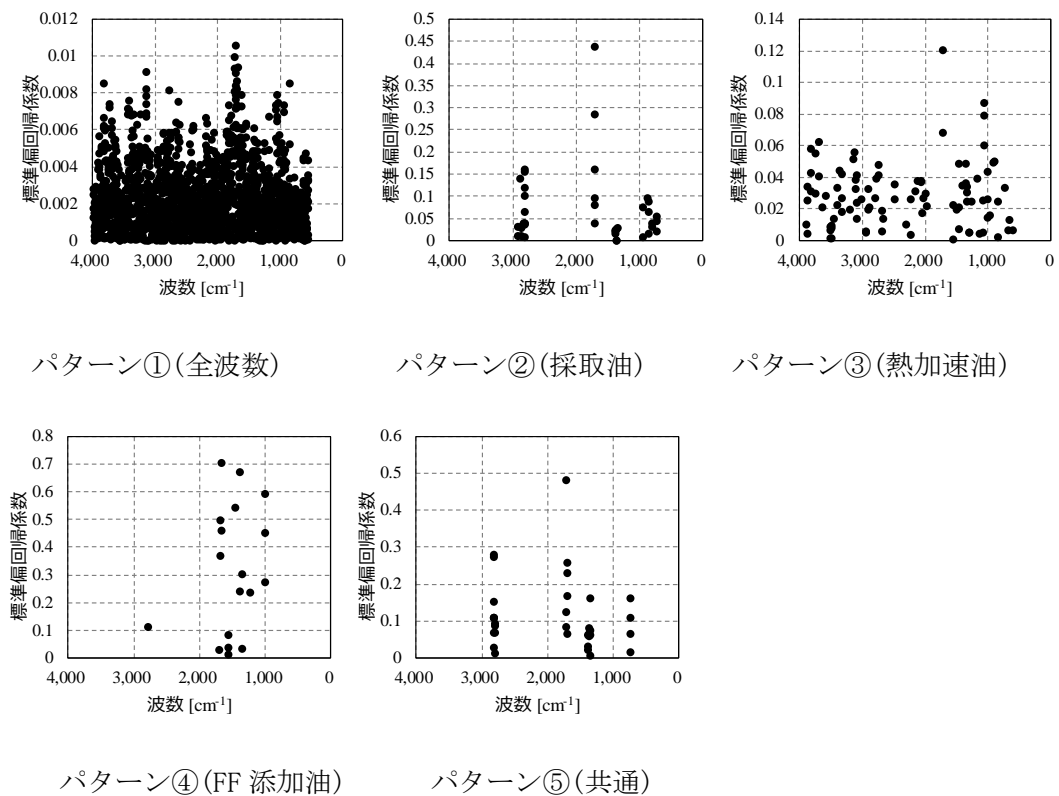


図 2-13 説明変数に用いた波数ごとの標準偏回帰係数 (パターン①-⑥)。

表 2-2 パターンごとの波数の数と r^2 (中赤外)

パターン	①全波数	②採取油 $r \leq -0.5$	④熱加速油 $r \leq -0.4$	⑤FF 添加油 $r \leq -0.998$	⑥共通
波数の数	1,684	41	96	18	33
PLS 回帰の 決定係数 r^2	0.435	0.728	0.471	0.780	0.725

図 2-12 より、パターン①では、実測値が 10 mg/kg を超えると、推測値が飽和するような傾向が観察された。変圧器の絶縁油中で、フルフラール含有量が 10 mg/kg 以上の状態は、交換推奨値となる 15 mg/kg に近く、かなり劣化が進行している状態である。フルフラールの生成以外に様々な劣化に伴う反応物質が複合的に発生している可能性がある。その場合、フルフラール生成と関係ない波数帯が、フルフラール推定のノイズとなり、実測値 10 mg/kg 以上で飽和するような傾向となったと考えられる。図 2-13 をみる

と、パターン①では、アルデヒド基、ケトン基それぞれに関係する $1,720\text{ cm}^{-1}$ 付近で標準偏回帰係数が比較的大きくなっているものの、それ以外にも標準偏回帰係数が大きい箇所が全波数帯に分布している。これらは、間接的にはフルフラールの生成反応に関与している（例えば、フルフラール生成に伴う反応副産物の増減）かもしれないが、それらがフルフラール推定のノイズとなった可能性がある。

パターン②（採取油）の r^2 は、 $r^2=0.728$ とパターン①より大きく向上した。特徴として、 0 mg/kg 直近と、 6 mg/kg 以上では非常に良く一致していたが、 $1\sim 5\text{ mg/kg}$ の範囲では誤差が大きかった。 0 mg/kg 直近は新油に近い状態で判別しやすく、同様に劣化が一定以上進行すると絶縁紙分解など、選定した波数で得られる情報に関する、特徴的な変化が発生することで、推定精度が向上したと考えられ、今回の場合それが 6 mg/kg 以上だったと考えられる。一方で $1\sim 5\text{ mg/kg}$ の範囲は、現地で稼働する変圧器の劣化割合としては最も多いと考えられる。採取油 76 検体のフルフラール含有量は $0\sim 20\text{ mg/kg}$ の範囲だったが、その下位 25 % である $1\sim 5\text{ mg/kg}$ の範囲に、33 検体、つまり全体の 40 % 以上が集合していることからその事がうかがえる。そこでは機器によって多様な絶縁油中の成分変化が起きており、微量なフルフラール含有量を定量するには、より多様かつ多数なデータ収集が必要と推測した。パターン③（熱劣化油）では、 $r^2=0.471$ とパターン①より若干向上したものの、あまり変わらなかった。理想的な環境下で劣化をさせた検体から抽出した波数帯では、多様な環境下の採取油を推定するための情報が不足しており、またフルフラールの含有量が微量であることから、ノイズとなりうる情報が十分に除去できていないことが考えられる。パターン④（FF 添加油）は、 $r^2=0.780$ と大きく向上したが、図 2-12 をみると対角線にフィットしておらず、実測値 10 mg/kg 以上で飽和するような傾向が残っている。FF 添加油のフルフラールの含有量は、実際の採取油中に含まれるフルフラール含有量よりも極端に大きいため、フルフラールに関連する情報は抽出できていると思われるが、採取油の微量なフルフラールを推定する場合は、それ以外の油や他の絶縁材料の劣化、変化を捉える必要があると考えられる。パターン⑤（共通）では、 $r^2=0.725$ とパターン①より大きく向上し、全体の傾向は採取油に近かった。また、採取油で見られた 5 mg/kg の大きな外れ値は、若干緩和していた。このことから、変圧器の同一環境での劣化情報、フルフラール濃度変化に特化した情報、そして実機の絶縁油情報を掛け合わせることで、フルフラール含有量の大小に関わらず、安定

して精度が高い推定ができる可能性が示唆された。以上より、パターン②あるいはパターン⑤で抽出した波数帯の情報が、フルフラール含有量推定では重要である可能性が高い。

次に、図 2-13 の標準偏回帰係数をみると、全パターン共通してアルデヒド基、ケトン基それぞれに関係する $1,720\text{ cm}^{-1}$ 付近での標準偏回帰係数が大きいことが分かる。全体的な特徴として、パターン③では全波数ほどではないが全体に波数が分布しており、情報の絞り込みが難しい。パターン④ではフルフラール濃度変化に関すると思われる $1,000\sim 1,700\text{ cm}^{-1}$ の範囲内で満遍なく情報が分布しており、これも情報が絞り込めているとはいえない。パターン②および⑤では全パターンで高い標準偏回帰係数となった $1,720\text{ cm}^{-1}$ 付近を主軸に、次いで $2,820\text{ cm}^{-1}$ 付近、その次に 800 cm^{-1} 、 $1,400\text{ cm}^{-1}$ となっていた。前述したように 720 cm^{-1} 付近はアルデヒド基、ケトン基、 $2,820\text{ cm}^{-1}$ 付近はアルデヒド基と、フルフラール生成に関する情報で標準偏回帰係数が大きくなっていた。さらに、パターン⑤ではパターン②に比べて波数帯がより絞り込まれていることがわかる。

以上より、全波数の情報を用いるより、波数を選定することで推定精度が向上することが分かった。その際、吸光度スペクトルの情報の複雑さから、単純にフルフラールのみの情報を抽出しても精度は向上せず、採取油、熱加速油と FF 添加油の情報を整理することで回帰決定係数 r^2 が向上し、その際使用した波数帯は 4 箇所とかなり限定できており、ノイズ除去に成功したと思われる結果が得られた。また、アルデヒド基、ケトン基それぞれに関係する波数帯、特に、 $1,720\text{ cm}^{-1}$ 付近での標準偏回帰係数が大きいことから、フルフラール含有量の推定に必要な不可欠な情報の絞り込みもできており、診断に有用な推定が可能になったといえる。

2.4 結言

本章では、中赤外分光で得られる吸光度スペクトル情報から、油入変圧器の劣化指標の一つであるフルフラールに関する情報を抽出し、フルフラール含有量を推定する手法を検証した。まず、実機より採取した油と、同一の油で理想的な経年変化を想定した熱加速油、フルフラールの構造に関係した情報を抽出するため新油にフルフラールを混合した FF 添加油の 3 種類の試料絶縁油を採取・調製し、それらのフルフラール実測値と吸

光度スペクトルを測定した。つぎに、各試料の吸光度とフルフラールの相関係数から説明変数となる波数帯を選定した。最後に、PLS 回帰でフルフラールを推定した。全波数を説明変数に含めたモデルは目的物質に直接関係しない情報が含まれることから、推定精度が悪いことがわかった。採取油、熱加速油、FF 添加油に共通する波数からフルフラールに関する情報を抽出し、ノイズとなる波数帯を除外する工夫を行うことで、回帰決定係数は $r^2=0.435$ から 0.725 まで向上し、変圧器診断に有用なフルフラール推定が可能になった。

本章の結果から、中赤外吸収スペクトル情報には多くの物質の情報が含まれるためその変化は複雑であり、適切に情報を選定しないと推定結果に大きな影響を与えることが示唆された。言い換えると、本論文で提唱した説明変数の絞り込みを行うことで、分光情報に基づいた絶縁油中のフルフラール含有量推定による変圧器劣化診断の可能性が示された。現場対応型の診断装置の実現に向けて、より安価かつ容易に持ち運びできるセンサを使用したい。そこで、第 3 章では、中赤外領域に比べて市販のセンサが比較的安価かつサイズが小さい紫外・可視光領域でフルフラール含有量の推定を検討する。

2.5 参考文献

- (1) 中出 雅彦, 松井 健郎, 杉本 修, 羽田 淳也, 永原 茂樹 「OF ケーブルの運転電界下での硫化銅など銅化合物による課電劣化メカニズムの存在」 電気学会論文集 B, Vol. 137, No. 5 pp. 405-414 (2017)
- (2) K Baburao, NM Bhangre, AM Wagle, A.Venkatasami, and Sushil E Chaudhari : “The experience of DP and Furan in Remnant Life Assessment of Power Transformer” , International Conference on Condition Monitoring and Diagnosis, April21-24, (2008)
- (3) 電力設備の材料から見た劣化診断技術調査専門委員会「電力設備の絶縁材料と劣化診断技術」 電気学会技術報告第 1245 号, (2012)
- (4) Wold, Herman. “Soft modelling by latent variables: the non-linear iterative partial least squares (NIPALS) approach”, Journal of Applied Probability 12. S1, 117-142, (1975)
- (5) Abraham. Savitzky and M. J. E. Golay. “Smoothing and differentiation of data

- by simplified least squares procedures”, Analytical chemistry, 36.8, pp.1627-1639. (1964)
- (6) Emsly AM. “The kinetics and mechanisms of degradation of cellulosic insulation in power transformers. Polymer Degradation and Stability”, vol. 44, pp. 342-349(1994)
- (7) George Socrates. “Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, 3rd Edition” , (2004)
- (8) Peter J. Larkin. “Infrared and Raman Spectroscopy Principles and Spectral Interpretation, 2nd Edition” , (2018)
- (9) 古河 行夫「赤外分光法」講談社, p. 233(2018)
- (10) 小平 正和, 澁澤 栄「トラクタ搭載型土壌分析システムの多項目多変量回帰モデル推定と土壌マッピング」農業食料工学会誌, 78 卷 5 号 pp. 401-415(2016)
- (11) 巖 路, Matheus de Souza Escobar, 金子 弘昌, 船津 公人「変数領域選択と適用範囲を考慮した土壌成分値予測のための非線形モデル開発」ケモインフォマティクス討論会予稿集, 2016 卷(2016)
- (12) 金子 弘昌, 船津 公人「波長領域選択手法を応用したソフトセンサー手法の開発」Journal of Computer Chemistry, Japan, 11 卷 1 号 pp. 31-42(2012)

第3章 紫外・可視分光情報に基づいたフルフラール含有量の推定手法

3.1 緒言

前章で、中赤外分光情報に基づいた絶縁油中のフルフラール含有量推定による変圧器劣化診断の可能性が示された。また、有機物質の分子構造変化に伴い観察される官能基の基準振動に基づいて、一般的な判定基準値で交換必須となる絶縁油中フルフラール含有量 15 mg/kg 付近までの推定が可能となった。モデル作成の際の情報整理（説明変数の選択）の結果、油の状態変化や他の物質が関わる副次反応を含めてフルフラール生成に関係しそうな情報を取捨選択することが推定精度の向上に寄与することが示された。しかし、中赤外分光法を用いた分光分析ではフルフラール含有量 0~6 mg/kg の低濃度側での推定精度の改善は難しいと思われる。この理由としては、図 2-3 で示されたようにフルフラールは絶縁油劣化反応の初期段階から生成するものの、その含有量は微量であるため中赤外分光法では検出できないことが考えられる。一方で、油入変圧器中の絶縁油が劣化する初期の反応では、無色透明の新油が着色することが観察されている⁽¹⁾。主に油の構造変化による着色だと思われるが、この反応は目視で確認できるほど顕著である。フルフラールの生成反応は油の構造変化や他の副次反応を伴って観察されることが第2章で示されていることから、油の初期の劣化反応とフルフラール生成との関係が把握できれば、比較的低濃度のフルフラール含有量の推定が可能であると考えられる。そこで、絶縁油の劣化の初期段階の変化を捉える手段として、目視の代わりとなる分光分析法として紫外・可視分光法に着目した。目視の代替手段として紫外・可視分光法を適用することを考慮し、紫外・可視光の吸光度スペクトルに対してパターン認識技術のひとつである隠れマルコフモデル(HMM)を適用してフルフラール含有量の推定を行った。具体的には、稼働中の数十台の変圧器から回収した絶縁油の紫外・可視光の吸光度スペクトルを測定した。次に、吸光度スペクトルをクラスタ化し、いくつかの代表的な吸光度スペクトルを選択した。さらに、HMMに基づくパターン認識法を適用し、フルフラール含有量を推定した。対象の絶縁油から得られた吸光度スペクトルと、あらかじめ得られた代表スペクトルをもとにHMMを行い、最も類似した代表スペクトルを選ぶことで、選択した代表スペクトルに基づいてフルフラール含有量を推定することを試みた。紫外・可視領域では中赤外光で得られる有機物質の官能基の振動情報は得られないが、現場で劣化の初期段階の診断（すなわち中赤外分光法で予測が難しい0~6 mg/kgをターゲットとする一

次スクリーニング) ができる可能性がある。また、紫外・可視領域の市販のセンサは比較的安価かつサイズが小さいため、現場対応型計測に適用する劣化診断手法としては適切であると考えられる。

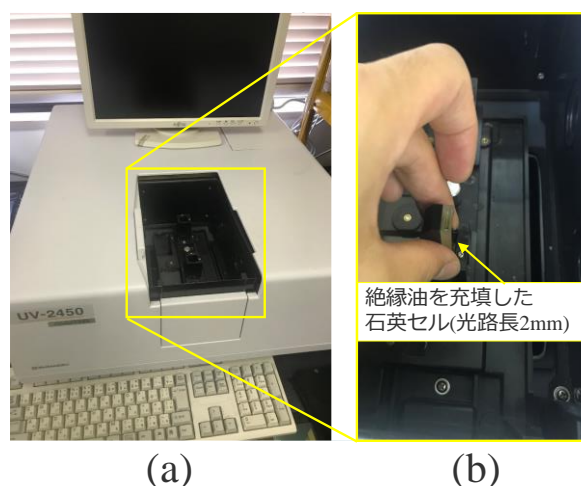
3.2 実験試料と方法

3.2.1 実験試料

実機から採油した採取油のうち、フルフラール含有量 0~6 mg/kg の範囲を推定するのに必要と思われる 45 検体を用いた。フルフラール含有量の内訳は、新油含む 44 検体が 0~6 mg/kg の濃度範囲に入っており、1 検体のみ 7.4 mg/kg である。絶縁油を採取した変圧器の製造年数は 1978~2011 年、定格容量は 150~750 kVA の範囲であり、様々な稼働年数、容量の変圧器から採取した油を用いた。45 検体のうち、36 検体を学習用データ、9 検体をテスト用データに用いた。

3.2.2 紫外・可視光の吸光度スペクトル測定

スペクトル測定には、紫外・可視分光光度計(島津製作所: UV-2450)を用いた。光路長 2 mm の石英セル(GL Science, S10-SQ-2)に採取油を入れ、1 nm 間隔で 200~900 nm の紫外可視透過吸収スペクトルを測定した。測定装置の外観と測定時の様子を図 3-1(a), (b) に示す。



(a) 紫外・可視分光装置 UV-2450 (b) 絶縁油検体を注入したセル設置の様子

図 3-1 可視・紫外分光光度計の外観と絶縁油測定の様子

3.2.3 データ解析と推定モデル構築

(1) クラスタリング

学習用データ 36 検体のスペクトルデータについて、吸光度スペクトルに対してフルフラー含有量に応じて数段階に分けてクラスタリングを行った。クラスタリングされたグループごとに平均的あるいは中間的と思われるスペクトルを目視で選択した。選択したスペクトルデータについて、360~420 nm の 5 nm 間隔（吸光度 13 点）のデータセットとして処理した。

クラスタリング手法として自己組織化マップ(SOM)⁽²⁾を適用した。SOM の補足説明を付録 A1.4 に記載した。SOM は教師なし学習に基づくニューラルネットワークモデルである。同様の手法である k - 平均法と比較すると、SOM は誤認識率が低い利点がある。さらに、SOM は散乱の度合いが大きいデータに適している⁽³⁾といった特徴を持っている。

SOM は SOM_PAK⁽⁴⁾を用いて作成した。16 の縦ノードと 12 の横ノードを持つ六角形の格子状のマップを作製した。学習反復回数は 10,000 回、学習係数は 0.2 とした。SOM にマッピングされたそれぞれのデータセット（スペクトル）の位置とスペクトル形状およびフルフラー含有量との関係を調べ、マップ上でデータセットの分類を行った。分類に基づいて、フルフラー含有量に応じて数段階のグルーピングを行い、それぞれのグループごとに代表的なスペクトルパターンを決定した。最終的には、6 本（6 段階の濃度）の代表スペクトルを決定した。

(2) 隠れマルコフモデルを用いた推定モデル構築

観測シーケンスにおいて有用な推定モデルとして、隠れマルコフモデル(HMM)がある。HMM は信号処理の分野で広く使われ、主にパターン認識手法として用いられている。HMM は時間方向と振幅方向の変動を持つ信号を統計的にモデル化するので、耐ノイズ性がある。吸光度スペクトルは観測ノイズなどの影響を受ける。パターン認識法の一つである DP マッチングは、時系列データの時間軸の変動を除去するために開発された。しかし、音声認識の分野では HMM が DP マッチングより優れていることが報告されている⁽⁵⁾ことから、本論文では HMM を適用した。

クラスタリングしたグループの代表的なスペクトル 6 本を用いて、HMM によるパター

ン認識による絶縁油中フルフラール含有量の推定モデルを構築した。HMM プロセスの詳細は付録 A1.5 に記載した。HMM に基づくフルフラール含有量の推定フローを図 3-2 に示す。このプロセスは学習段階と評価段階の 2 段階からなる。学習段階では、観測シーケンスの確率 $P(O|\lambda)$ が最大になるようにパラメータを更新する。本論文では、36 検体の吸光度スペクトルから選択された 6 つの代表的な吸光度スペクトルを観測シーケンス O として使用する。

認識段階では、対象となるフルフラール未知の絶縁油スペクトルデータから測定された観測シーケンス O_{new} の確率、すなわち $P(O_{new}|\lambda_i)$ ($i = 1, 2, \dots, 6$) が、あらかじめ学習されたすべての HMM (図 3-3 model1-6) について計算される。そして、 $P(O_{new}|\lambda_i)$ が最も高い HMM に対応する、選択された代表スペクトルに紐づけられたフルフラール含有量が推定結果となる。つまり、今回の推定では、未知の絶縁油が各グループのどこに属するかを確率 $P(O_{new}|\lambda_i)$ に基づいて判定する。したがって、推定結果として得られるフルフラール含有量は、6 パターンのうち最も確率が高い (スペクトルパターンが近い) グループの平均値となる。ただし、観測シーケンスの確率は対数値で出力される。また、HMM では連続観測シーケンスの代わりに離散観測シーケンスが用いられるため、連続観測シーケンスは離散観測シーケンスに量子化しなければならない。この処理はベクトル量子化に相当し、実数のような連続的な値の集合を整数のような離散的な集合に変換する手順である。ベクトル量子化処理を連続シーケンスデータセットに適用し、HMM の学習と評価を行った。

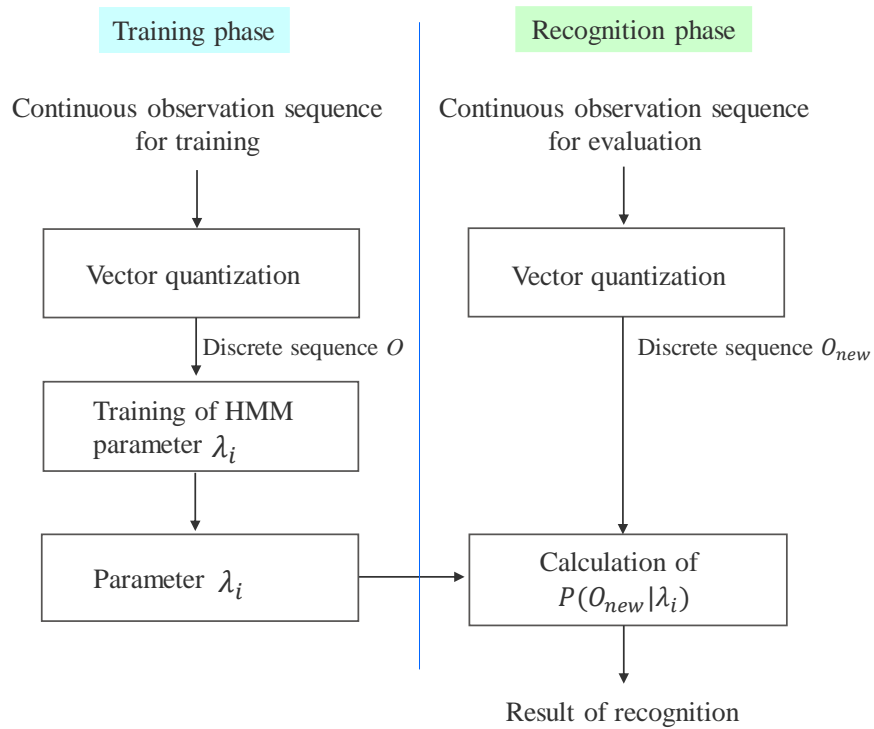


図 3-2 HMM に基づくフルフレーム含有量の推定フロー

(3) モデルの学習と評価

コンピュータに保存されている各代表スペクトルについて、パラメータ $\lambda_i (i = 1, 2, \dots, 6)$ を学習する。これらのパラメータ λ_i は、(b) で説明したベクトル量子化処理後に得られる離散観測シーケンス O を用いて生成される。 M と同様に状態数 N の決定も重要である。状態数が多いほど診断結果は良くなる。しかし、 N の決定には学習過程でより多くの時間を必要とする。本研究では、計算時間を考慮し、状態数 N を 5 とした。評価用の任意のスペクトル O_{new} と、学習段階であらかじめ記憶された各吸光度スペクトルとの吸光度スペクトルの類似度を調べる。HMM におけるパターン認識のフローを図 3-3 に示す。

