

基于小波变换的时域介电谱分析及其应用*

任 磊† 陈祥光 刘春涛

(北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081)
(2007 年 9 月 5 日收到, 2008 年 4 月 24 日收到修改稿)

应用小波变换改进时域介电谱的分析法扩宽其应用范围. 实验结果表明, 通过分析油水混合物的弛豫过程, 基于小波变换的时域介电谱分析不但可得反映物性的整体频谱信息, 还能得出反映各组成成分不同时间和频域信息. 因此, 该方法可应用于分析复杂多相混合物.

关键词: 时域介电谱, 小波变换, 油水混合物

PACC: 7730, 7740, 8280

1. 引 言

当前, 时域介电谱法的应用范围正逐渐拓宽, 特别是在生物^[1]、材料^[2]、化工过程^[3]等领域, 时域介电谱技术起着重要作用. 时域介电谱法能提供反映物质不同组成成分在不同弛豫过程中的宽频谱信息, 对于分析物质的结构及其组成成分具有重要意义. 然而, 时域介电谱以电介质物理学和傅里叶变换为理论基础, 并建立在线性系统理论基础之上, 所以不能提供反映非线性物质中不同成分的频谱信息, 而这些信息是实际生产过程中不可缺少的, 因而限制了时域介电谱方法的应用.

小波变换是近十几年来信号处理领域的一个研究热点, 其优势在于广泛的函数适应性和最优的自适应滤波能力^[4]. 小波变换能充分反映介电谱的局部时频特性, 这正是传统的傅里叶变换所没有的优点. 将小波变换应用于时域介电谱的研究, 不仅丰富时域介电谱的理论基础, 也扩大其在工业生产过程中的应用范围.

2. 基于时域信号的时域介电谱法

时域介电谱的研究主要基于频域和时域. 前者是利用不同分子或分子团频谱特性的明显差异分析物质结构^[5]; 后者则利用物质中不同成分不同弛豫

过程在时间响应上的明显差异^[6], 且应用范围相对较窄, 主要应用于对慢极化效应的分析. 李景德等^[7]在这一领域做出了开创性的研究, 并开发了时域介电谱仪^[8]. 其主要思路是把物质的弛豫过程等效为物