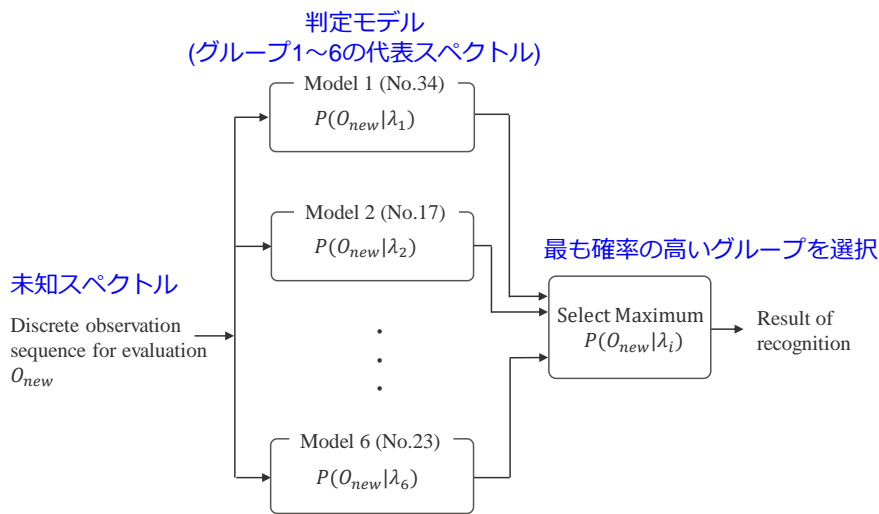
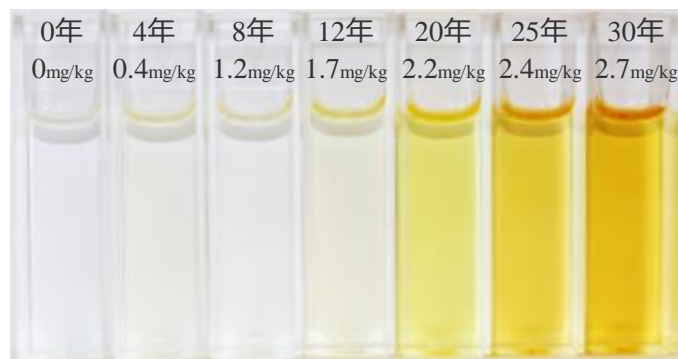


図 3-3 HMM におけるパターン認識のフロー

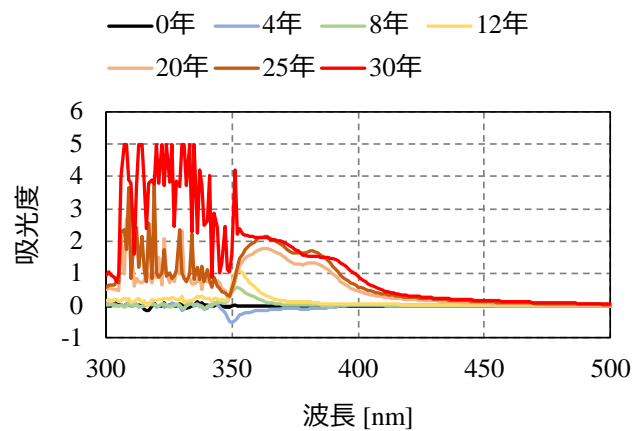
3.3 結果と考察

3.3.1 経年劣化に伴う絶縁油の外観変化と紫外・可視スペクトルパターン変化

絶縁油の外観変化の例として、経年とフルフラール含有量が昇順に変化しており、外観もそれに併せて変化する検体を選定した。経年 0~30 年(フルフラール含有量 0~2.7 mg/kg)のそれぞれ異なる変圧器から採取した油の採取油の外観と、紫外・可視光の吸光度スペクトルを図 3-4 に示す。吸光度は 360~420 nm の範囲で大まかな増加傾向を示した。実際の採取油では経年、フルフラール含有量、外観の変化が同様に変化するわけではないが、外観変化に伴い吸光度のスペクトルパターンに変化することがわかった。



(a) 経年劣化に伴う絶縁油の外観変化



(b) 検体(a)の吸光度スペクトル(紫外・可視)

図 3-4 絶縁油の外観と吸光度スペクトルの比較

45 検体について、紫外可視光の吸光度スペクトルを 3 回ずつ測定し、その平均値を用いた。45 検体の吸光度スペクトル（平均）を図 3-5 に示す。吸光度 5 は使用した装置の出力限界であるが、試料透過前後の光強度 10^{-5} の変化検出できないと思われるので測定上限は吸光度 3 程度である。また、波長 360 nm 以下では光がほとんど透過できないためノイズが増加し、波長 420 nm 以上では吸収が観察されなかった。フルフラールは 360～420 nm の範囲では直接的には吸収はないと考えられる。しかし、絶縁油の吸光度スペクトルは 360～420 nm の範囲で、フラン含有量と強い相関があることが報告されている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。360 nm 付近には炭化水素の二重結合や炭素鎖の変化に関する影響がスペクトルの変動として観察されることがあることから、油またはフルフラールの C=C に関する構造変化の間接的な変化が 360～420 nm の範囲のスペクトルパターンに影響を及ぼしている可能性がある。よって、本章では 360～420 nm の吸光データを使用する。

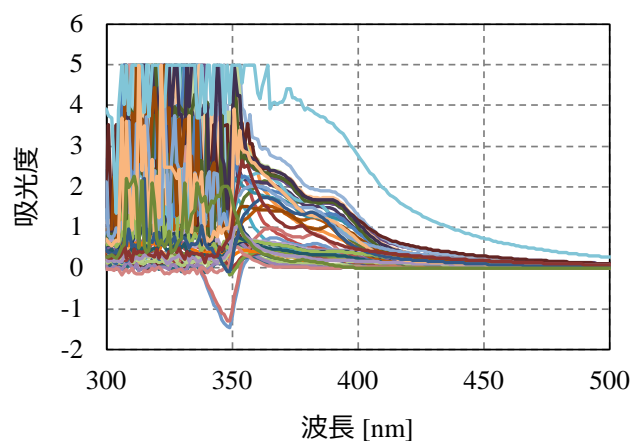


図 3-5 45 検体の吸光度スペクトル平均値 (検体ごとに色分け)

3.3.2 隠れマルコフモデルを用いた紫外・可視スペクトルパターンの分類

(1) スペクトルのクラスタリング処理

SOM を介して得られたクラスタリング結果を図 3-6 に示す。マップの“00”から“35”までの値は検体番号を示す。マップ内の色のグラデーションは、隣接するノード間の相対距離を示す。色が濃いほど、距離は長くなる。この図では、マップが大別して 2 つのグループに分けられていることがわかる。境界はオレンジ色の線で表されている。

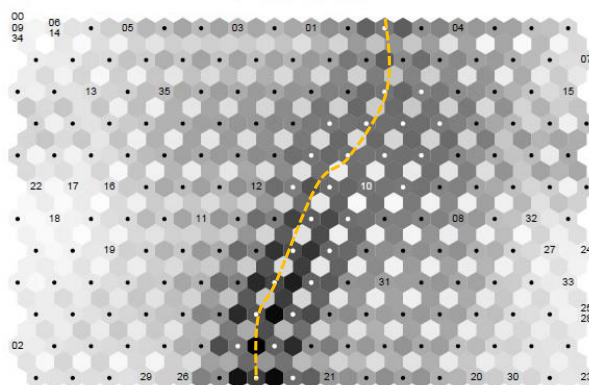


図 3-6 36 検体の吸光度スペクトルの SOM

SOM の分布を確認したところ、吸光度が低いスペクトルデータは図の左半分、吸光度の高いスペクトルは右半分に分類された。図 3-6 のマップにおいて、左半分と右半分に属するデータそれぞれについてマッピングした結果を図 3-7(a), (b)に示す。その結

果，低吸光度側に属する 20 検体(図 3-7(a))と高吸光度側(図 3-7(b))のようにそれぞれ大別して3つのグループ(グループA~CとグループD~F)に分けられることがわかった。

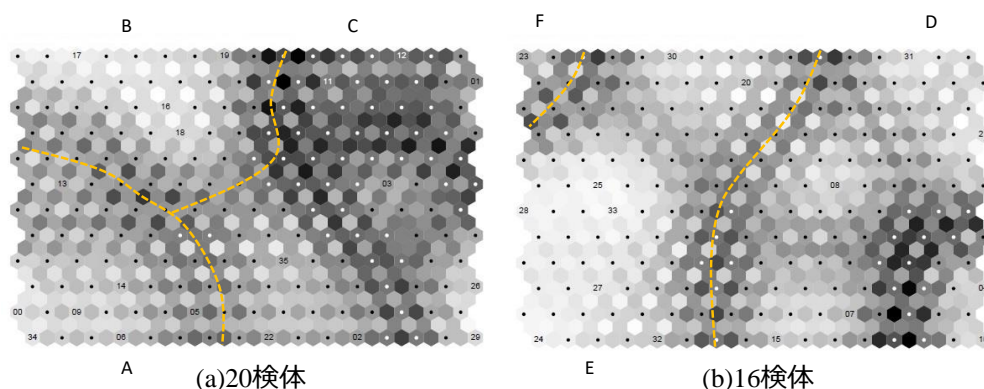


図 3-7 (a)低吸光度側 20 検体の吸光度スペクトルの SOM
(b)高吸光度側 16 検体の吸光度スペクトルの SOM

クラスタリング処理により，36 検体の吸光度スペクトルは，これら 6 つのグループに分類された。これら 6 つのグループから選択した代表的なスペクトルを図 3-8 に示す。グラフの凡例中の数値と () 内の数値は，それぞれ検体番号と各グループのフルフラール含有量の平均値を示している。絶縁油のスペクトルパターンは油の経年劣化の度合いに応じて吸光度が高くなる傾向が確認できることから，これら 6 つのスペクトルパターン変化は変圧器の経年劣化に応じて変化していると考えられる。また，スペクトルのピークは必ずしも 360 nm などの特定の波長ではないことがわかる。以上の結果から，スペクトルのピークに着目するのではなく，スペクトルパターン変化に基づいて油の劣化，すなわちフルフラール含有量の推定を試みる事が望ましいと考えられる。

クラスタリングした 6 グループの代表的なスペクトルを用いて，フルフラール含有量を推定する。クラスタリングの使用により，HMM によるパターン認識プロセスがより簡単になる。

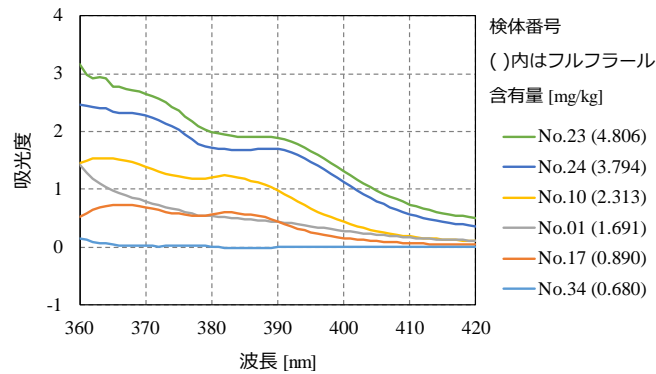


図 3-8 クラスタリングにより選定した 6 種類の吸光度スペクトル

(2) モデルの学習と評価 (フルフラール含有量推定結果)

図 3-8 に示す代表スペクトルの吸光度は 3 未満であるが、ベクトル量子化の範囲は 3 を超える値にも対応できるように拡張されている。0~3.8 の吸光度範囲を 0.2 の間隔で 20 分割する。この数は M に相当し、 $M=20$ である。吸光度が 0~0.2 のとき、量子化後の値は 0、吸光度が 3.6~3.8 のとき、量子化後の値は 19 で、吸光度 3.8 を超過するものは全て量子化後の値を 19 とした。

代表スペクトル No. 23 の 360~380 nm の量子化前後の吸光度を図 3-9 に示す。量子化前と比較すると、スペクトルが離散化されていることがわかる。このようなベクトル量子化処理を連続シーケンスデータセットに適用し、学習と評価を行った。

HMM の計算結果の例を表 3-1 に示す。表 3-1 は、フルフラール含有量未知の絶縁油を測定したスペクトルから得られた観測シーケンス O_{new} の確率 $P(O_{new}|\lambda_i)$ を、代表スペクトル No. 34, 17, 01, 10, 24, 23 で構築した Model1~6 のそれぞれの計算値を示している。代表スペクトル No. 34, 17, 01, 10, 24, 23 の $P(O_{new}|\lambda_i)$ の値は、それぞれ -322, -15, -36, -57, -465, -701 である。前述した通り、計算値の対数を用い、確率を負の値として扱うため、最大値は -15 となる。よって、最も適合する (確率の高い) 代表スペクトルは No. 17 となり、未知の絶縁油のフルフラール含有量の推定値は、No. 17 に紐着いたグループ内の平均値 0.89 mg/kg となる。

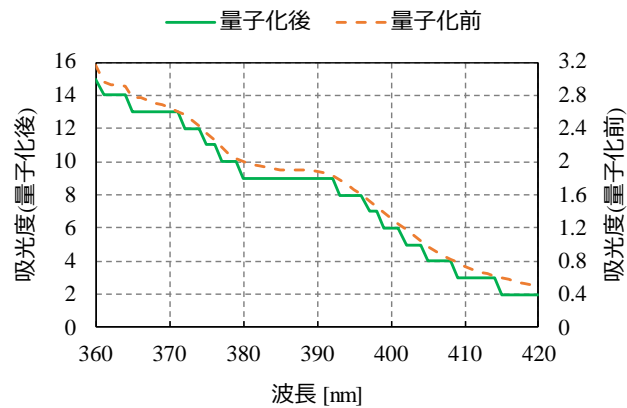


図 3-9 代表スペクトル No. 23 の量子化前後の吸光度

表 3-1 $P(O_{new}|\lambda_i)$ の計算結果例

代表スペクトル	$P(O_{new} \lambda_i)$
No. 34	-322
No. 17	-15
No. 01	-36
No. 10	-57
No. 24	-465
No. 23	-701

3.3.3 紫外・可視スペクトルパターンに基づいた絶縁油中フルフラール含有量の推定

テスト用データの絶縁油 9 検体を用いて推定手法を検証した。テスト用の検体から得られた吸光度スペクトルと、学習用データの吸光度スペクトルとの間で、HMM に基づいたパターン認識およびフルフラール含有量の推定を行った。

9 つのテスト用検体の HPLC による測定値と HMM による推定値の関係を図 3-10 に示す。フルフラール含有量は 0~6mg/kg の範囲で良好に推定できた ($r^2=0.896$)。よって、本手法はスクリーニング手法として有用である。また、今回用いた手法は実用的にも優れている。本研究では、クラスタリングとパターン認識を C 言語で記述することで、全体の診断時間を短縮できた。フルフラール含有量を推定するプロセスにかかる時間は約 1 秒程度で結果を得ることができた。

フルフラールが生成し始める反応初期の段階では同時に油の酸化反応も並行して進行すること、また、今回注目した波長 360～420 nm の吸収スペクトルにおいては、直接的にフルフラールや油の構造変化に関する吸収ピークは観察できない。しかし、360 nm 付近には油（炭化水素）の二重結合や炭素鎖の変化に関する影響がスペクトルの変動として観察されることがあることから、低濃度領域のフルフラール含有量の推定が可能であったと考えられる。変圧器劣化診断におけるフルフラール含有量 0～6 mg/kg の範囲でのスクリーニング検査の可能性を示すことができた。

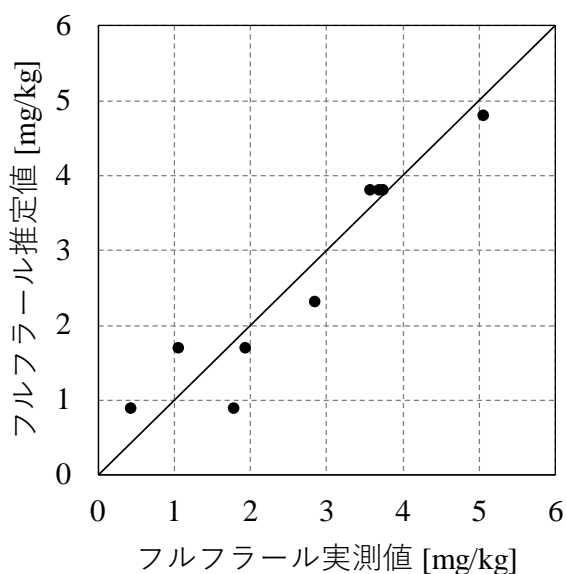


図 3-10 テスト用 9 検体のフルフラール含有量推定結果

3.4 結言

本章では、目視で絶縁油の劣化の有無を判別できる範囲に限定し比較的安価かつサイズが小さく簡易な現場対応型装置の構築が可能と思われる紫外可視分光法を適用した簡易スクリーニング手法を提案することができた。その結果、中赤外分光法では対応が難しいと思われる比較的 low 濃度のフルフラール含有量の推定に成功した。波長 360～420 nm の波長に着目し、パターン認識技術を用いてフルフラール含有量の推定を行った結果、フルフラール含有量 0～6 mg/kg の範囲で良い推定精度 ($r^2=0.896$) が得られた。今回の結果から、変圧器劣化診断における要注意値 (1.5 mg /kg) 付近のスクリーニング検査

の可能性を示すことができた。ただし、推定に寄与すると思われる分光情報の帰属は不明確であることから、紫外可視分光遠法を用いた簡易スクリーニングにより要注意の変圧器（今後定期的な検査が必要と思われる変圧器）を簡易的に検査するツールとして用いるのが望ましいと思われる。その後の検査は中赤外分光法や従来分析法（HPLC法）による検査を実施するなどの使い分けを行うなど、CBMに対する計画を含めたシステム作りが期待できる。

3.5 参考文献

- (1) 大島誠一郎, 中村久栄, 小林浩「絶縁油のL*, a*, b*表色系に基づいた油入変圧器の劣化パラメータの推定」, 電気学会静止器研究会資料, SA-19-096 (2019)
- (2) Kohonen T. Self-Organizing Maps. Berlin/Heidelberg, Germany:Springer-Verlag; (1995)
- (3) Openshaw S. Neuroclassification of Spatial Data. Neural Nets:Applications in Geography, vol. 29. Kluwer Academic Publishers; 53-70(1994)
- (4) Kohonen T, Hynninen J, Kangas J, Laaksonen J. SOM_PAK The Self-Organizing Map Program Package, Technical Report A31, HelsinkiUniversity of Technology, Laboratory of Computer and Information Science(1996)
- (5) 春山智, 小林哲則「同画像処理による手ぶり確認」, 電子情報通信学会 1997 年総合大会講演論文集, 情報システム 2, Mar. 362(1997)
- (6) Das N, Abu-Siada A, Islam S. “New approach to estimate furan contents in transformer oil using spectroscopic analysis.” 22nd Australasian Universities Power Engineering Conference(2012)
- (7) Jiang J, Wang Z, Zhang C, Xu W, Feng Y. “Simultaneous detection of dissolved methane and ethane in transformer oil based on laser Raman spectroscopy.” Proceedings of the Fifth International Conference on Power Generation Systems and Renewable Energy Technologies(2019)

第4章 近赤外分光情報に基づいたフルフラール含有量の推定手法

4.1 緒言

CBM で重要なことのひとつに、迅速かつ簡便に現場で情報を取得し、それを短時間に情報共有・解析して診断を下すことが挙げられる。分光分析法は、ICT との親和性が高く現場対応型計測への展開の可能性を有し、かつその情報は物質の分子構造変化に基づいていることから、油入変圧器の劣化に伴う絶縁油中のフルフラール含有量推定とその情報取得・現場または遠隔での記録・解析に適していると考えられることから、CBM における計測システムの構築に適すると考えられる。

しかし、本論文2章で開発した中赤外分光法によるフルフラール含有量推定法は簡便・迅速ではあるものの現場対応が難しい側面があった。本論文3章においては、紫外・可視分光法を用いて比較的低濃度のフルフラール含有量推定に成功したが、外観変化に基づいたスペクトルパターン変化とフルフラール含有量との関係をパターン認識技術によって関係づけているため、直接的にフルフラールに関する分光情報を観察しているわけではない。CBM 実施のための一次スクリーニングとしては十分に活用可能であると思われるが、確定診断には判断に至る明確な根拠を求められることが多く、現場でその診断結果が受け入れられるか不明確である。中赤外分光法は有機物質の構造変化に基づいて診断することが明確であり、現場で受け入れられやすいと思われるため、一時スクリーニングと組み合わせて現場対応型の計測が確立できればより CBM の実施が容易になると考えられる。そこで、中赤外分光法よりも現場対応型装置が開発しやすいと思われる近赤外分光法に着目した。近赤外分光法は、中赤外光と紫外可視光の中間の周波数をもつ光であり、中赤外分光法と同じく有機物質の官能基に関する情報が得られる。ただし、中赤外分光法は分子の官能基の基準振動に関する情報が得られるが、近赤外光領域で観察できるのは分子官能基の倍音・結合音である（すなわち、吸収が弱く多くの情報が重なって観測される）。しかし、中赤外光に比べて可視光に近いいため試料に対して光の透過性が良く、可視分光法のような簡易な測定装置の開発に適している。そこで、市販の小型分光器と光源を組み込んだ可搬型の近赤外分光装置を試作するとともに、試作機を用いて測定した近赤外分光情報に基づいて絶縁油中のフルフラール含有量の推定を試みた。解析・推定の際、第2章「中赤外分光情報に基づいた絶縁油中フルフラール含有量の推定」で用いた説明変数の選定方法を適用し、提唱した波数選抜の方法が、異なる周波数

の光を用いる分光分析法に適用可能か否かを検証した。

4.2 実験試料と方法

4.2.1 実験試料

商業施設の高圧受電設備に設置されている変圧器（電圧 6.6 kV, 容量 30～1,500 kVA）76 台から採取した油を実験試料とした。また、理想的な劣化反応を模して作成した熱加速油と、新油にフルフラーレン (FF) を添加した FF 添加油を用意して解析に用いた。なお、試料は第 2 章で用いたものと同じである（詳細は第 2 章を参照）。

4.2.2 現場対応型の可搬型近赤外分光測定器の開発

(1) 近赤外線センサの選定

一般に近赤外分光法で用いられる光の波数帯はおおよそ $9,100\text{ cm}^{-1}$ (1,100 nm) 付近で 2 つに分けられる。この付近の波数帯で検出器が切り替わるためである。 $9,100\text{ cm}^{-1}$ より高周波側（可視光線に近い）では試料に対する光の透過性は優れているが分子の基準振動の第二、第三倍音の吸収帯であるため吸収が極めて小さい。 $9,100\text{ cm}^{-1}$ より低波長側（中赤外に近い）は第一、第二倍音や結合音に関する吸収が観察でき、光の透過性もある程度確保することができる。そこで、現場対応型の可搬型計測装置の製作を視野に、小型かつ第一、第二倍音や結合音に関する吸収が観察できることを条件に市販品を調査し、2 つのセンサを候補に挙げた。候補とした 2 つのセンサの仕様を表 4-1、図 4-1 に示す。

表 4-1 現場対応型装置用の近赤外分光センサ候補

機器名・メーカー	測定範囲	光学特性	測定方法	サイズ[mm]
C15511-01 浜松ホトニクス	$9,100\text{--}4,000\text{ cm}^{-1}$ (1,100-2,500 nm)	分解能：5.7 nm 精度：±0.5 nm	透過型	49×57×76
SG-1 ナノシード	$111,000\text{--}5,880\text{ cm}^{-1}$ (900-1,700 nm)	分解能：10 nm 精度：±1.0 nm	反射型	82×63×42.5



(a)C15511-01：浜松ホトニクス (b)SG-1：ナノシード

図 4-1 近赤外線センサ外観

表 4-2 に C-H 伸縮の近赤外領域吸収バンドの波数をまとめた⁽¹⁾。フルフルールは有機物であり、その化学式は $C_5H_4O_2$ である。表 4-2 に付記した C15511-01 と SG-1 の対応表より、対応数は C15511-01 が若干有利である。また、第三倍音より情報が強い結合音～第二倍音に対応している。

表 4-2 有機化合物のうち C-H 伸縮の近赤外領域吸収バンドの波数

帰属	波数帯[cm^{-1}]	C15511-01	SG-1
結合音	4,545 ~ 4,082	○	×
	7,692 ~ 7,042	○	○
第一倍音	5,780 ~ 5,682	○	×
第二倍音	9,091 ~ 8,163	○	○
第三倍音	11,765 ~ 10,526	×	○

次に、光学特性を比較すると C15511-01 が分解能・(波長)精度ともに上回っていた。候補に挙げた 2 つのセンサのレンタル品を使用し、測定系を含めた装置への組み込み方法を検討した。その結果、反射型である SG-1 は図 4-1 (b) のウィンドウに試料を密着させる必要があり、液体である絶縁油で測定系を構築する場合は適切な容器の選定や迷光対策などの工夫が必要であることがわかった。C15511-01 の場合、図 4-1 (a) の受光部に光ファイバを接続する必要があるが、光源と試料の間と試料から近赤外線センサの間は光ファイバを用いて入光、透過光をセンサ内に導くことができ、透過型測定を想定した

場合でも容器ホルダと容器は任意に選定可能であった。また、サイズは両センサともに一辺 100 mm 以内に収まることから、どちらも装置のコンパクト化に適すると思われた。C15511-01 のデータ取得範囲は、仕様の上では $9,100\sim 4,000\text{ cm}^{-1}$ ($1,100\sim 2,500\text{ nm}$) の波数域とされているが、レンタル品を試用したところ $10,000\sim 3,900\text{ cm}^{-1}$ ($1,000\sim 2,564\text{ nm}$) の範囲でスペクトル計測が可能であった。以上のことから、総合的に優れていた C15511-01 を現場対応型の近赤外分光測定器用のセンサとして採用することにした。

(2) 装置設計と試作

①仕様検討

近赤外センサ C15511-01 を組み込んだ測定系を構築するために必要な構成を図 4-2 に示す。センサ自体は手のひらサイズだが、光源やファイバケーブル、絶縁油を入れるセルとそれを固定するホルダをコンパクトに配することで持ち運び可能な計測装置を作成する必要がある。

また、光源や近赤外センサへの給電は、現場対応を考えると、AC アダプタとバッテリーどちらでも駆動できるようにしたい。外付けの AC アダプタによる給電は DC に変換する際のスイッチングノイズが測定誤差の原因となるため、装置組み込み型の安定化電源を使用することにした。さらに、絶縁油は測定装置のセンサ部などに直接接触させると洗浄に手間がかかる。キュベットなどの容器に入れて測定することが想定されるが、高価な石英セルなどを用いるとその洗浄や保守にも手間がかかることが想定された。そこで、安価な円筒形ソーダガラス製の容器に絶縁油を注入する方式を検討することにした。ある程度光路長が確保でき、かつオーバーレンジにならない範囲の光路長で、安価な市販品の容器を調査した結果、マルエム製のスクリュ管瓶 2ml (ソーダガラス製、口内径×胴径×全長： $\phi 5.4\times\phi 11.7\times 35\text{mm}$) を選定した(図 4-3)。

上述の近赤外センサ、測定系の構成、および測定時に絶縁油を入れて使用する容器に関してそれらの仕様を決定し、市販のケース (PELICAN AIR 1507：内寸法 (mm)： $385\times 289\times 217$) に収まるよう配する設計を外注 (㈱ビートセンシング) した。

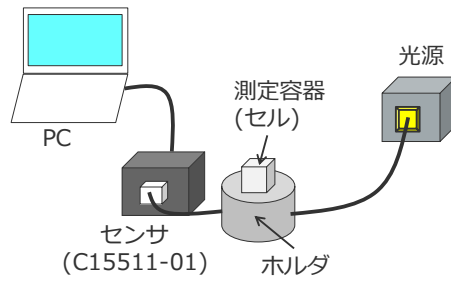


図 4-2 C15511-01 の測定に必要な構成



図 4-3 スクリュー管瓶 (2ml)

②試作機の設計検討

第一設計案を図 4-4 に示す。まず、ケースから取り出した際の持ち手の追加が必要と考えた。次に、光源及びホルダのサイズが選定した機器に対して大きく、また、バッテリーから受ける熱が光源、分光器等の測定系に影響する可能性に対応するため、断熱プレートを経た 2 層構造にすることとした。再設計結果（第二設計案）を図 4-5 に示す。これにより大まかな配置が決定できたことから、具体的な部品の選定、本体の強度を保つような補強と配置の微調整を行った最終設計案を図 4-6 に示す。最終設計案を基に、現場対応型近赤外分光器の施策を行った。

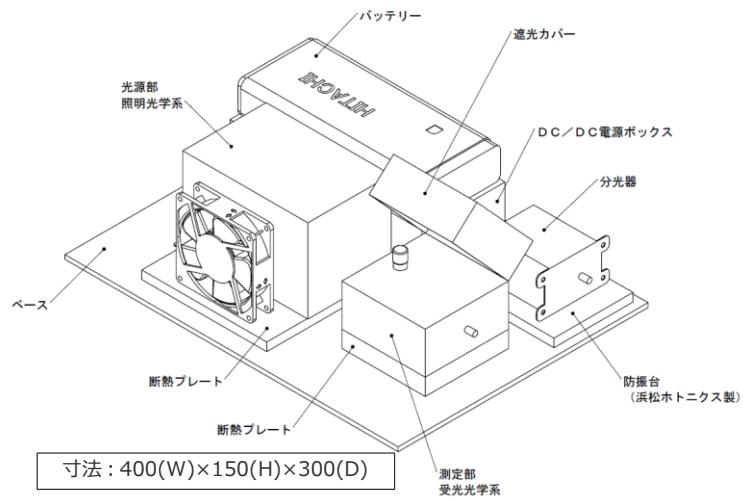


図 4-4 現場対応型近赤外分光器の第一設計案

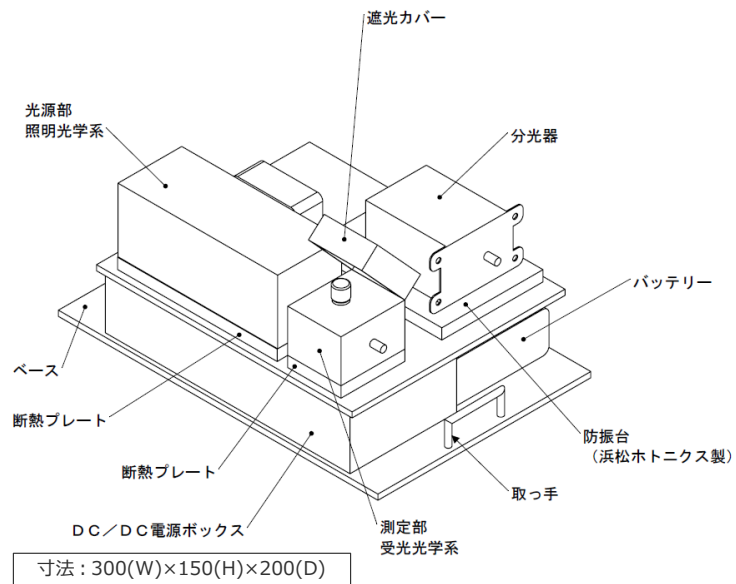


図 4-5 現場対応型近赤外分光器の第二設計案

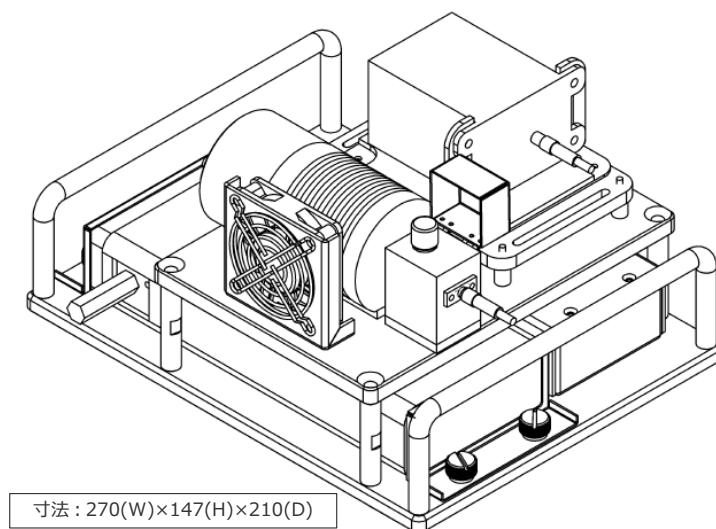


図 4-6 現場対応型近赤外分光器の最終設計案

4.3 結果と考察

4.3.1 現場対応型の近赤外分光測定器の施策

図 4-7 に試作・開発した近赤外分光装置の外観を、表 4-3 に装置仕様を示す。近赤外分光センサとして浜松ホトニクス製の C15511-01 を、光源としてタングステンランプを用いた。光源の光は円筒形のサンプル（検体）ホルダーに入射し、透過した光は石英製光ファイバを用いて近赤外分光器に入光・検出して FT(フーリエ変換)-NIR スペクトルを測定する。絶縁油試料を注入する測定容器には、現場での使いきりを想定して汎用的なソーダガラス製のスクリー管瓶（ $\phi 11.7$ mm, 株式会社マルエム製）を採用した。計測器は現場への持ち込みを想定し、装置全体をキャリーケースに収納可能なサイズに収まるよう各パーツを配して、総重量約 7kg と十分持ち運び可能なサイズ・重量に収めた。電源は DC12V で稼働でき、AC アダプタからの給電とバッテリー駆動どちらにも対応可能とした。バッテリー駆動時間は満充電で 2 時間であり、分光器 C15511-01 の所要測定時間は数秒程度である。保守対象とする変圧器の所有台数は需要家ごとに異なるが、小規模事業所で数台、大規模需要家でも数十台程度であるため、電源を入れたままにしなければバッテリー駆動だけで対応可能である。

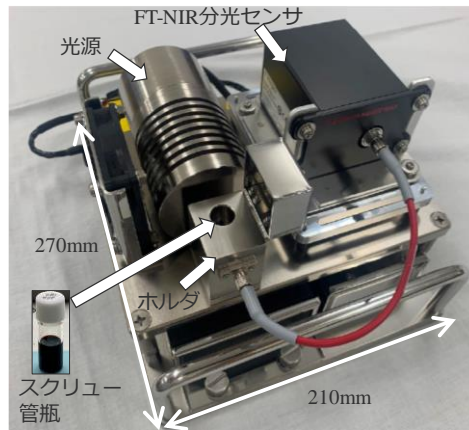


図 4-7 現場対応型の近赤外分光測定器の外観

表 4-3 近赤外分光測定器の構成部品と仕様

項目	内容
近赤外分光センサ	C15511-01(浜松ホトニクス)
光源	タングステンランプ(12V/22W)
絶縁油容器	スクリュー管瓶 2 ml (マルエム)
本体動作電圧	DC12V (AC100V アダプタ対応)
バッテリー容量	16,000 mAh
バッテリー駆動時間	2 時間
重量	7 kg
寸法[mm]	270 (W) × 147 (H) × 210 (D)

4.3.2 近赤外の吸光度スペクトルの測定

開発した計測器を用いて、各絶縁油試料を波数 $10,000 \sim 3,900 \text{ cm}^{-1}$ ($1,000 \sim 2,632 \text{ nm}$) の範囲で約 17 cm^{-1} 毎に測定し、1 検体あたり 359 個の波数ごとの吸光度データを得た。なお、測定手順とスペクトルデータ採取方法は付録 A1-6 に記載した。

変圧器から採取した全 76 検体の吸光度スペクトルと吸光度の二次微分スペクトルを図 4-8, 4-9 に示す。また、それぞれにピークを拡大した例を示す。近赤外の吸光度スペクトルにおいても、中赤外の吸光度スペクトルと同様に、二次微分処理により試料ごとに吸光度スペクトルパターンに差が見られ、違いが鮮明に確認できることが分かる。図

2-8 および図 2-9 の拡大図では、 $6,807\text{cm}^{-1}$ と $6,687\text{cm}^{-1}$ にあるピークが、二次微分処理により鮮明になった例が示されている。

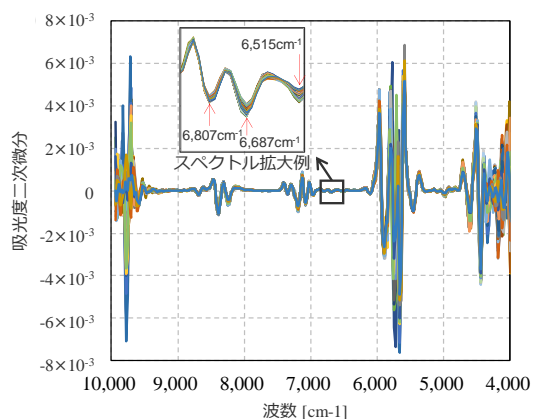
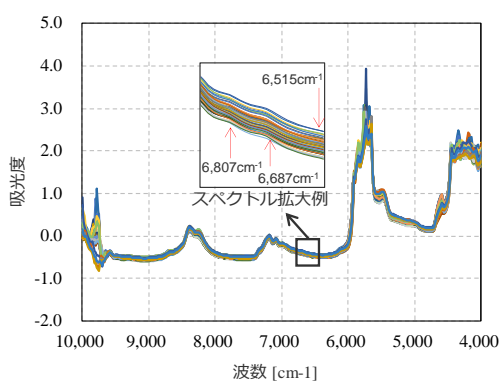


図 4-8 近赤外の吸光度スペクトル 図 4-9 近赤外の吸光度の二次微分スペクトル

近赤外分光法では有機物質の官能基に関する情報が得られる。絶縁紙のセルロースが劣化する過程で、アルデヒド基やケトン基を含む物質、OH 基（水）が生成することがわかっている⁽²⁾。目的とする物質（フルフラール）は、アルデヒド基を含む物質で、化学式は $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ である。近赤外分光法ではフルフラールを構成する分子の OH 基や CH 基や C-C などの振動の倍音や結合音を観察しており、それぞれに対応する波数（波長）の光の吸収が弱く、多くの情報が重なって観測される。その結果、フルフラールに関する情報を特定するのが難しい。一般にこのような場合、得られた測定範囲の全データ（本研究の場合は 359 個の波数ごとの吸光度データ、以下、全波数と称する）を説明変数として用いた解析が行われる。しかし、第 2 章で述べたように、スペクトルの中には同じ官能基に由来する情報が複数含まれるため、説明変数間で相関が生じる可能性がある。つまり、全波数を説明変数として使用すると、多重共線性により推定精度が悪くなることが懸念され、近赤外分光法で得られる情報は中赤外分光法で得られる情報よりもそれが顕著に表れる傾向がある。そのため、近赤外分光でも中赤外分光と同様に、多重共線性の問題を回避できる PLS 回帰によりフルフラール含有量を推定する。近赤外の吸光度二次微分値（波数ごとの吸光度）を説明変数、HPLC により得られたフルフラール含有量を目的変数として、絶縁油中のフルフラール含有量の推定を検討した。なお、7 点で二次微分処理

を行っているため、1~3 個目、357~359 個目の吸光度データは除外され、全波数は 353 個になる。

4.3.3 説明変数の選抜

PLS 回帰により多重共線性の問題は回避できるが、ノイズとなる波数帯を説明変数に加えることで推定の障害要因となる。そこで、中赤外分光と同様に、全波数での PLS 回帰に加え、採取油、熱加速油、FF 添加油の 3 種類の検体の吸光度二次微分値とフルフラール含有量との相関係数に着目して波数を選択した。

採取油、熱加速油、FF 添加油それぞれの相関係数プロットを図 4-10 に示す。タイトルの n は各絶縁油種の検体数である。近赤外の吸光度二次微分値と HPLC により測定した絶縁油中のフルフラール含有量との相関係数を調べた結果、中赤外分光と同様に、採取油の相関係数より熱加速油、FF 添加油の方が全体的に負の相関が大きかった。採取油では様々な環境の機器が混在しているのに対し、同一の環境下でフルフラールを生成させた熱加速油と、試薬のフルフラールを直接添加（含有量に直接かかわる情報が得られると思われる）した FF 添加油では、初期に使用された油の種類によるスペクトルパターンの違いや反応経路の違い、夾雑物が生成する反応がないなどの理由により、フルフラールの変化の影響がより明確に観察できたと考えられる。

次に、相関係数を閾値として波数（説明変数）を絞り込む。閾値を変化させたときに残った波数（説明変数の数）については付録 A4-2 に記載した。選択した波数帯を、横軸を波数とした縦線を用いて要約しパターンとして図 4-11 (a)~(e) に示す。図 4-11 の (a) は採取油の相関係数 -0.4 以下の波数帯、(b) は熱加速油の相関係数 -0.5 以下の波数帯、(c) は FF 添加油の相関係数 -0.94 以下の波数帯、(d) は (a)~(c) で採取油と共通かつ連続的な波数にそれぞれ対応している。(b) や (c) では新油やフルフラールに見られる以外の波数帯が残っているが、(a)~(c) で共通かつ、連続的な波数帯を選定した (d) では、新油やフルフラールの特徴が現れる範囲に絞り込まれていることがわかる。これらの選抜された波数帯について、採取油を用いて選抜された波数帯（説明変数）のみを用いた場合 (a)、熱加速油を用いて選抜された波数帯のみを用いた場合 (b)、FF 添加油を用いて選抜された波数帯を用いた場合 (c)、および熱加速と FF 添加の両方を考慮したうえで採取油との関係を整理した波数帯 (d) の 4 つの説明変数の組み合わせを用いてフルフラール

ル含有量を推定するモデルを作成して推定精度を比較した。

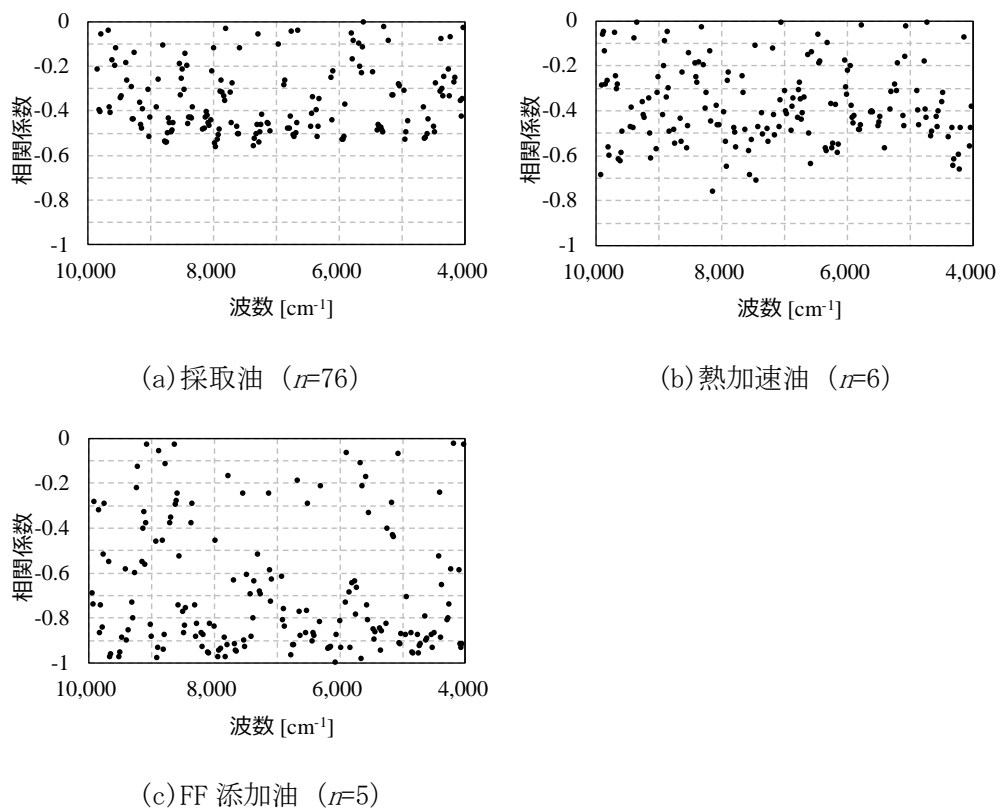


図 4-10 採取油，熱加速油および FF 添加油中のフルフラール含有量と近赤外の吸光度二次微分値との相関係数

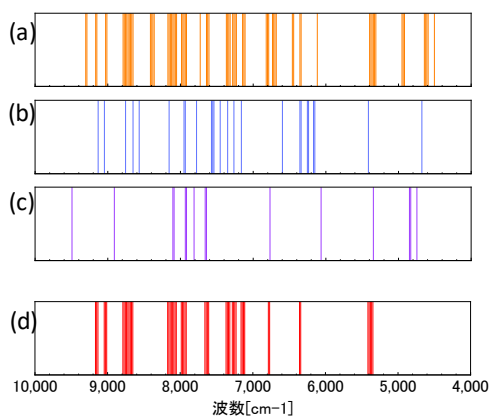


図 4-11 選択した波数帯

4.3.4 推定モデル構築

説明変数に全波数を使用した場合（説明変数 353 個）をパターン①とする。また、相関係数を閾値として波数を絞り込んだ結果（付録 A4-2）より、採取油、熱加速油、FF 添加油で r^2 が最も高いパターンを抽出する。採取油で相関係数-0.4 以下（説明変数 73）をパターン②とする。熱加速油で相関係数-0.5 以下（説明変数 25）をパターン③とする。FF 添加油で相関係数が-0.94 以下（説明変数 15）をパターン④とする。さらにパターン②～④で採取油と共通かつ、連続的な波数帯を残して選択した組み合わせ（説明変数 53）をパターン⑤とする。計 5 パターンのフルフラール含有量の推定結果に加え、中赤外分光との比較のために、中赤外分光の推定結果（図 2-9 のパターン⑤）を含めたものを図 4-13 に示す。横軸は HPLC で測定したフルフラール含有量の実測値、縦軸は推定値である。対角線上に点がプロットされるほど、実測値と推定値の誤差が少ないことを意味する。波数の数、および回帰決定係数 r^2 をまとめて表 4-4 に示す。図 4-12 よりいずれのパターンでも、5 mg/kg 前後の誤差が大きいものの、波数の選択によってより対角線上にプロットされることが分かった。

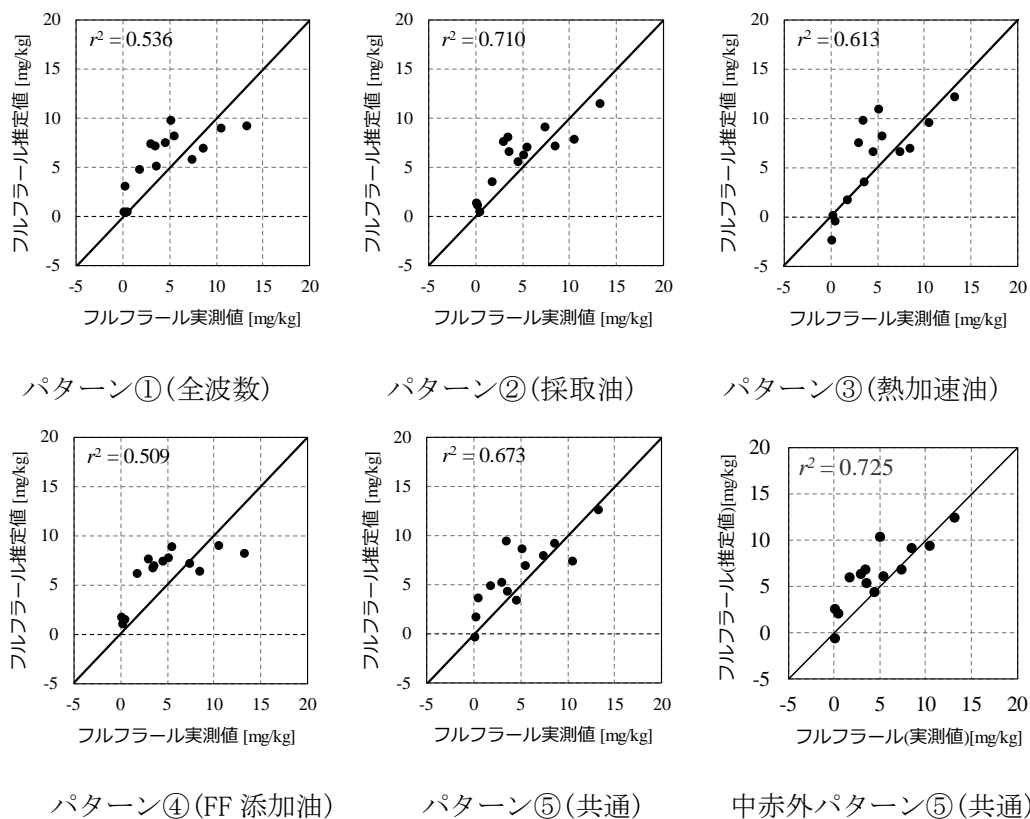


図 4-12 フルフラール含有量推定結果比較

表 4-4 パターンごとの波数の数と r^2

パターン	①全波数	②採取油 $r \leq -0.4$	③熱加速油 $r \leq -0.5$	④FF 添加油 $r \leq -0.94$	⑤共通
波数の数	353	73	25	15	53
PLS 回帰の 決定係数 r^2	0.536	0.710	0.613	0.509	0.673

説明変数として用いる波数を選択して PLS 回帰を行った結果、有機物質の官能基の基準振動の情報に基づいた中赤外分光法を用いた推定 ($r^2=0.716$) とほぼ同様の推定結果 (パターン②: $r^2=0.710$, パターン⑤: $r^2=0.673$) が得られるパターンがあることがわかった。官能基の情報 (光の吸収) が弱く多数の情報が重なって観察される近赤外光を用いた可搬型装置を使用し、さらにソーダガラス製の円筒形スクリー管瓶を用いた測定系であることを考えると、十分に許容可能な推定結果だと考えられる。一般に、光が透過しにくい中赤外光は物質に対する吸収が大きいいため、このような円筒形ガラス容器を用いた測定は不可能である。光の透過しやすい近赤外光は、ある程度の厚みを持った汎用的な容器 (円筒形のソーダガラス製) に入った試料をホルダに挿す、または溶液などに光ファイバを挿入するような状況で短時間での情報取得が可能である。しかし、光の透過性が良いことは物質の吸収が小さいことを意味しているため、分光情報の解析が難しい。今回、円筒のガラス容器に入れた絶縁油に対して近赤外領域の情報解析に成功したことで、非破壊かつ現場対応型の診断装置の開発が可能となった。

4.3.5 2次元相関分光法による中赤外と近赤外分光情報の関係把握

前述のように、中赤外分光法にて提案した相関係数に基づいた波数選択法は、近赤外分光法においても有用であることを示すことができた。ここでは、近赤外分光法で使用した波数がフルフルール含有量の推定に妥当なものか判定する。今回は、第2章で示した中赤外領域で特定できた、推定に有用な波数帯と近赤外分光法にて選抜された波数帯の相関関係を調べるため2次元相関分光法を用いた。2次元相関分光法は、X軸方向とY軸方向にスペクトルを展開し、それぞれの波数帯の相関を調べる手法である⁽³⁾。2次元相

関の実施には、大阪電気通信大学の森田 成昭教授が配布しているフリーソフト 2Dshige を用いた⁽⁴⁾⁽⁵⁾。図 4-13 に中赤外吸光度スペクトルと近赤外吸光度スペクトル（採取油 76 検体）の 2 次元相関解析結果を示す。

フルフラールに関する情報が中赤外領域で現れるのは、アルデヒド基の変化では主に $1,740\sim 1,720\text{ cm}^{-1}$ や $2,820\text{ cm}^{-1}$ に、ケトン基の変化では主に $1,725\sim 1,705\text{ cm}^{-1}$ に観測される。これらは、中赤外領域では基準振動として観察されるので、倍音・結合音が観察される近赤外分光で選択した波数との関係が確認できれば、選択した波数の妥当性を確認することができる。そこで、採取油、熱加速油、FF 添加油の共通波数であるパターン⑤で選択した波数と、同様に中赤外分光でのパターン⑤(共通波数)との関係に着目する。図 4-13 の下に中赤外領域で特定した有用波数帯（図 2-11 (d) のパターン）のパターンを、図 4-13 の左には近赤外領域で特定できた有用波数帯（図 4-12 (d)）のパターンを配した。赤い斑点は正の相関、青い斑点は負の相関があることを示す。図 4-13 中のいずれかの交点で赤い斑点があれば、近赤外領域の有用波数帯が中赤外領域の有用波数帯と正の相関があるといえる。

近赤外のパターン⑤における PLS 回帰の推定に寄与が大きいと思われる標準偏回帰係数の上位 10 波数、具体的には $5,346\text{ cm}^{-1}$, $6,357\text{ cm}^{-1}$, $7,111\text{ cm}^{-1}$, $7,368\text{ cm}^{-1}$, $8,071\text{ cm}^{-1}$, $8,670\text{ cm}^{-1}$, $8,687\text{ cm}^{-1}$, $8,705\text{ cm}^{-1}$, $9,013\text{ cm}^{-1}$, および $9,133\text{ cm}^{-1}$, に注目した。同様に中赤外のパターン⑤における標準偏回帰係数の上位 10 波数、 740 cm^{-1} , $1,360\text{ cm}^{-1}$, $1,711\text{ cm}^{-1}$, $1,713\text{ cm}^{-1}$, $1,717\text{ cm}^{-1}$, $1,719\text{ cm}^{-1}$, $1,721\text{ cm}^{-1}$, $2,818\text{ cm}^{-1}$, $2,820\text{ cm}^{-1}$, および $2,822\text{ cm}^{-1}$ に注目して、中赤外の波数帯を 4 区間 ($700\sim 1,000$, $1,000\sim 1,500$, $1,500\sim 1,800$, $2,800\sim 3,000\text{ cm}^{-1}$)、近赤外を 5 区間 ($4,800\sim 4,400$, $6,300\sim 5,800$, $9,000\sim 7,000\text{ cm}^{-1}$) に分割し、それぞれの波数帯間の関係を、2 次元相関分光法にて確認した。その結果、選抜の結果近赤外でフルフラール含有量推定に選ばれた波数は中赤外領域で観察された波数と吸光度二次微分値において相関が確認できたことから、近赤外領域で選択した波数の妥当性が示された。同時に、提案した相関係数に基づいた説明変数選択方法は、光の周波数が異なる領域の分光法においても適用できる可能性が示された。

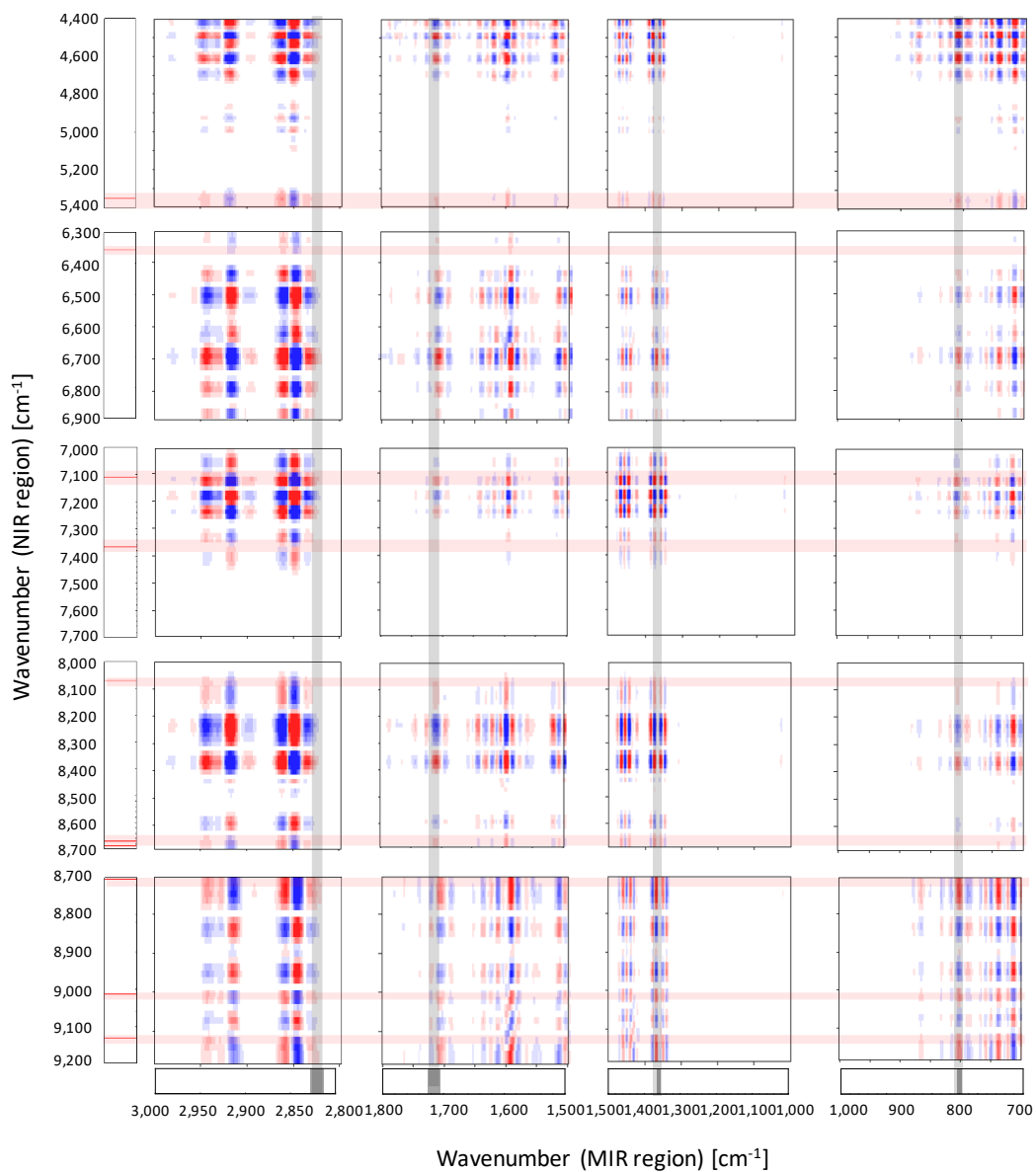


図 4-13 近赤外分光と中赤外分光の波数間の 2 次元相関

4.3.5 現場対応型診断の確立（フィールドテスト）

(1) 診断ソフトと現地診断装置

可搬型装置開発とそのデータ処理手順が確立できた。ここでは、現場対応可能な計測システム化を考え、開発した近赤外分光測定装置と組み合わせて用いる、PC、タブレット等の電子端末で使用できる診断ソフトを開発した(図 4-14)。

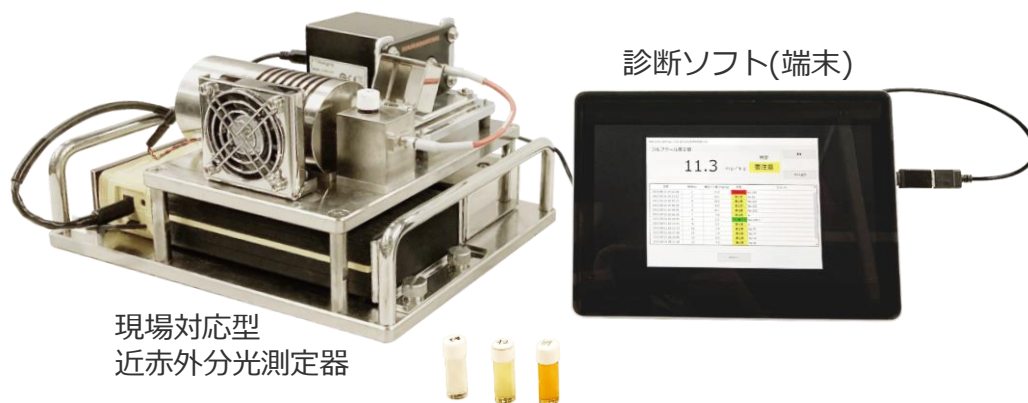


図 4-14 油入変圧器の現地診断装置の構成

診断自体は、ソフトの測定ボタンを押すことで簡単に実施でき、フルフラール含有量の一般的な基準値に基づいた絶縁油劣化度合いの判定結果が自動的に表示されるようにした。ソフトウェアを使用した分析手順の流れを図 4-15 に示す。測定の際用いる絶縁油は 2 ml 程度であり、採油の手間が削減される。また、診断ソフト画面を図 4-16 に示す。図 4-16 中の赤丸の番号をつけた箇所を説明する。

- ①測定ボタン：押下するとフルフラール含有量推定を開始する。
- ②結果表示：推定が終わると、自動的に推定値が表示される。
- ③判定表示：良（1.5 mg/kg 未満）、要注意（1.5～15 mg/kg）、交換推奨（15 mg/kg 超過）の 3 段階評価を自動的に行う。
- ④測定履歴表示：過去に測定した結果を測定日時と共に表示する。コメントも追記可能。
- ⑤ファイル出力ボタン：④のデータ＋装置温度、吸光度スペクトルデータ等を一括で出力する。
- ⑥メニューボタン：分光器センサ設定、入力データと比較するためのリファレンス（空容器）データの測定が可能。



図 4-15 現地診断装置の分析の流れ



図 4-16 診断ソフト画面

(2) フィールドテストの実施

開発した測定器とソフトからなる診断装置を用いて、実際に行われている油入変圧器の年次点検時に、パターン②とパターン⑤の推定モデルを用いて実現場での使用を想定したフィールドテストを行った(図 4-17)。装置をキャリーケースから出し、装置を準備し、採油容器に絶縁油を採取しホルダにセットし、フルフラール含有量の推定値を導出するまでの一連の作業を 8 分程度で実施できた。また、診断ソフトを起動して、フルフラール含有量の推定結果を表示するだけであれば 1 分以内に実施できた。

パターン②、⑤の推定結果に、フィールドテストの推定結果を追加したものを図 4-18

に示す。計3検体を採取し推定を行った。表4-2の結果と比較して、フィールドテストの測定結果の推定精度は、評価データの精度から大きく逸脱するものではなく、許容範囲と判断した（パターン②： $r^2=0.710 \Rightarrow 0.730$ ，パターン⑤： $r^2=0.673 \Rightarrow 0.664$ ）。

今回のフィールドテストで得られた絶縁油のフルフラール含有量は、6 mg/kg 未満の低濃度のものであった。実際に稼働中の変圧器で交換を要するほどに劣化が進行している現場は稀である。今回のフィールドテストは、開発した現場対応型システムの現場での測定可能性を示すにとどまった。しかし、現場での簡易計測が実現できたことから、今後、フルフラール含有量 6 mg/kg 超を含めた多くの測定結果が収集でき、CBM 実施のための方法が提示できたと思われる。



図 4-17 フィールドテストの様子

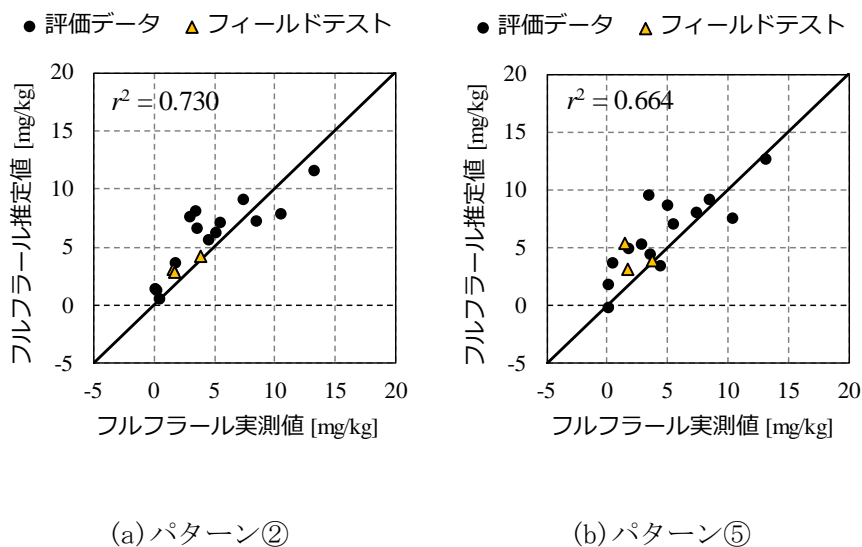


図 4-18 フルフラール推定結果（フィールドテスト）

4.4 結言

本章では、迅速かつ簡便に情報を取得し、それを短時間で解析して診断を下す手法の開発を目的とした。また、その際、確定診断として現場でその診断結果が受け入れられるものを目指した。

中赤外分光法と同じく有機物質の官能基に関する情報が得られ、中赤外分光法よりも現場対応型装置が開発しやすい近赤外分光に着目した。

市販の小型分光器と光源を用いて可搬型の近赤外分光装置を試作するとともに、試作機を用いて測定した近赤外分光情報に基づいて絶縁油中のフルフラール含有量の推定を試みた。さらに、迅速かつ簡便に情報を取得し、それを短時間で解析できるか、年次点検の場でフィールドテストを行った。

その結果、中赤外分光の吸光度スペクトルを用いた推定結果と遜色ない精度で、微量な絶縁油で専門知識がない者でも絶縁油の劣化状態を数分程度で簡単に推定できる現地診断装置を開発することができた。

4.5 参考文献

- (1) Stuart, Barbara H : “Infrared spectroscopy: fundamentals and applications.”
John Wiley & Sons(2004)
- (2) Emsly AM. “The kinetics and mechanisms of degradation of cellulosic insulation in power transformers. Polymer Degradation and Stability”,
vol. 44, pp. 342-349(1994)
- (3) 森田成昭, 新澤英之, 尾崎幸洋 : “講座 赤外分光測定法—基礎と最新手法 第Ⅱ部 各種測定法 第12回 20. 二次元相関分光法”, 分光研究, 60 巻 6 号(2011)
- (4) 2DShige, <https://sites.google.com/view/shigemorita/home/2dshige>
- (5) Morita, Shigeaki : “Chemometrics and related fields in python. ”,
Analytical Sciences, No. 36, vol. 1, pp. 107-112(2020)

第5章 結論

本論文では、CBM情報に基づいた電気設備の管理を実現するための第一歩として、簡易かつ現場対応が容易な油入変圧器の絶縁劣化診断法の開発を目的とした。本研究の成果を以下にまとめる。

1. 中赤外分光法（分子官能基の基準振動）に基づいて絶縁油中のフルフラール含有量（0～13 mg-furfural /kg-oil）を推定できる手法を開発した。絶縁油の組成は複雑であり、かつフルフラールの反応経路は複数存在するなどの理由で分光情報も複雑に変化することから、相関係数に基づいて目的物質（フルフラール）の情報を整理・選択して推定モデル作成のための説明変数の選抜方法を提案・実施した結果、実機絶縁油中フルフラール含有量推定に分光計測手法を適用することの妥当性を示すことができた。
2. 紫外・可視分光法（絶縁油劣化に伴い外観変化）に基づいて比較的低い含有量範囲（0～6 mg/kg）におけるフルフラール含有量推定法を開発することができた。中赤外分光法は現場計測とラボ計測の中間的な手法となるため、CBMの中では現場で要注意レベルの変圧器を特定するなどの一次スクリーニング的な検査を行うのに適していると思われる。
3. 近赤外分光法（分子官能基の倍音・結合音）に基づいた情報を現場で短時間に取得可能な可搬型計測機とソフトウェアを開発し、交換推奨レベルの変圧器を現場で特定できる可能性を示した。中赤外分光法で提案した目的変数選抜方法を近赤外分光情報にも適用し、提案した手法が周波数帯の異なる分光情報にも有用であることがわかった。また、可搬型計測器とソフトウェアを実際の保守点検作業に付随して使用し、現場で短時間かつ特別なスキルのない作業者が使用してもCBMに資する情報取得が可能であることを示すことができた。

以上のことから、目視に替わる一次スクリーニングツール開発に関する基礎データ、および有機分子の構造変化に基づいて現場で診断可能なシステムの構築（可搬型装置とソフトウェア、フィールドテストの実施）ができた。本論文において提案した3つの分光分析法に関して、フルフラール含有量の予測に関する推定精度と推定含有量範囲を図

5-1 に示す。また、熱加速試験において得られた絶縁油中のフルフラール含有量の経時変化に基づいて推定した、寿命 20 年を想定した油入変圧器中絶縁油のフルフラール含有量経年変化の推定結果を示す。熱加速劣化試験におけるフルフラール生成に関する速度定数は 0.137 d^{-1} であり、寿命 20 年を想定した変圧器に封入された絶縁油中のフルフラール生成に関する速度定数は 0.308 y^{-1} と推定でき、図 5-1 に示した土標準誤差を考慮することにより寿命推定の誤差範囲を見積もることができる。たとえば、稼働 16 年目（フルフラール含有量 4.37 mg/kg ）に紫外可視分光法により推定された寿命はそれぞれ 19.4～20.3 年の範囲に収まり、稼働 19 年目（フルフラール含有量 11.02 mg/kg ）に近赤外分光法（可搬型装置）により推定された寿命は 19.7～20.3 年の範囲に収まることがわかる。フルフラール生成に関わる速度定数は変圧器の稼働状況や現場環境などにより若干変化する可能性があるが、現場対応型装置を導入することにより、データに基づいた油入変圧器の劣化診断とそれをベースとした CBM、さらにはアセットマネジメントが実用的に運用できるものと思われる。ただし、従来の診断法に替わる手法を現場に適用する場合、導入のしやすさはもちろんのこと、従来法との整合性も重視される傾向がある。とくに分光分析手法を用いて絶縁油中のフルフラール含有量を推定する場合、フルフラールに関わる情報に基づいた推定手法となっていることを示す必要があると思われる。本論文で開発した方法は、現状で行われている診断法（目視による経験的な判断、外注機器分析結果による確定診断）との整合性も確保できていると思われる。また、専門知識を持たない保守管理者が簡便かつ短時間（数分程度）で診断が可能なシステムの構築ができたことがフィールドテストにより実証できた。今後、現場でこれらの計測システムを用いたデータを取得し蓄積していくことで、CBM とその先にある AM へと展開できる可能性を示すことができた。

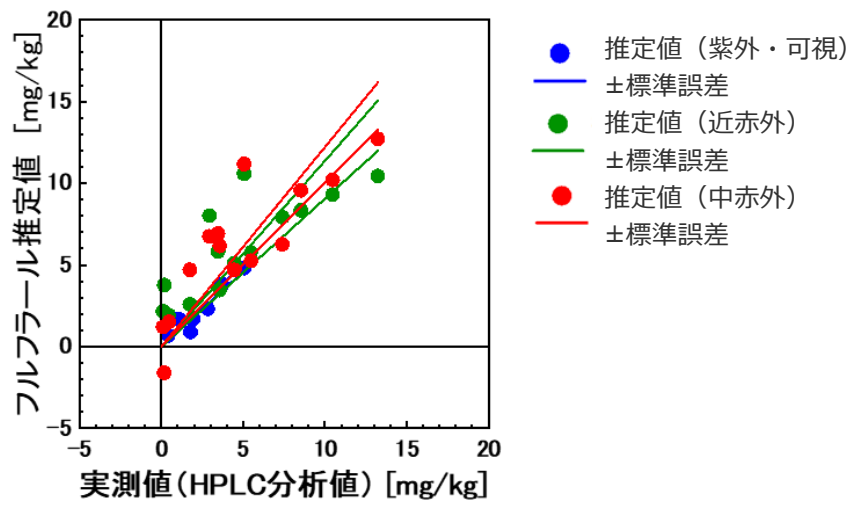


図 5-1 紫外・可視，近赤外，および中赤外分光法における推定精度（標準誤差範囲）
の比較

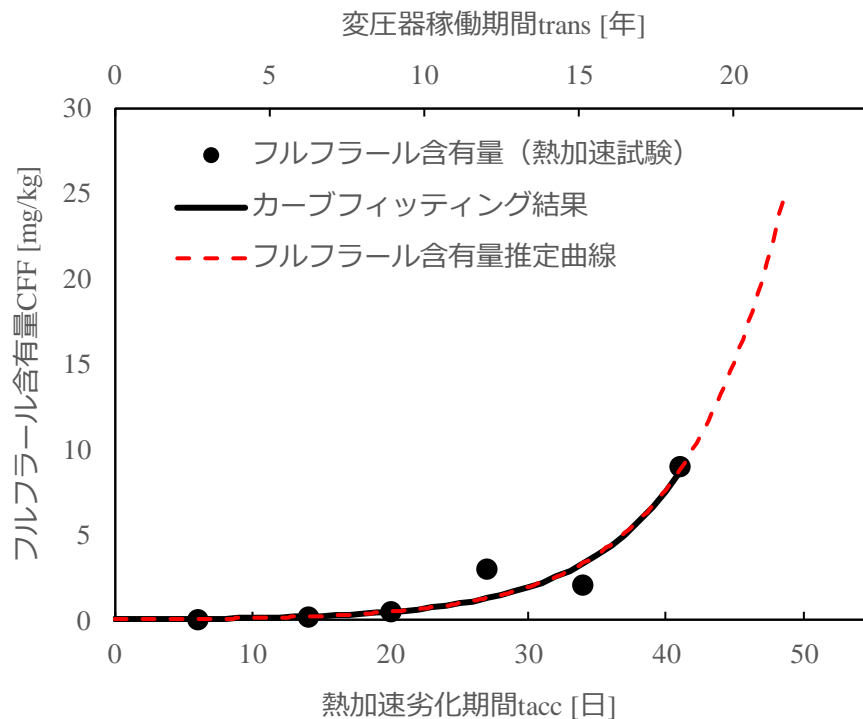


図 5-2 熱加速劣化試験結果に基づいて推定した寿命 20 年（フルフラール 15 mg/kg）
の変圧器劣化予測

謝辞

本研究の実施と、学位論文を執筆するにあたり、多くの方々のご指導、ご協力を頂きました。ここに謝意を表す。

本研究の推進方法の提案、問題点の指摘、ならびに論文のとりまとめにあたり、丁寧なご指導を頂いた三重大学大学院地域イノベーション学研究科 末原憲一郎教授、三重大学大学院生物資源学研究科 橋本篤教授に厚く御礼申し上げます。筆者は分光分析に関しては知識が浅く、座学、実験両面において基本的な知識からご教授いただき、大変勉強になるとともに、励みにもなった。論文の指導においては、ストーリーの組み立て方や先行研究の調査方針など、今後の論文作成にも活かせる骨子となる考え方を教えて頂い

た。

また、本研究の成果を基に、三重大学と特許を共同出願（特願 2023-122951）することと相成った。橋本教授，末原教授ならびに，三重大学みえの未来図共創機構知的財産マネジメント部門(大学院地域イノベーション学研究科) 狩野幹人准教授，三重大学みえの未来図共創機構知的財産マネジメント部門 小玉一徳助教には，特許共同出願における打ち合わせ，調整等で大変お世話になった。ここに深く感謝する。

狩野幹人准教授は，三重大学大学院地域イノベーション学研究科 西村訓弘教授とともに，筆者の地域イノベーション学科在学中のプロジェクト・マネジメント教員として研究進捗に関する相談，本研究にとらわれないものの見方の提案，バリューチェーンを意識した発展性の提示など，貴重なアドバイスを頂いたことを深く感謝する。

今回，直属の上司である株式会社トーエネック技術研究開発部研究開発グループ 中村久栄研究主査には，筆者が博士課程に入る後押しをしていただいたほか，共著者として論文作成，進捗全般に係る貴重なご指導と，打ち合わせへのご同席を賜り，厚く御礼申し上げます。

さらに，筆者が所属する株式会社トーエネックにおいては，PLS 回帰のプログラム作成や推定作業全般に多大な貢献をしていただいた技術研究開発部 伏見文弥研究員，絶縁油の採油にご協力頂いたお客さまサービス部保安センターの皆様，博士課程に進むことをご承認いただき，温かく見守っていただいた技術研究開発部 小林浩部長，および中井一夫グループ長，事務全般でお世話になった高津未央担当課長など，非常に多くの方の助けを得て本研究を実施することが出来た。ここに記して敬意を表し，深く感謝申し上げます。

最後に，本研究に従事するにあたり，家事・育児面で妻・彩子に大きなご負担をかけた。ここに深くお詫びするとともに，これまでの絶大なる支援に深く感謝したい。併せて，共に過ごす時間を減らしてしまった娘・花澄にも深くお詫びするとともに，自由闊達に育ってくれたことに感謝したい。

以上の方々および，ここには書ききれなかった多くの方々に，ここに敬意を表し，深く感謝申し上げます。

付録

A1. 基礎的事項

A1.1 油入変圧器の劣化に伴うフルフラールの生成

(1) 油入変圧器の劣化フローとフルフラールの位置づけ

油入変圧器の劣化フローを図 A1-1-1 に示す。油入変圧器の絶縁材料のうち、絶縁紙は劣化すると変圧器を更新する必要があるため、絶縁紙の劣化状態を把握することは CBM の観点から非常に重要である。絶縁紙の劣化は、紙を直接採取して分子間の結合度合い（引張強度）を確認する平均重合度測定と、絶縁紙のセルロースが劣化する過程で絶縁油中に生成される物質を測定する手法に大別される。平均重合度測定は、稼働中の変圧器から紙を採取することは困難なので、主に撤去した変圧器の状態を確認する際に実施されている。そのため、稼働中の変圧器に対する絶縁紙の劣化診断では、絶縁油中に生成される物質を測定する手法が用いられる。生成される物質の中で最も実施されているのはフルフラール含有量測定である。

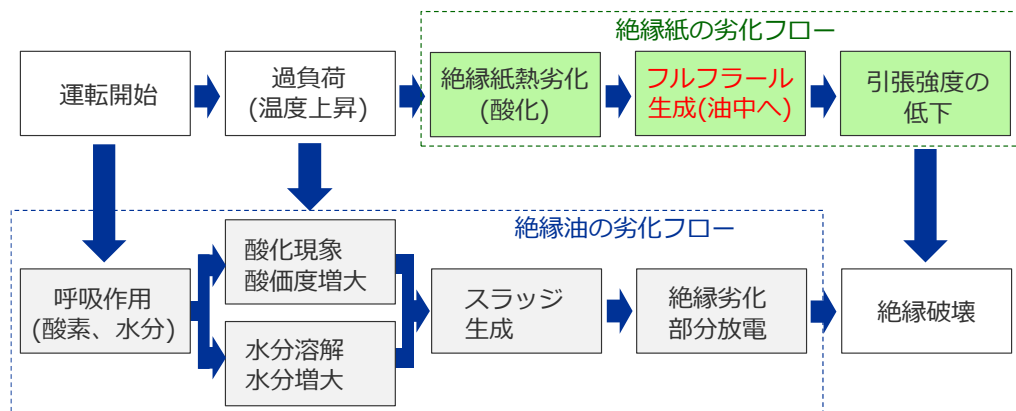


図 A1-1-1 油入変圧器の劣化フロー

(2) フルフラールの概要と生成経路

絶縁紙の構成物質であるセルロースは、多数のグルコース（化学式： $C_6H_{10}O_6$ ）が縮合重合してできた物質で、化学式は $(C_6H_{10}O_5)_n$ である。また、フルフラールは、アルデヒド基を含む物質で、化学式は $C_6H_4O_2$ である。セルロースの劣化過程ではフルフラール含むアルデヒド基やケトン基を含む物質、OH基（水）も生成する。フルフラールの反応経路は複数存在し、複雑な有機成分（官能基）の構造変化を伴う（図 A1-1-2）⁽¹⁴⁾。そのため、

絶縁油中のフルフラール含有量を測定する場合は、分子構造に基づいた分析が必要となる。

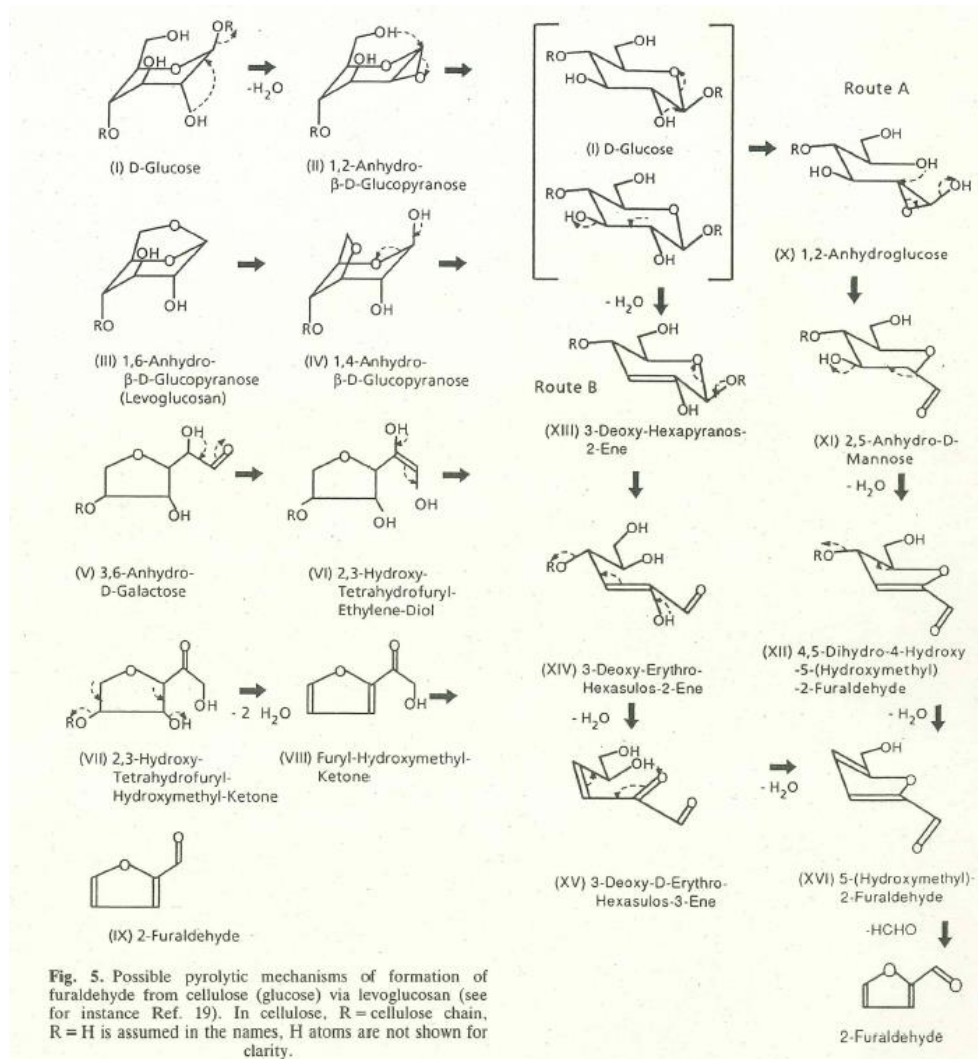


図 A1-1-2 セルロース（グルコース）からフルフラールが生成する過程

(Emsly AM. “The kinetics and mechanisms of degradation of cellulosic insulation in power transformers. Polymer Degradation and Stability”, vol.44, pp. 342-349(1994) より抜粋)

A1.2 既存の分析手法（高速クロマトグラフィー）

1.2.1 項で述べたように、絶縁油中のフルフラール含有量を測定する場合は、分子構造に基づいた分析が必要である。一般的に、フルフラール含有量の測定には高速液体クロマトグラフィー（High Performance Liquid Chromatography : HPLC）が用いられる。

HPLCは、カラムを通過する物質の時間差を利用することで、物質中に含まれる成分を定性的に分析し、標準溶液の分析結果と比較して定量する手法である。絶縁油中のフルフラール含有量を抽出するためのHPLCでは、洗浄・溶出を要するため試料の前処理と分析条件の最適化が必要であり、測定には専門的な知識を要する。そういった側面から、HPLCは1.1.3節で述べたように専門の業者に委託するのが一般的である。

A1.3 分光分析法

A1.3.1 分光分析の概要

フルフラール含有量の測定手法としては従来用いられていないが、分子構造に基づいた分析が可能な手法として、分光分析がある。分光分析は、光の放射あるいは吸収する光をエネルギー別（用いる光の種類に応じて波長 nm や波数 cm^{-1} を用いて表現される）に分割して測定、スペクトル情報を得る。物質を構成する分子固有の波長・波数に現れる吸収を見つけることで、物質の成分や特性を定量的・定性的に分析する方法である⁽¹⁵⁾。物質に光を入射すると、光が物質に吸収される。物質に入射する光の強度を I_0 、透過後の強度を I とすると、光の吸収の強さを表す吸光度 A は次の式で定義される。 \log は底が 10 の対数関数である。

$$A = \log \frac{I_0}{I} \dots\dots\dots (A-1)$$

光の波長領域によってどの波長にどの情報が現れるかは異なる。どの波長の吸光度にどのような特徴が現れるかにより物質の成分や特性を分析する。

光の波長領域によって分光分析手法は異なる。波長領域に対する分類を図 A1-3-1-1 に示す。

	紫外光	可視光	近赤外光	中赤外光	遠赤外光
〈波長〉	200nm	400nm	800nm	2,500nm	25,000nm
〈波数〉			12,500 cm^{-1}	4,000 cm^{-1}	400 cm^{-1}

図 A1-3-1-1 光の波長領域（波長・波数）に対する分類

中赤外光（波長 2,500–25,000 nm・波数 400–4,000 cm^{-1} ）では、有機物質の分子の振動運動に由来する吸収が現れる。ある特定の分子構造に特有な振動は分析に役立つ。つまり、有機物の官能基の構造に関する情報が得られる。振動は分子ごとに異なる。分子は光を吸収するが、吸収する光は分子の振動によって決まるので、物質の同定が可能になる。中赤外光は、主に分子の振動の基本音(fundamental tone)を観測する。

近赤外光（波長 800–2,500 nm・波数 4,000–12,500 cm^{-1} ）では、分子の基準振動の倍音(overtone)、結合音(combination tone)を観測する。倍音・結合音は基本音に比べて発生しにくい禁制遷移である。禁制遷移は吸収が弱いので物質に対する光の透過性に優れ（その反面、物質に由来する光の吸収は弱い）、水分を多く含む検体の測定に強みがある。ただし、近赤外光の領域では、弱い吸収の倍音・結合音が多数重なったスペクトルが得られることから、その情報解析は中赤外分光領域のスペクトル解析より難しい。

紫外・可視光（波長 200–800 nm・波数 12,500–50,000 cm^{-1} ）では、元素の最外郭電子の遷移に関する情報を得られる。赤外光で得られた物質の振動情報は得られないので、吸光度の変化によって大雑把に成分量を算出する。

このように、分光分析手法ごとに特徴があり、用いる領域の波長に応じた物質のレベル（電子～分子）の情報が得られるため、それぞれを使い分けたり組み合わせたりして使用される。多くの文献には、それぞれの物質がどの波長・波数に吸収を持つかが示されている。しかし、真空中に1分子が存在するような理想的な状態で得られた情報は、現実の物質の測定に対しては波長・波数シフトが起こり、ブロードなピークとして観察される。劣化進行中の絶縁油中には、フルフラール以外の様々な物質の変化が同時並行で起こるため、その組成は複雑である。スペクトル情報もまた、複雑に変化する。

A1.3.2 全反射減衰法

2章(中赤外)で用いた全反射減衰法(Attenuated Total Reflection:ATR)は、試料表面で全反射する光を測定することで、試料の吸光度スペクトルを得る手法である。ATR法の測定は反射面と試料を接触させるだけでよく、片付ける際も反射面から試料を取り除き表面を拭くだけで良いので比較的測定が容易という特徴がある。

全反射減衰法の測定模式図を図A1-3-2-1に示す。ダイヤモンドでできた中赤外線透過

過する反射面に資料を密着させ、試料内部にもぐり込んで反射する全反射光を測定して試料の吸光度を得る。中赤外光は試料表面から数 μm 程度までもぐり込む、このもぐり込み深さ dp は空気中での中赤外光の波長 λ 、入射角 θ 、反射面の屈折率 n_1 と試料の屈折率 n_2 に依存し、次の式(A-2)で表される。

$$dp = \frac{\lambda/n_1}{2\pi\sqrt{\sin^2\theta - (n_2/n_1)^2}} \dots\dots\dots (A-2)$$

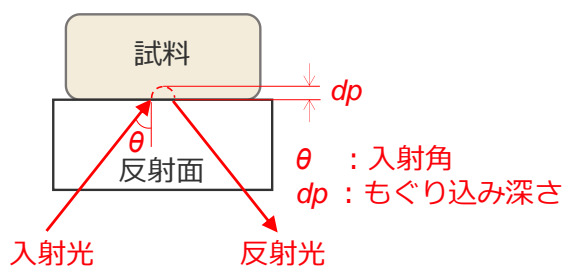


図 A1-3-2-1 全反射減衰法の測定模式図

A1.3.3 透過法

3章(紫外・可視)、4章(近赤外)で用いた透過法は、基本的なスペクトル測定方法のひとつである。試料に光を照射し、透過した光の強度から吸収した波長とその量を算出する分光法である。照射に使用される光としては、主に紫外線、可視、赤外線が用いられ、透過光はその波長に応じた分光器が使用される。

透過法の測定模式図を図A1-3-3-1に示す。ここで、入射光を I_0 、透過光を I とすると、吸光度 A は次の式(A-3)で表される。

$$A = -\log \frac{I}{I_0} \dots\dots\dots (A-3)$$

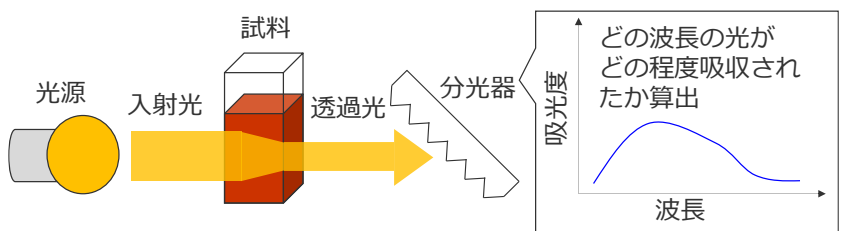


図 A1-3-3-1 全反射減衰法の測定模式図

A1.4 自己組織化マップ(SOM)

クラスタリング手法として自己組織化マップ(SOM)を適用した。SOMは教師なし学習に基づくニューラルネットワークモデルである。同様の手法であるk-平均法と比較すると、SOMは誤認識率が低い利点がある。さらに、SOMは散乱の度合いが大きいデータに適しているといった特徴を持っている。

SOMのアルゴリズムにより高次元空間からトポロジー保存マッピングが提供される。マップは二次元の六角形の格子で形成される。マッピングは入力データ間の相対距離を保存しており、相対距離が近い入力データは近傍のユニットとしてマッピングされる。

SOMは、多次元データの分類を直感的に理解したり、探索的に分析したりするために、様々な分野で利用されている。例えば、病院や介護施設における臨床事故防止のための分析技術に関する研究(*1)や、手術における特異な操作を伴う判定手法への応用に関する研究(*2)などが報告されている。

*1: 下井信浩, 間所洋和 「3軸加速度計とピエゾ荷重センサを用いたベッドモニタリングシステムに関する研究」, 計測自動制御学会論文集 49 巻, 12 号, pp.1092-1100(2013)

*2: 中屋友佑, 石井 千春, 中茎 隆, 西谷 要介, 疋田 光孝「表面筋電位を用いた手術手技に対する特異操作の判別手法」 電気学会論文誌 D (産業応用部門誌)132 巻, 2 号, pp. 241-249(2012)

A1.5 隠れマルコフモデル(HMM)

観測シーケンスにおいて有用な推定モデルとして、隠れマルコフモデル(HMM)がある。HMMは信号処理の分野で広く使われ、主にパターン認識手法として用いられている。HMMは時間方向と振幅方向の変動を持つ信号を統計的にモデル化するので、耐ノイズ性がある。吸光度スペクトルは観測ノイズなどの影響を受ける。パターン認識法の一つであるDP マッチングは、時系列データの時間軸の変動を除去するために開発された。しかし、音声認識の分野ではHMMがDP マッチングより優れていることが報告されている(*1)。そこで、本論文ではHMMを適用する。HMMは以下のパラメータで示される(*2) (*3)。

*1: 春山智, 小林哲則 「同画像処理による手ぶり確認」, 電子情報通信学会 1997 年総合大会講演論文集, 情報システム 2, Mar. 362(1997)

*2 : Rabiner LR. “A tutorial on hidden Markov model and selected application in speech recognition.” Proceedings of the IEEE 1989;77(2):257-285.

*3 : Rabiner LR, Juang BH. Fundamentals of Speech Recognition. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, Inc; 1993.

①モデルの状態数；時刻 t における個々の状態を q_t とする

②離散観測記号数；個々の記号を V とする $V = (v_1, v_2, \dots, v_M)$

③状態遷移確率分布； $A = \{a_{ij}\}$ ，ここで a_{ij} は次のように定義される

$$a_{ij} = P[q_{t+1} = j | q_t = i], 1 \leq i, j \leq N \dots\dots\dots (A-4)$$

④観測シンボル確率分布； $B = \{b_j(k)\}$ ，

$$\text{ここで } b_j(k) = P[o_t = v_k | q_t = j], 1 \leq k \leq M \dots\dots\dots (A-5)$$

⑤初期状態分布； $\pi = \{\pi_i\}$ ，

$$\text{ここで } \pi_i = P[q_1 = i] \dots\dots\dots (A-6)$$

HMM のすべてを述べるためには、2つのパラメータ、すなわち N と M ，観測記号、3つの確率、すなわち A, B, π を定義しなければならない。簡単のため、モデルのパラメータセットは以下のように表される。

$$\lambda = (A, B, \pi) \dots\dots\dots (A-7)$$

パラメータ λ を用いることで、観測シーケンス $O = (o_1, o_2, \dots, o_T)$ の確率、すなわち $P(O|\lambda)$ を定義することができる。HMMのモデルを実際に適用するためには、以下の2つの問題を解決しなければならない。

(a)問題1

モデルパラメータ λ と観測系列 O が与えられたとき、観測系列の確率 $P(O|\lambda)$ をどのように計算するか。この問題を解決するために、フォワード・バックワードアルゴリズムとして知られる効率的な手順が使用される。この手順は評価プロセスに相当する。

(b)問題2

観測系列 O が与えられたとき、観測シーケンスの確率 $P(O|\lambda)$ が最大になるようにパラメータ λ を計算するにはどうすればよいだろうか。観測シーケンスの確率を最大化するモデルを決定する方法は無い。しかし、 $P(O|\lambda)$ が局所的に最大となるパラメータは、バウム・ウェルチアルゴリズムを用いて計算することができる。この手順は学習プロセスに

相当する。

(c) フォワード・バックワードアルゴリズム

ここで、問題 1 を解くフォワード・バックワードアルゴリズムの手順を簡単に説明する。モデル λ が与えられたとき、観測系列 $O = (o_1, o_2, \dots, o_T)$; $P(O|\lambda)$ の確率を計算する。

ここで、フォワード変数 $\alpha_t(i)$ を次のように定義する。

$$\alpha_t(i) = P(o_1, o_2, \dots, o_T, q_t = i | \lambda) \dots\dots\dots (A-8)$$

この変数は、モデル λ が与えられたとき、部分観測シーケンス (o_1, o_2, \dots, o_T) と時刻 t における状態 i の確率を示す：

①初期化： $\alpha_1(i) = \pi_i b_i(o_1), 1 \leq i \leq N \dots\dots\dots (A-9)$

②帰納法： $\alpha_{t+1}(j) = [\sum_{i=1}^N \alpha_t(i) a_{ij}] b_j(o_{t+1}), 1 \leq t \leq T-1, 1 \leq i \leq N \dots\dots (A-10)$

③終了： $P(O|\lambda) = \sum_{i=1}^N \alpha_T(i) \dots\dots\dots (A-11)$

$P(O|\lambda)$ は単純に $\alpha_T(i)$ の和である。

(d) バウム・ウェルチアルゴリズム

ここで、問題 2 を解くために適用されるバウム・ウェルチアルゴリズムを簡単に説明する。モデルと観測シーケンスが与えられたとき、時刻 t において状態 i にあり、時刻 $t+1$ において状態 j にある確率を $\xi_t(i, j)$ と定義する、

$$\xi_t(i, j) = P[q_t = i, q_{t+1} = j | O, \lambda] \dots\dots\dots (A-12)$$

この式は次のように与えられる、

$$\xi_t(i, j) = \frac{\alpha_t(i) a_{ij} b_j(o_{t+1}) \beta_{t+1}(j)}{P(O|\lambda)} \dots\dots\dots (A-13)$$

観測系列 O とモデル λ が与えられたとき、時刻 t に状態 i にある確率を $\gamma_t(i)$ と定義する、これは、 $\xi_t(i, j)$ から j の和によって計算される。 $\xi_t(i, j)$ と $\gamma_t(i)$ の両方を使うことで、再推定モデル $\bar{\lambda} = (\bar{A}, \bar{B}, \bar{\pi})$ を次のように計算することができる。

$$\bar{\pi}_i = \gamma_1(i) \dots\dots\dots (A-14)$$

$$\bar{a}_{ij} = \frac{\sum_{t=1}^{T-1} \xi_t(i, j)}{\sum_{t=1}^{T-1} \gamma_t(i)} \dots\dots\dots (A-15)$$

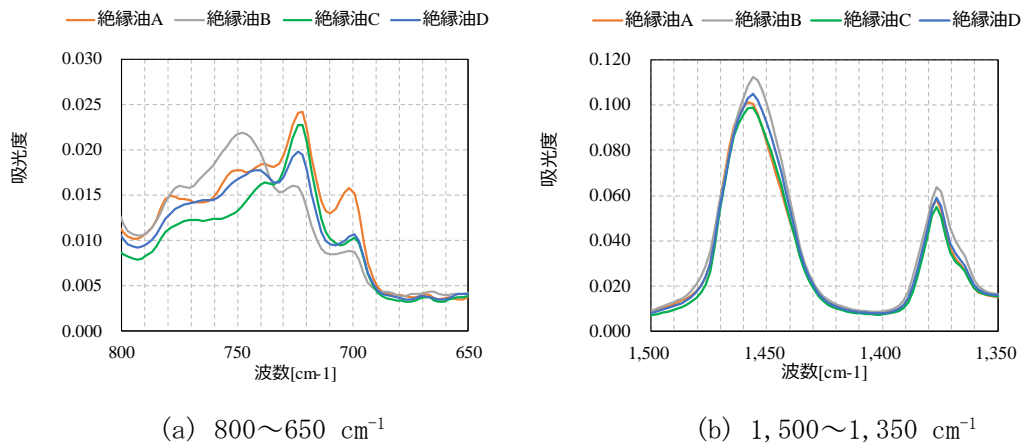
$$\bar{b}_j(k) = \frac{\sum_{t=1}^T s.t. o_t = v_k \gamma_t(j)}{\sum_{t=1}^T \gamma_t(j)} \dots\dots\dots (A-16)$$

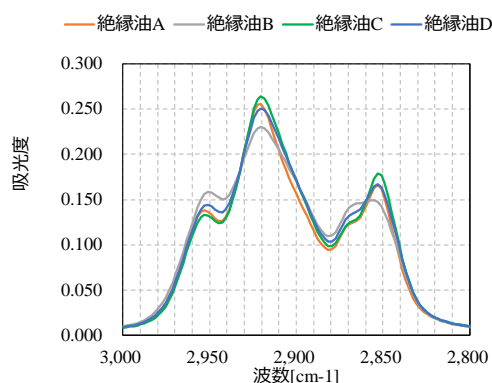
A2. 変圧器の絶縁油に用いられる新油 4 銘柄の中赤外吸光度スペクトル

絶縁油種によるスペクトルパターンの変化はあるか、また、油種のスペクトルパターンの変化はフルフルール含有量の推定結果に影響を与えるか検証を行った。油種のスペクトルパターンの変化の確認は、スペクトル測定精度が良い中赤外分光で行う。推定結果の影響の確認は、現場対応型装置を適用する近赤外分光で行う。

JISC2320 の規格では、一般的な油入変圧器の絶縁油で用いられる種別は 1 種 2 号, 1 種 4 号, 7 種 2 号, 7 種 4 号になる。そのうち, 7 種絶縁油は変電所等の大容量変圧器に使用されるものである。一般需要家の電気室等に設置される中容量変圧器では 1 種絶縁油が用いられる。今回は, 市販の 1 種絶縁油を 4 種類用意 (絶縁油 A~D と仮称) し, スペクトルの特徴を確認した。各新油のスペクトルパターンを調べた結果, 全てのスペクトルパターンが異なっていた。スペクトルパターンの変化は, 主に $800\sim 650\text{ cm}^{-1}$, $1,500\sim 1,350\text{ cm}^{-1}$, および $3,000\sim 2,800\text{ cm}^{-1}$ に表れた。図 A2-1 に絶縁油の中赤外の吸光度スペクトルのうち変化が表れたそれらの波数帯を拡大したスペクトルを示す。

図 A2-1 絶縁油の中赤外の吸光度スペクトル全体像





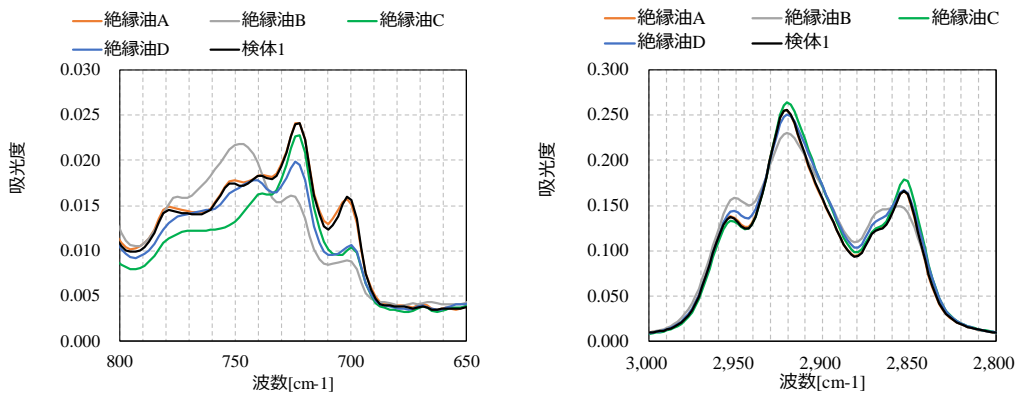
(c) 3,000~2,800 cm⁻¹

図 A2-1 絶縁油種別スペクトルパターンの拡大図比較

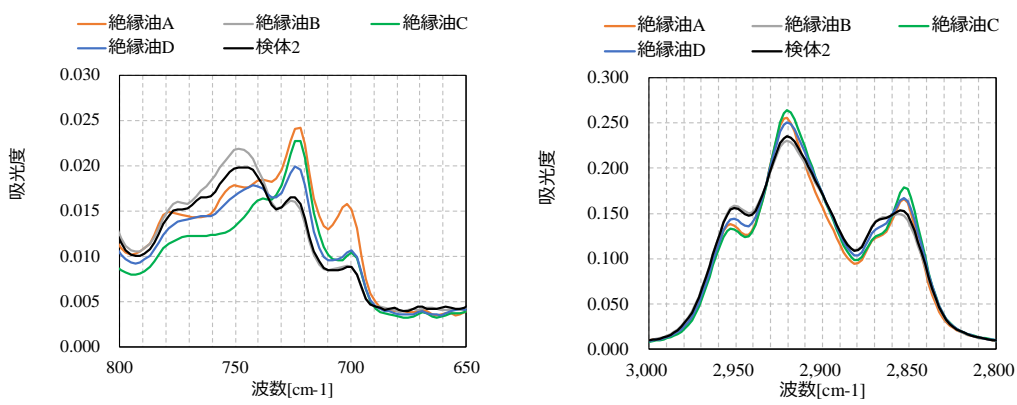
現状稼働している変圧器中の絶縁油（採取油）のスペクトルパターンを調べた結果、製造されている年代や原料，使用環境で複雑に変化するものの，目視分類による大まかな判別でこれら4つのスペクトルパターンに概ね分類できた。採取油の目視分類では，主に800~650 cm⁻¹，および3,000~2,800 cm⁻¹が判別の決め手となった。絶縁油新油4パターンと各系統に分類された検体例との吸光度スペクトル比較を図A2-2に示す。

初期に変圧器に封入された絶縁油はおおよそ4種類の油が使われており，目的物質以外の情報を使用して推定モデルを作成した場合，初期に封入，あるいは途中で補充された油の種類が異なるとベースとなるスペクトルのパターンが大きく変わることから，推定モデルを作成する場合は，目的物質の情報を絞り込むことが重要である。

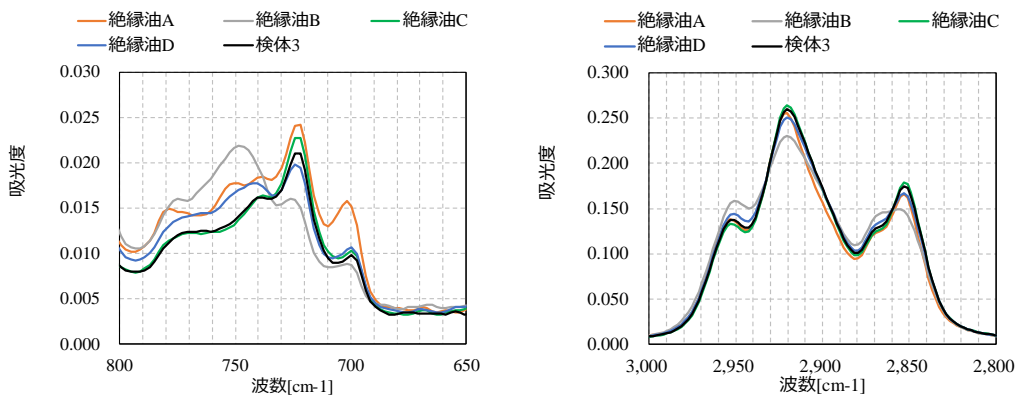
次に，現場対応型装置を適用する近赤外分光でフルフラール含有量の推定結果の油種による影響を確認した。図A2-3に近赤外分光における学習データ・テストデータの油種分類比率を示す。採取した絶縁油では絶縁油Bが最も多かった。不明と分類されているものは，はっきりと判別できる要素が無かったものである。さらに，油種別のフルフラール含有量推定結果を図A2-4に示す。異なる油種で誤差が大きくなっていないことが分かる。よって，本手法において油種がフルフラール含有量の推定誤差に与える影響は少ないものと考えられる。



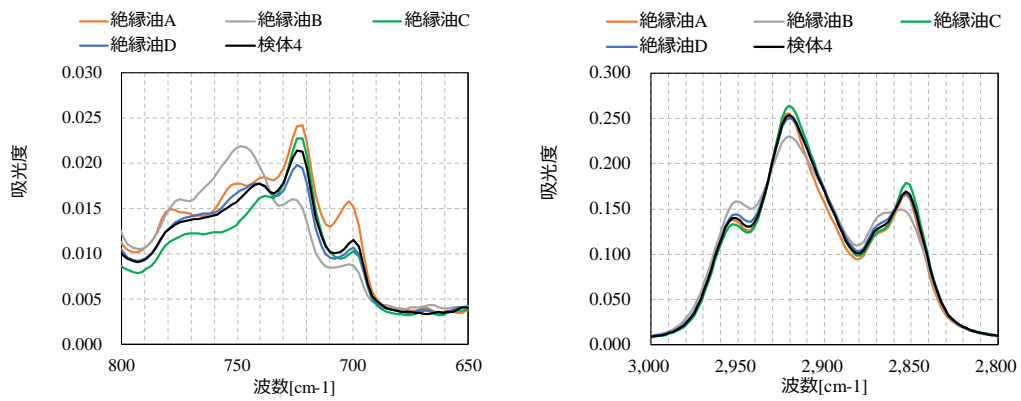
(a) 検体 1 (絶縁油 A 系統と判定)



(b) 検体 2 (絶縁油 B 系統と判定)



(c) 検体 3 (絶縁油 C 系統と判定)



(d) 検体 4(絶縁油 D 系統と判定)

図 A2-2 絶縁油新油 4 パターンと各系統の検体との吸光度スペクトル比較

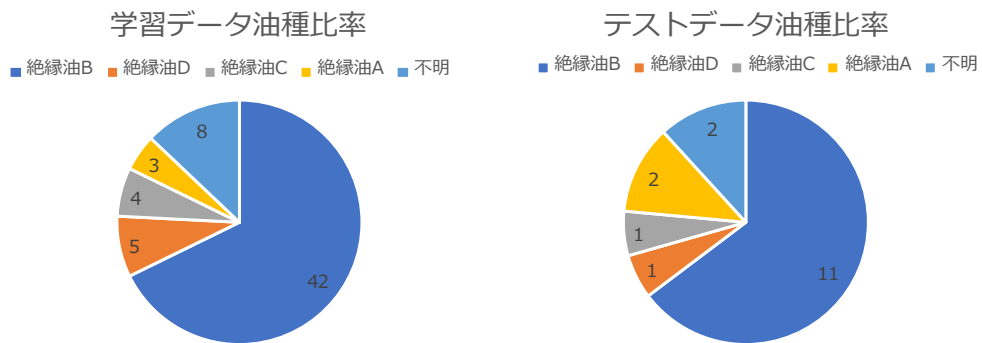


図 A2-3 近赤外分光における学習データ・テストデータの油種分類比率

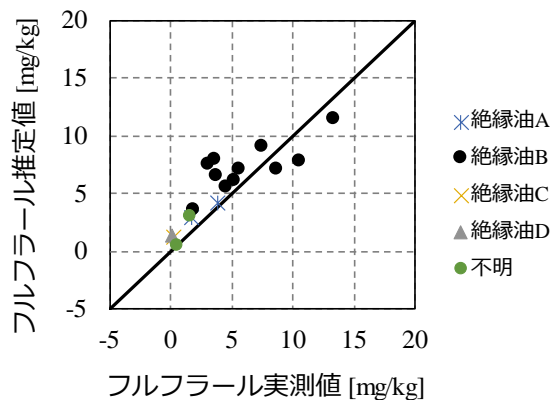


図 A2-4 近赤外分光での油種別フルフラール含有量推定結果

A3. スペクトルの二次微分処理における微分点数の検討

2.3.1節で述べたように、吸光度スペクトルは、データからノイズを低減し、精度よく推定を行う上で情報を強調・抽出しやすくするために、一般的には前処理として Savitzky-Golay 法による二次微分を行う。

Savitzky-Golay 法による二次微分では、二次微分と平滑化を同時に行う。データ点数が多くなると、平滑化の効果が強くなり、ピークが消失するリスクがある。一方で、データ点数が少ないと平滑化の効果が弱く、ノイズ低減効果も弱くなる。そのため、適切なデータ点数を決める必要がある。新油（付録 A2 における絶縁油 A）の中赤外の吸光度スペクトルを図 A3-1 に、その吸光度スペクトルを、Savitzky-Golay 法によりデータ点数 5 点～13 点の範囲で二次微分した全体像と $900\sim 800\text{ cm}^{-1}$ の範囲を拡大した結果を図 A3-2 に示す（平滑化を伴うため、データ点数は奇数となる）。図 A3-2 より、データ点数 5 点では平滑化の効果が弱く、ノイズと思われる鋭角の小さなピークが多く見受けられる。一方で、データ点数 13 点では平滑化の効果が強く、負方向のピークが小さくなってしまっていることが分かる。また、負方向のピークの見え方や吸光度差を FF 添加油の $1,468\sim 1,453\text{ cm}^{-1}$ の範囲の 5 点、9 点、13 点の吸光度二次微分値の拡大図で比較する（図 A3-3）。含有物質が増加することによる吸光度二次微分値の変化量は負方向のピーク値となって現れるが、5 点の $1,462\sim 1,453\text{ cm}^{-1}$ の範囲ではピーク付近のノイズが除去できておらず、その性質が反転したピークが発生してしまっている。一方、9 点と 13 点では $1,462\sim 1,453\text{ cm}^{-1}$ の範囲で負方向のピークは見られない。9 点と 13 点では 9 点の方がフルフラール含有量に伴う負方向の吸光度差が分かりやすい。

以上より、今回は、ノイズ低減とピーク情報保持の双方の観点から、データ点数 9 点の二次微分を前処理方法として採用した。

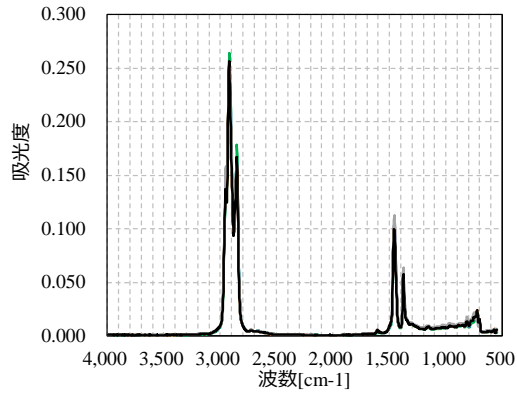
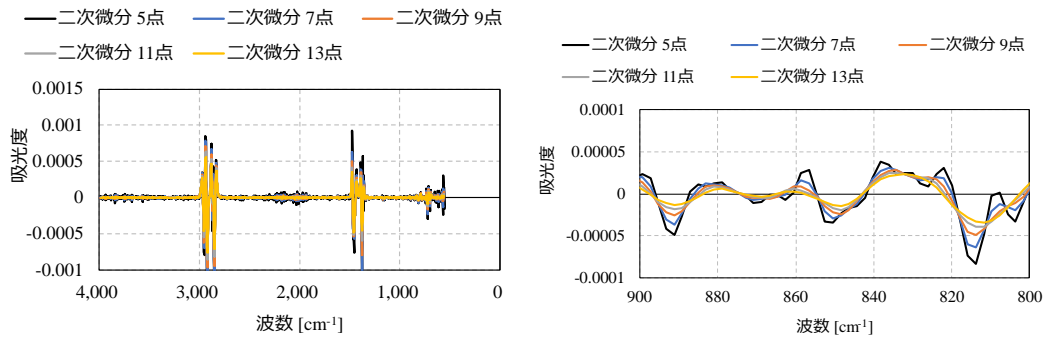


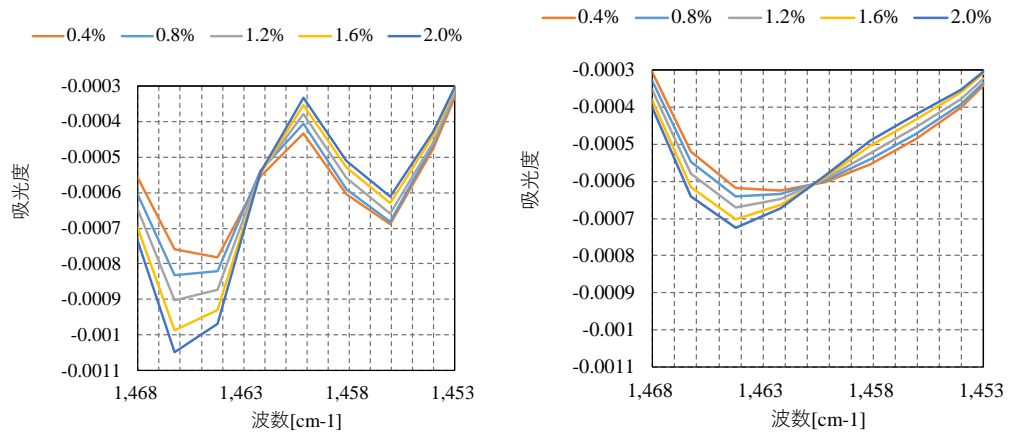
図 A3-1 絶縁油 A の中赤外の吸光度スペクトルの全体像



(a) 絶縁油 A の吸光度二次微分値全体像

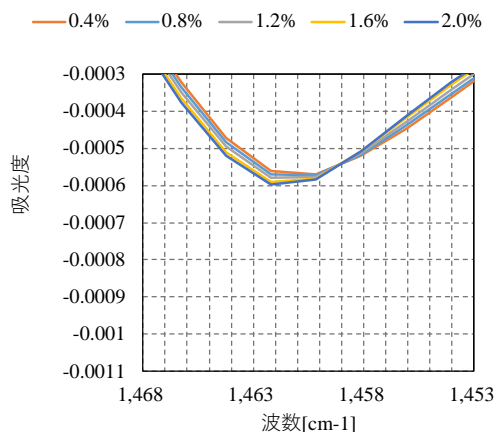
(b) 900~800 cm^{-1} を拡大

図 A3-2 吸光度スペクトル二次微分 (データ点数 5 点~13 点)



(a) FF 添加油 5 点二次微分

(b) FF 添加油 9 点二次微分



(c)FF 添加油 13 点二次微分

図 A3-3 FF 添加油の吸光度二次微分値

(1, 468~1, 453 cm^{-1} , 吸光度-0. 003~-0. 0011 拡大)

A4. 目的変数選定における相関係数閾値の検討

本研究では、中赤外、近赤外において吸光度スペクトルとフルフラール含有量の相関係数に着目し、相関係数が一定の閾値以下となった波数を選定することで、推定精度の向上を図った。

A4.1 中赤外分光における相関係数閾値の検討

相関係数の閾値を変化させたときの波数の変化を図 A4-1-1 に示す。閾値を厳しくするほど、波数は少なくなる。採取油 8 パターン、熱加速油 7 パターン、FF 添加油 12 パターン、そして、図 A4-1-1 以外に全波数 1 パターン、計 28 パターンの説明変数の組み合わせで、網羅的にフルフラール含有量の推定モデルを作成・フルフラール含有量の推定を試みた結果を図 A4-1-2 に示す。回帰決定係数 r^2 が 1 に近いほど、実際のデータに当てはまっていることを示す。波数（説明変数）が多ければ r^2 が高くなるわけではないことが分かる。採取油、FF 添加油では波数の絞り込みで全波数を使う場合よりも精度が向上する説明変数の組み合わせが確認できた。一方で、熱加速油では、波数を絞り込むによる効果は低かった。

その理由として、熱加速油は同一の綺麗な環境で劣化させた油であり、ノイズとなる

情報は少ないため、波数の絞り込みの効果があまり得られなかったと考えられる。また、推定の対象としたのはフルフラール以外に様々な情報が含まれている採取油であるため、熱加速油単体から得られる情報ではうまく推定できなかったことが考えられる。一方で、FF 添加油では、フルフラール以外の情報を含む状態ではうまく推定できていなかったものの、波数の絞り込みによりフルフラールに関する情報をうまく抽出でき、精度が向上したと考えられる。

波数を絞り込むことで、フルフラールの情報を抽出する見込みだったが、採取油・FF 添加油では向上、熱加速油ではうまくいかなかった。以上の状況から、中赤外分光の情報においては、FF 添加油のように、フルフラール含有量が非常に大きければ、フルフラールに関する情報は抽出できており、採取油や熱加速油のような実用上発生しうる値 (ppm オーダー) ではフルフラール抽出はうまくいっていない可能性がある。しかしながら採取油で精度が向上したのは、フルフラール生成に伴う多様な変化の情報を総合的に抽出できているためと考えられる。熱加速油では、同一環境下のため、それが上手くいかなかった。ただし、熱加速油では、実際にフルフラールが無い状態から、実際のグザイ (フルフラールの生成に関わっている副反応)、使った方が良い。フルフラールの重合体、したがって、各種油の共通項となる波数を用いることで、より推定精度が向上する可能性がある。

なお、図 A4-1-2 によると熱加速油で最も r^2 が高かったのは波数 368 個 (相関係数閾値 -0.4 以下) の時だったが、100 以上の波数を使用しており、波数の絞り込みができているとはいいがたく、共通項を用いるとノイズが混入する可能性がある。そこで、熱加速油で次いで r^2 が高い波数 96 個 (相関係数閾値 -0.7 以下) を波数絞り込みのための共通項として用いた。

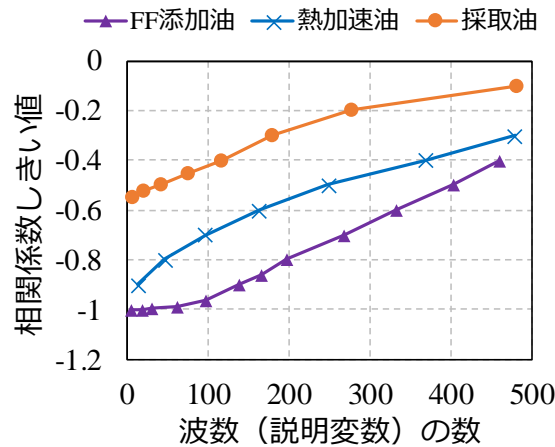


図 A4-1-1 相関係数の閾値による絞り込みで変化する波数の数 (中赤外分光)

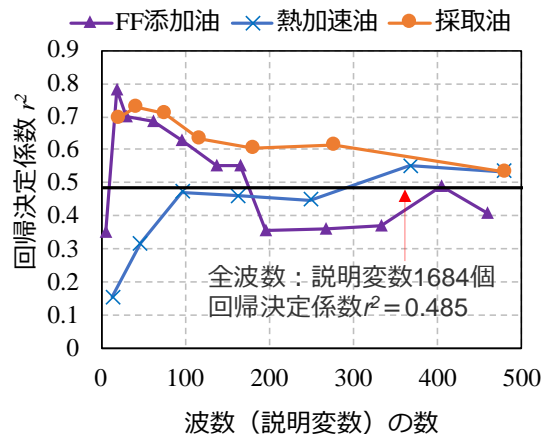


図 A4-1-2 回帰決定係数 r^2 (中赤外分光)

A4.2 近赤外分光における相関係数閾値の検討

相関係数の閾値を変化させたときの波数の変化を図 A4-2-1 に示す。閾値を厳しくするほど、波数は少なくなる。採取油 7 パターン、熱加速油 7 パターン、FF 添加油 11 パターン、そして、図 A4-2-1 以外に全波数 1 パターン、計 26 パターンの説明変数の組み合わせで、網羅的にフルフラール含有量の推定モデルを作成・フルフラール含有量の推定を試みた結果を図 A4-2-2 に示す。 r^2 が 1 に近いほど、実際のデータに当てはまっていることを示す。波数 (説明変数) が多ければ r^2 が高くなるわけではないことが分かる。採

取油では説明変数の絞り込みで全波数を使う場合よりも精度が向上する傾向が確認できた。また、熱加速油では、一部で精度が向上する場合があったものの、全体的には全波数を使う場合と大きくは変わらなかった。一方で、FF 添加油では波数の絞り込みにより全波数の推定精度を上回ることが無かった。2 章の中赤外の結果と比較すると、近赤外では FF 添加油の波数絞り込みによる効果は薄いとと言える。その理由として、今回推定対象としたのは採取油であることが挙げられる。採取油にはフルフラー以外に様々な情報が含まれている。FF 添加油では、絶縁油以外で変圧器に用いている材料の情報が無い。分子の基準振動の情報を用いる中赤外分光では、波数の絞り込みの結果、フルフラーそのものの情報をうまく抽出することが出来たため、推定精度が向上する方向につながったと考えられる。一方で、分子の結合音、倍音の情報を用いる近赤外分光では、フルフラーの情報が希薄になり、波数の絞り込みで抽出した情報では採取油の情報をうまく解析することが出来ず、その結果、精度が向上しなかった可能性が考えられる。

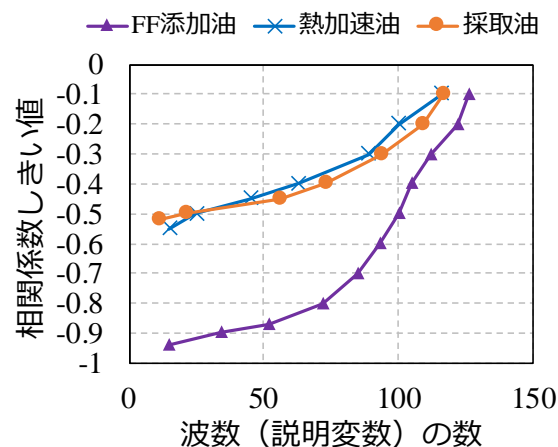


図 A4-2-1 相関係数しきい値による絞り込みで変化する波数

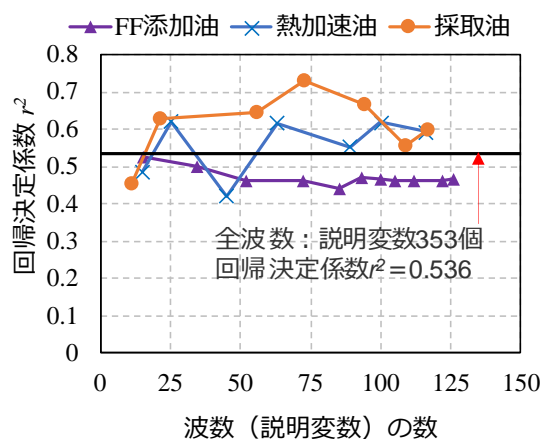


図 A4-2-2 回帰決定係数 r^2

A5. ガスクロマトグラフによる絶縁油中成分の分析結果

GC-MS では、測定対象の含有物質を特定することができる。今回、GC-MS に使用した機器は島津製作所製の GCMS-QP2010 Ultra である。新油 (JXTG-K) 1 検体 (フルフラール含有量 0 mg/kg) と、絶縁油 15 検体 (フルフラール含有量 0.3~21 mg/kg まで段階的) を分析した結果、237 種類の含有物質が確認できた。図 A5-1~図 A5-3 に含有物質一覧を示す。1.2 項および付録 A1.1 でも述べた通り、実機の絶縁油は様々な有機物質の分子構造変化を伴う複雑な反応系である。絶縁油中のフルフラール含有量を推定する場合、分子の構造変化に基づいて物質の総体的な変化を捉えることのできる分光分析手法は有用だと思われる。その際、複雑系であるフルフラール生成反応に基づいて油入変圧器の劣化診断を行うためには、分光情報の整理 (ノイズとなる分光情報の除去) や適切なデータ解析手法を用いて油中フルフラール含有量を推定する方法の確立が必要となる。

番号	揮発性有機化合物名	フルオロ含有率(mg/kg)															
		0	0.267	0.33642	2.136	3.0367	4.4589	5.874	7.3959	9.1207	9.79	12.5401	15.5074	15.95058	17.145	20.826	
1	Formaldehyde	855	3,658	2,748	9,249	7,099	8,890	9,167	6,805	89,444	37,090	32,536	33,574	11,137	31,476	6,366	
2	Propylene	0	3,415	20,831	0	0	0	0	22,035	17,002	3,295	5,050	22,546	3,269	15,082	21,389	
3	Propane	1,267	3,100	52,031	3,680	4,307	3,507	5,239	63,060	8,048	4,591	4,714	8,816	2,337	7,110	33,442	
4	Acetaldehyde	3,460	7,786	25,541	13,764	17,339	17,859	29,717	27,112	383,390	97,833	100,408	211,136	66,084	171,921	44,102	
5	Methanol	6,742	18,347	133,346	13,497	16,043	16,107	28,782	11,363	66,578	39,699	28,116	52,494	45,570	57,359	21,778	
6	1-Butene	1,064	12,253	29,249	4,110	37,880	10,066	11,379	23,439	51,894	9,174	33,413	75,226	6,568	68,682	31,149	
7	Butane	940	7,922	102,808	56,873	31,705	10,373	17,498	267,940	32,864	3,057	13,583	22,248	7,418	24,287	105,002	
8	trans-2-Butene	281	893	956	373	959	634	1,708	2,975	12,379	1,982	5,460	13,050	1,191	12,780	4,991	
9	Methanethiol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
10	Methyl formate	0	1,102	2,557	0	5,220	0	1,983	0	11,330	945	483	10,679	33,360	9,246	2,186	
11	cis-2-Butene	707	1,654	1,689	887	2,456	1,009	4,355	7,120	30,542	3,204	16,844	29,247	2,895	31,083	9,507	
12	Ethanol	2,733	18,870	18,703	106,935	57,032	103,878	132,212	177,575	326,337	244,588	292,691	263,337	53,357	429,465	449,878	
13	Acetonitrile	140,437	158,676	143,885	90,184	91,183	76,623	111,943	76,172	146,494	111,961	103,669	111,614	166,455	112,189	190,400	
14	3-Methyl-1-butene	0	3,657	3,406	2,274	2,892	2,719	13,360	8,714	44,554	5,026	30,746	39,989	5,869	43,609	8,390	
15	Acetone	7,449	191,404	173,825	784,670	831,839	419,152	1,420,421	827,243	9,204,306	1,147,452	3,744,774	7,686,625	1,342,254	8,607,406	1,495,866	
16	Propanal	3,647	28,806	26,481	59,254	133,120	71,482	174,576	160,979	1,092,224	405,992	442,504	780,609	99,685	698,732	217,609	
17	Isopropyl Alcohol	1,158	146,939	27,143	1,667,420	203,535	160,843	602,795	361,136	2,735,558	755,483	1,468,717	2,126,446	256,364	2,010,954	449,878	
18	CSH10	232	1,760	3,678	3,841	16,045	14,736	10,557	13,738	62,856	11,386	44,853	51,056	4,393	58,844	11,142	
19	Furan	0	2,058	2,611	5,521	28,447	16,838	8,699	3,023	21,175	5,877	12,038	25,427	7,589	29,543	5,652	
20	2-Methyl-1-butene	312	1,012	1,555	2,454	3,004	3,081	6,967	7,463	38,916	9,068	27,252	28,570	2,816	34,332	6,196	
21	Pentane	1,910	88,735	112,010	14,856	420,876	340,987	34,196	354,005	103,067	31,854	41,877	48,344	12,589	54,492	110,789	
22	Formic acid	0	0	0	0	77,263	217,362	0	0	8,342,813	2,067,824	2,267,512	3,993,838	0	4,110,007	0	
23	Ethyl formate	0	0	0	0	1,674	1,367	4,879	0	28,397	4,470	7,570	16,599	3,712	25,189	884	
24	CSH8	0	0	0	3,970	777	3,028	937	2,114	5,167	1,776	3,743	4,721	313	5,286	3,767	
25	2-Pentene	2,441	5,593	3,393	3,915	24,749	24,970	16,414	9,910	53,976	9,384	37,778	42,287	12,067	49,408	9,574	
26	tert-Butyl alcohol	311	17,829	46,839	51,948	176,577	156,415	35,669	27,026	173,270	48,866	157,179	183,660	12,357	180,121	28,215	
27	Methyl acetate	0	10,992	480,822	34,848	288,231	101,169	252,880	55,615	1,341,775	136,660	645,714	2,193,983	541,899	2,999,890	322,379	
28	2-Methyl-2-butene	3,325	5,314	1,434	2,836	3,189	3,517	11,402	8,070	39,894	10,732	30,451	32,300	4,478	39,592	9,090	
29	Carbon disulfide	1,208	198,398	652,736	288,914	414,458	235,671	69,869	201,243	320,035	4,843	139,973	708,364	18,003	644,655	240,134	
30	2,2-Dimethylbutane	0	1,637	2,482	101,441	0	0	2,873	2,411	456	347	380	0	0	366	745	
31	Isobutylaldehyde	0	3,172	2,846	20,191	19,389	26,463	18,172	16,805	93,979	34,993	66,759	52,540	5,692	56,283	10,197	
32	Propyl alcohol	0	14,335	20,205	174,735	94,026	79,151	251,286	117,449	1,203,981	993,202	599,980	831,997	98,367	703,644	198,131	
33	Methacrolein	0	1,535	651	7,698	18,077	20,790	18,939	13,590	163,545	28,730	87,552	106,145	6,224	115,590	14,216	
34	Cyclopentene	1,170	9,567	7,620	15,861	12,914	19,385	42,000	30,165	120,679	24,591	87,200	87,136	12,782	96,984	23,188	
35	4-Methyl-1-pentene	0	241	348	758	522	1,029	2,446	2,089	9,909	1,706	7,755	8,233	786	9,545	1,293	
36	3-Methyl-1-pentene	0	734	758	1,049	785	1,423	4,433	1,684	11,734	1,479	9,796	8,470	1,417	9,141	1,383	
37	Trimethylsilanol	666	4,453	7,562	7,610	99,599	105,421	6,286	9,307	16,070	10,110	18,769	20,196	6,759	20,041	9,869	
38	Isopropyl formate	0	952	0	20,303	29,384	39,111	77,714	5,019	406,329	26,706	198,413	232,477	32,140	275,249	10,935	
39	Cyclopentane	0	6,483	6,744	36,457	4,273	5,034	8,675	19,520	53,315	11,421	20,777	22,425	2,335	20,886	8,820	
40	Diacetyl	0	894	1,002	16,068	5,110	4,730	3,240	7,779	23,278	34,492	18,078	17,184	0	23,437	7,928	
41	2-Methylpentane	6,795	46,922	63,936	672,767	13,518	16,718	125,936	68,992	32,065	4,881	14,124	13,723	10,369	14,202	23,209	
42	Butanal	837	13,225	27,298	623,113	217,057	214,007	249,830	368,102	986,702	601,585	792,881	1,030,257	87,799	1,074,985	297,628	
43	Methyl ethyl ketone	710	3,347,590	1,596,291	950,995	2,190,981	862,883	646,330	707,459	5,171,678	960,727	3,159,325	3,992,524	322,169	4,611,668	809,693	
44	3-Methylpentane	5,896	48,940	47,810	700,007	12,329	15,189	94,721	37,561	23,784	5,128	13,230	13,634	8,837	13,570	12,602	
45	Acetic acid	0	0	0	211,013	631,111	675,327	2,040,631	54,084	16,242,907	4,559,241	8,983,962	9,252,209	1,134,485	11,012,562	371,020	
46	2-Butanol	0	7,636	4,661	62,487	27,460	37,233	52,985	60,431	445,844	141,803	241,414	292,778	9,362	230,624	64,041	
47	1-Hexene	0	2,789	1,720	4,132	5,177	7,576	7,605	8,529	42,264	14,183	35,782	31,322	2,364	36,224	6,676	
48	1,3-Dioxolane	0	0	0	0	4,648	13,604	2,251	2,273	17,609	564	11,742	16,816	1,111	20,957	3,874	
49	2-Methylfuran	0	1,382	0	2,789	26,039	22,923	3,509	2,807	2,396	18,869	1,806	5,099	1,275	4,043	7,382	
50	Ethyl Acetate	0	1,973	2,481	4,864	19,594	19,380	38,272	5,683	254,546	17,509	182,596	222,583	20,464	332,845	10,086	
51	Hexane	3,272	126,670	77,233	49,522	106,416	128,988	343,471	190,091	276,491	84,449	48,022	38,942	16,820	43,072	57,201	
52	Chloroform	903	1,239	987	23,376	5,948	5,986	19,372	5,913	15,918	10,310	8,622	9,427	904	8,447	1,372	
53	3-Methylfuran	0	0	0	1,310	1,659	2,124	1,289	1,544	6,380	7,511	4,932	8,663	512	7,841	3,290	
54	2-Hexene	2,494	6,205	2,209	4,483	4,115	6,290	15,658	7,354	38,566	8,400	30,754	28,728	6,610	32,960	6,357	
55	Propyl formate	0	0	0	4,665	39,245	47,424	92,527	6,853	443,006	93,326	161,393	216,627	35,655	234,859	12,341	
56	3-Methylcyclopentene	0	24,318	13,895	24,397	15,662	25,622	80,833	34,638	146,268	29,122	118,327	109,845	28,102	120,709	28,214	
57	4,4-Dimethyl-1-pentene	0	9,319	4,965	1,582	814	1,420	36,954	958	5,135	879	4,386	4,588	11,947	4,988	1,100	

図 A5-1 絶縁油中含油物質その 1 (GC-MS)

58	1-Methylcyclopentene	0	9,544	5,562	9,868	7,696	11,885	30,415	15,763	67,946	13,041	54,161	48,092	11,013	52,908	12,534
59	Isobutyl alcohol	0	31,436	16,675	293,304	1,266,863	1,954,376	39,596	7,870	25,132	194,222	24,141	22,004	23,530	21,169	10,575
60	Methyl propionate	0	0	3,137	2,193	16,006	25,937	16,965	627	120,866	8,465	154,003	160,521	15,375	276,868	4,552
61	Crotonaldehyde	0	0	639	3,932	13,986	14,975	9,021	6,061	84,349	36,989	21,521	54,691	4,995	41,902	10,295
62	2-Methyl-2-butanol	0	802	639	8,096	3,566	6,227	10,430	7,139	82,746	29,457	64,773	59,074	3,803	62,996	7,371
63	Methylcyclopentane	11,208	48,759	17,428	8,009	24,189	29,949	31,556	47,667	23,497	3,389	12,266	9,789	26,280	11,213	18,130
64	2-Methyl-1,3-dioxolane	0	0	0	686	36,323	102,377	5,733	7,825	52,016	5,049	54,247	48,400	9,134	48,893	9,177
65	Isovaleraldehyde	0	1,941	3,676	59,862	25,382	38,330	51,734	62,836	403,149	188,436	296,765	302,066	20,083	292,120	65,964
66	Isopropyl methyl ketone	0	13,036	9,161	117,204	66,471	114,479	227,832	154,093	1,932,798	398,856	1,576,368	1,309,357	112,526	1,595,020	168,543
67	4-Methyl-1,3-dioxolane	0	0	0	0	0	0	0	3,537	14,308	0	10,361	21,273	0	39,265	6,300
68	2-Methyl-1-butanol	0	1,156	2,373	19,175	6,679	12,139	11,755	15,686	83,972	39,266	64,069	46,989	4,349	50,339	9,403
69	Butyl alcohol	0	295,284	847,959	13,205,570	2,363,497	2,235,400	2,857,031	958,663	1,881,657	1,051,222	1,496,003	2,025,460	827,030	1,694,657	1,007,568
70	Benzene	3,184	48,082	18,220	17,004	201,286	280,087	12,780	11,531	51,144	11,261	85,010	73,978	9,510	90,021	23,230
71	Isopropenyl methyl ketone	0	615	0	16,930	18,109	14,329	16,874	5,457	154,102	18,549	105,590	88,889	6,728	105,224	7,804
72	3,3-Dimethylpentane	0	2,640	2,065	0	17,413	76,046	586	3,114	967	0	743	390	1,210	638	965
73	Cyclohexane	1,913	37,772	48,641	268,736	62,586	78,687	92,122	85,726	22,983	3,191	12,373	10,023	18,850	11,899	26,870
74	Propyl methyl ketone	629	8,566	11,146	108,565	98,991	180,894	184,792	150,262	1,712,671	459,413	1,370,322	1,174,497	98,106	1,405,834	167,243
75	Methylhexane	6,046	37,781	37,490	19,706	155,210	538,526	27,386	33,293	45,347	12,951	34,567	26,547	24,057	32,687	15,699
76	2,3-Dimethylpentane	3,022	17,445	24,404	3,419	89,250	303,304	6,557	6,354	4,378	901	2,771	1,554	12,662	1,642	0
77	Propanoic acid	0	0	0	27,979	340,426	414,998	430,136	3,915	3,410,285	569,560	2,844,047	2,065,780	212,660	2,529,491	63,156
78	Methyl isobutyrate	0	0	0	0	584	817	605	0	6,768	0	10,217	8,587	635	17,688	0
79	Thiethyl formate	0	2,126	404	26,100	1,952,927	3,283,054	51,879	1,844	46,514	81,653	31,550	26,871	51,514	33,788	2,956
80	Pentanol	2,332	66,849	49,846	366,609	519,986	625,652	304,491	321,078	1,536,423	1,629,317	1,198,770	1,190,604	129,304	1,124,209	307,644
81	2-Ethylpentane	6,727	44,836	57,840	17,149	237,888	884,126	26,856	41,723	22,006	8,344	14,968	11,890	34,993	12,323	16,276
82	Diethyl ketone	0	839	1,467	11,951	21,138	33,128	24,783	18,313	209,318	56,238	166,865	139,778	12,808	169,983	20,162
83	2-Pentanol	0	13,160	12,161	171,633	42,124	67,338	82,540	130,752	782,756	392,427	562,005	593,619	13,667	558,293	97,971
84	Trichloroethylene	0	603	0	2,528	293	0	0	944	337	3,588	28,357	1,259	0	1,695	261
85	2-Ethylfuran	0	9,430	790	142,138	164,561	1,593	1,866	1,047	24,109	969	2,860	614	2,240	4,483	683
86	Pinacolone	0	633	2,068	3,792	13,050	22,532	3,294	1,033	10,978	4,418	13,983	14,814	974	14,591	3,116
87	2-Ethoxyethanol	0	0	0	1,284	972	1,945	1,603	1,778	26,152	7,230	27,596	29,525	1,137	65,141	16,518
88	Propyl acetate	0	0	0	2,036	3,616	9,472	23,987	2,752	322,089	20,628	276,410	251,429	19,645	377,246	9,646
89	Heptane	3,157	100,370	102,767	49,021	737,856	1,559,608	48,370	107,539	73,781	35,180	86,444	44,959	45,647	50,214	52,625
90	Methyl butyrate	0	0	720	1,013	1,763	4,643	3,199	0	26,562	2,028	47,300	39,043	2,897	80,479	1,037
91	Butyl formate	0	8,298	11,798	611,003	1,697,158	1,735,482	1,706,014	87,780	1,259,691	187,220	709,997	926,803	665,473	969,050	123,095
92	Methyl propenyl ketone	0	0	0	2,863	5,474	8,588	10,616	4,097	69,683	17,021	40,737	36,406	5,210	39,633	6,258
93	2-Methyl-2-pentanol	0	871	813	22,906	8,723	16,301	8,922	12,920	100,329	38,479	91,778	92,959	5,210	94,136	18,184
94	Methyl isobutyl ketone	425	2,856	46,767	200,953	15,330	35,551	68,153	45,942	302,168	77,645	252,796	205,731	29,577	236,022	33,640
95	Methylcyclohexane	20,256	749,590	196,277	30,968	354,859	441,194	1,163,777	54,060	32,317	7,605	22,677	20,211	834,224	20,122	24,743
96	Dimethyl disulfide	0	0	0	368	1,205	0	0	0	0	0	748	0	0	0	0
97	2-Methylheptane	1,188	3,074	6,617	2,240	10,655	35,148	3,428	1,796	2,819	1,584	1,924	1,892	2,257	1,503	1,402
98	2-Methyl-3-pentanone	0	0	0	1,564	1,346	2,324	3,983	3,234	38,256	8,306	34,722	28,023	2,305	34,015	3,942
99	Ethylcyclopentane	1,029	9,851	18,860	10,133	49,889	74,233	9,970	11,278	5,945	3,704	4,806	3,451	6,745	3,904	4,676
100	sec-Butyl methyl ketone	0	0	0	1,788	847	2,237	2,865	2,533	26,762	6,319	26,155	19,443	2,330	21,998	2,816
101	Isobutyric acid	0	0	0	913	4,609	6,351	6,657	1,059	89,530	6,215	87,967	55,576	5,430	72,501	1,559
102	Trimethylcyclopentane	3,039	12,690	63,179	10,911	125,159	178,196	8,886	7,885	5,964	5,715	5,035	3,516	5,813	3,306	3,660
103	2-Methylpentanol	254	1,178	2,373	11,932	4,427	8,962	6,042	7,826	39,530	17,032	30,208	21,894	2,885	24,415	5,263
104	sec-Butyl acetate	0	0	0	1,328	434	1,313	3,679	1,695	39,447	3,129	38,976	30,662	1,988	49,799	1,993
105	3-Methylpentanol	1,195	5,936	8,690	138,321	48,993	68,077	99,196	156,380	672,389	409,390	560,477	533,021	52,116	519,532	159,000
106	1-Pentanol	0	10,230	7,251	76,883	55,350	79,562	27,231	25,095	71,987	291,537	46,298	49,054	0	38,067	31,317
107	Toluene	3,878	1,151,179	1,030,210	1,104,687	13,661,896	22,680,326	1,730,412	4,358,895	253,925	275,958	2,344,847	1,796,325	1,268,355	1,750,327	138,892
108	Cyclopentanone	0	8,504	4,645	33,244	37,392	63,512	156,863	45,562	501,618	141,866	425,914	337,008	102,549	385,894	57,339
109	Butanoic acid	0	0	0	0	210,952	277,407	200,651	0	3,175,384	355,962	3,224,374	2,129,832	212,887	2,825,532	25,265
110	Ethyl propyl ketone	0	1,578	3,423	7,673	15,524	23,791	13,944	12,368	111,435	39,925	96,790	76,432	8,841	90,992	13,278
111	2-Methylheptane	434	3,802	11,656	5,100	46,953	68,387	4,188	7,294	3,913	4,307	2,236	2,176	2,042	2,694	3,286
112	Methylthiophene	465	902	146	44,709	54,695	45,156	5,597	47,160	95,045	2,150	61,877	66,754	2,562	62,092	37,056
113	Methyl butyl ketone	0	1,565	2,253	19,605	23,002	36,931	30,918	27,927	275,628	93,649	240,894	188,942	20,964	233,826	36,059
114	2,4-Dimethyl-1,3-dioxane	0	0	0	969	0	27,207	2,884	1,670	12,298	1,268	22,318	10,892	1,752	17,289	2,024
115	3-Methylheptane	4,149	60,385	131,661	34,942	299,776	494,603	128,971	26,897	15,702	24,764	16,846	11,788	41,853	12,662	10,143
116	Hexanal	0	123,724	37,863	219,004	585,103	676,739	74,470	89,489	377,007	571,466	325,962	306,537	40,852	291,170	91,718
117	Dimethylcyclohexane	14,367	58,431	153,798	39,103	474,892	580,851	44,426	34,896	20,618	11,839	21,143	18,454	32,147	17,547	13,258
118	Dimethylcyclohexane	11,270	27,835	83,580	20,232	141,276	194,979	27,761	13,289	10,236	5,426	9,891	8,303	17,318	8,565	5,286
119	Ethyl butyrate	0	0	0	0	249	1,021	1,599	0	21,892	1,438	30,665	21,222	1,560	40,439	592
120	3-Hexanol	718	2,340	1,603	12,099	4,532	6,623	10,254	9,776	42,701	35,467	33,704	33,261	3,708	32,234	12,775
121	Dimethylcyclohexane	0	2,837	12,609	5,321	72,118	89,123	7,737	15,830	4,334	2,864	3,969	2,935	1,295	3,349	5,119
122	Butyl acetate	616	20,773	15,806	219,179	341,544	783,003	662,814	61,286	2,340,899	109,724	2,874,016	2,794,269	611,977	4,149,499	225,031
123	Octane	3,170	47,746	104,656	62,464	859,376	1,173,733	43,759	49,027	17,114	33,416	22,943	16,241	23,812	17,255	12,473
124	Furfural	0	4,574	2,308	31,994	66,745	85,366	103,286	118,431	257,951	190,849	286,446	402,183	185,454	406,844	299,759
125	Methyl pentanoate	0	0	2,532	2,097	19,152	41,471	6,887	721	69,280	10,465	134,043	99,266	8,804	204,410	2,955
126	Dimethylcyclohexane	24,176	56,870	153,346	32,523	146,125	192,045	54,380	29,114	30,795	8,060	28,801	26,574	38,400	26,668	15,600
127	Trim															

141	Ethylbenzene	873	3,819	19,072	31,084	3,027,829	5,487,915	3,774	13,242	12,523	22,921	12,233	11,424	2,866	11,652	7,731
142	Heptanone	0	331	276	795	917	1,359	1,824	1,688	13,026	5,244	12,225	9,248	1,583	11,914	1,966
143	Pentanoic acid	0	0	0	0	79,934	129,520	0	0	767,453	13,518	832,309	444,482	27,380	675,560	0
144	Trimethylcyclohexane	4,812	11,397	73,277	16,823	151,852	230,524	9,322	6,902	7,558	8,918	6,827	5,862	7,985	6,617	3,877
145	4-Methylhexanal	0	4,240	28,981	25,684	66,430	96,875	13,835	23,493	111,263	62,065	98,350	90,454	11,979	102,415	26,621
146	m/p-Xylene	15,260	31,155	49,713	144,585	8,255,093	13,806,350	45,212	188,879	278,220	88,964	223,404	232,541	32,737	222,201	156,049
147	4-Methylcyclohexane	4,138	34,703	206,869	72,003	416,214	634,863	46,231	35,648	22,798	40,745	29,240	24,732	26,370	19,854	13,199
148	3-Heptanone	0	419	1,954	2,041	1,917	3,050	3,066	2,640	21,156	8,187	19,653	14,819	2,378	18,501	3,002
149	Cyclohexanol	761	5,956	22,029	23,173	22,420	35,309	27,196	17,598	62,822	37,755	46,961	55,647	9,547	46,979	23,934
150	2-Heptanone	0	11,063	11,294	76,343	153,724	232,624	82,071	87,382	851,687	327,946	780,772	613,292	76,129	776,160	154,588
151	Cyclohexanone	0	16,403	10,762	50,493	34,316	46,475	71,881	37,840	272,765	90,439	226,148	181,805	44,224	202,658	53,207
152	3-Methylcyclohexane	0	6,012	41,642	13,392	97,995	155,657	7,978	7,691	6,365	8,086	10,176	7,735	5,212	12,880	2,503
153	4-Methylcyclohexane	0	0	0	301	390	640	1,040	0	12,044	873	23,788	17,764	1,288	38,160	705
154	Dimethylthiophene	0	274	0	12,997	16,534	14,850	1,255	14,967	22,978	1,121	17,953	18,972	715	18,147	11,681
155	Hexanone	0	7,997	6,854	28,172	58,585	62,109	15,905	23,862	86,999	162,346	77,054	70,390	11,017	69,793	24,757
156	Styrene	0	2,227	1,361	15,373	3,592	7,373	1,304	5,921	8,378	8,028	6,317	6,817	1,348	6,736	2,611
157	Trimethylcyclohexane	948	2,553	15,552	3,485	25,966	39,931	2,672	1,840	2,322	2,008	2,092	2,260	1,745	2,397	1,166
158	2-Butylfuran	0	2,198	1,473	0	13,919	15,187	5,326	0	0	3,262	0	0	0	2,799	0
159	2-Heptanol	0	2,945	3,106	37,284	13,292	18,061	17,316	22,597	93,426	81,956	82,704	92,461	7,568	78,007	37,867
160	Dimethylcyclopentanone	0	1,390	0	6,270	8,008	13,133	26,514	9,154	104,787	18,404	95,295	72,952	23,704	91,375	17,120
161	o-Xylene	3,715	9,038	10,745	42,057	2,481,411	4,221,886	11,471	50,211	65,905	34,143	55,209	56,808	8,154	55,667	39,473
162	Butyl propionate	0	0	0	4,107	24,980	64,298	14,653	943	69,793	2,246	104,731	79,548	16,172	134,253	5,096
163	Tetramethylcyclohexane	0	1,371	5,357	3,785	70,673	118,169	579	3,513	3,817	5,096	1,903	1,998	488	1,798	1,537
164	Nonane	9,584	109,802	256,761	188,147	2,414,316	4,355,413	86,506	82,367	34,846	196,525	48,815	38,498	68,786	41,504	21,020
165	Methyl hexanoate	0	0	4,346	2,954	31,757	70,006	2,837	0	24,980	7,048	52,136	38,907	4,068	82,408	1,477
166	γ-Valerolactone	0	0	0	0	0	0	0	0	18,848	0	23,945	13,857	2,789	18,895	0
167	Cumene	4,481	8,449	46,678	18,691	645,660	1,248,738	39,752	11,742	15,393	38,814	13,865	14,387	10,456	14,132	8,346
168	4-Methyl-2-heptanone	0	956	0	4,096	4,315	5,166	7,779	7,388	53,295	16,339	54,502	44,037	6,448	54,545	10,604
169	3-Methylcyclohexanone	0	2,102	2,310	11,406	7,803	12,954	29,050	16,032	124,362	39,328	114,348	87,002	23,249	105,136	22,330
170	Methyl isohexyl ketone	0	5,298	7,106	73,765	101,915	176,505	62,308	93,718	831,954	262,576	778,588	617,656	76,182	765,837	173,821
171	3-Ethylcyclopentanone	0	4,113	9,616	11,637	132,253	235,937	22,067	13,021	99,293	36,087	92,303	69,729	21,385	85,634	17,982
172	Benzaldehyde	0	2,897	12,347	11,342	55,736	92,065	21,938	29,015	89,882	55,871	79,137	67,053	15,494	73,534	18,743
173	Dimethylcyclohexane	0	908	9,039	2,595	47,464	83,234	1,218	912	527	2,374	796	631	630	818	0
174	Propylbenzene	1,710	19,545	265,735	54,447	1,985,007	3,956,635	9,083	21,086	18,095	150,383	21,332	17,291	7,579	18,193	8,733
175	Phenol	0	101,574	831,348	1,305,514	151,871	176,251	95,411	21,307	44,503	3,217,321	107,213	138,236	68,327	185,234	45,574
176	Trimethylbenzene	16,725	89,891	135,358	143,836	6,901,641	12,713,849	42,982	130,057	155,598	180,187	142,764	149,755	38,995	145,724	93,503
177	Ethylmethylbenzene	5,626	37,896	140,882	58,453	3,177,014	6,088,708	15,537	41,975	40,806	79,237	40,208	39,680	15,340	40,602	24,791
178	Dimethyl trisulfide	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
179	Trimethylbenzene	19,198	69,455	25,580	105,735	3,445,426	5,999,583	40,257	134,815	199,159	118,763	165,286	181,500	32,402	175,466	119,452
180	3-Octanone	0	82	49	747	264	427	1,272	1,146	14,122	7,090	12,752	9,943	1,530	12,692	2,229
181	Hexyl methyl ketone	0	3,683	11,174	15,972	87,752	146,277	16,849	18,580	153,843	85,198	149,719	112,873	17,845	144,032	28,548
182	3-Methylnonane	558	9,868	36,806	18,936	242,916	426,696	10,135	6,698	5,325	18,955	5,916	4,709	6,240	4,543	2,226
183	Ethylmethylbenzene	7,237	44,494	25,500	74,898	3,808,323	6,755,816	18,929	60,364	67,389	100,685	63,577	66,083	16,718	64,461	43,964
184	Butyl butyrate	0	0	0	2,655	53,355	102,486	2,847	1,080	14,288	1,741	24,563	18,748	3,461	33,389	2,128
185	Dimethylcyclohexanone	0	0	0	8,301	0	0	8,612	7,280	58,532	20,983	54,994	43,992	8,357	51,032	12,203
186	Octanal	0	649	304	1,132	5,658	5,669	624	899	2,661	6,066	2,356	2,343	367	2,027	878
187	Trimethylbenzene	57,695	218,724	119,446	344,593	10,572,389	16,423,991	132,144	408,169	569,034	352,690	485,223	519,622	106,864	511,981	350,684
188	D4	0	1,407	1,567	19,046	94,709	132,233	9,518	9,510	15,781	13,577	37,598	42,498	46,305	45,526	6,734
189	Decane	13,791	199,676	242,753	237,410	5,695,706	9,817,642	99,378	85,973	53,973	634,223	62,446	54,646	85,802	56,861	31,627
190	Methyl heptanoate	0	671	500	734	5,082	10,432	752	383	7,583	3,967	15,987	11,209	1,672	25,470	5,525
191	Methylpropylbenzene	1,415	9,814	39,008	28,345	497,061	864,155	10,434	15,616	17,319	52,734	15,748	13,679	11,787	13,527	5,494
192	Cymene	2,180	10,345	11,174	18,490	500,960	872,623	6,754	13,438	16,390	27,743	15,885	15,262	6,769	15,049	8,550
193	Trimethylbenzene	14,156	65,990	16,423	107,224	2,658,901	4,476,515	40,030	121,856	168,769	117,883	144,164	154,219	30,187	148,841	10,417
194	Salicylaldehyde	0	1,492	31,544	26,936	11,040	57,908	4,540	0	25,858	38,178	36,632	23,307	6,710	39,516	3,568
195	Trimethylcyclohexanone	1,633	1,517	2,032	3,188	1,874	3,142	3,174	4,667	33,711	7,870	31,183	24,901	4,444	24,988	9,114
196	o-Cresol	0	16,372	1,091	98,107	11,888	69,502	4,341	2,102	2,380	15,316	2,857	3,494	5,958	4,387	1,568
197	2,7-Octanedione	0	0	0	1,432	0	0	3,734	2,496	24,951	4,266	23,558	17,262	5,556	21,476	4,364
198	Indane	2,136	15,351	27,993	25,887	304,985	554,516	8,036	19,002	27,512	30,625	24,006	24,402	6,582	25,200	14,078
199	Butylcyclohexane	3,035	18,741	73,390	65,179	574,985	952,381	22,330	17,434	26,774	59,314	26,438	33,024	17,780	25,971	10,837
200	Hexyl methyl ketone	0	826	1,753	12,057	13,101	22,884	8,610	13,560	119,490	39,296	117,695	94,259	11,339	128,888	27,616
201	Diethylbenzene	653	10,616	13,413	12,648	258,236	440,883	3,062	7,093	11,060	16,653	8,620	7,945	1,840	8,643	4,740
202	Methylpropylbenzene	4,173	46,620	115,713	84,716	1,103,722	1,839,463	27,663	46,078	77,029	115,440	75,299	69,688	23,087	75,549	34,467
203	m/p-Cresol	0	6,874	190,516	4,380,560	6,440,441	20,438	5,983	20,034	771,659	27,058	28,955	16,899	18,909	39,808	6,572
204	Toluolaldehyde	8,285	67,141	40,384	70,129	981,321	1,603,361	29,322	67,656	138,915	106,639	124,632	114,147	23,065	122,843	58,716
205	Toluolaldehyde	0	1,882	2,972	80,472	124,631	147,239	90,840	103,803	22,854	63,358	121,988	106,135	3,347	138,400	4,783
206	Decalin	2,373	5,939	6,653	44,462	115,065	179,151	10,234	11,575	20,380	20,689	15,168	16,683	10,998	15,441	8,631
207	Ethylmethylbenzene	1,667	17,833	3,023	14,266	255,695	431,542	4,561	9,310	12,795	17,018	11,064	10,241	4,553	11,411	7,170
208	Ethylmethylbenzene	1,610	17,990	2,912	15,127	263,703	428,645	4,294	14,230	18,649	16,252	15,829	18,200	3,631	17,270	10,899
209	Ethylmethylbenzene	2,195	42,098	11,700	17,791	256,177	418,798	5,744	12,315	17,499	17,610	15,066	14,323	4,630	15,651	9,507

A6. 近赤外分光測定器のスペクトルデータ採取手順

- ① スポイト等で絶縁油を 2ml 吸引し、スクリー管瓶に注入し、蓋を閉める
- ② スクリー管瓶を近赤外分光測定器のホルダにセットし、ホルダの蓋を閉める
- ③ 近赤外分光センサと浜松ホトニクス製のセンサ用のソフトをインストールした PC を接続し、ソフト上で吸光度スペクトル測定を 5 回実施する。
- ④ 5 回分の吸光度スペクトルから、 $(\text{測定値 } n \text{ 回目} - \text{平均}) / \text{標準偏差}$ を算出し、他に比べて乖離の大きい上位 2 回分を除外し、残った 3 回分の吸光度スペクトルの平均値をそれぞれの絶縁油検体で求める (図 A6-1)。

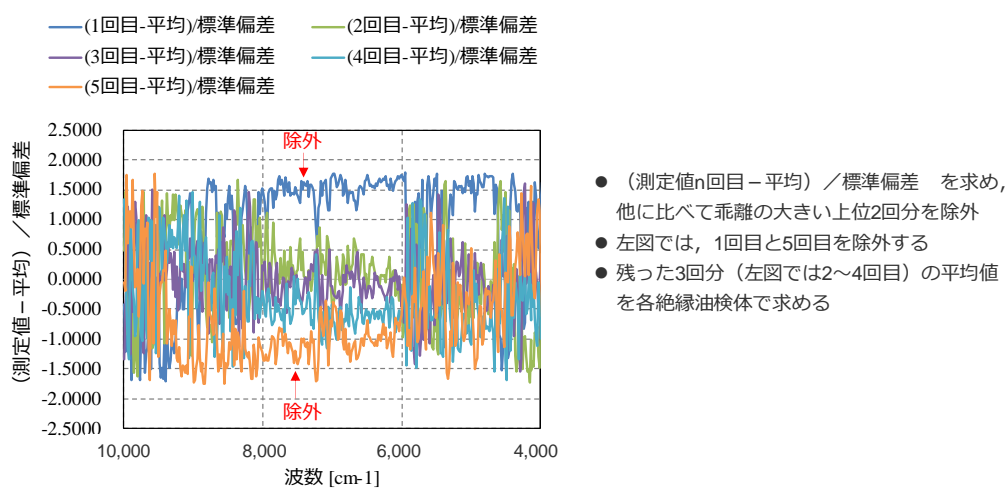


図 A6-1 近赤外で使用する吸光度スペクトルの算出方法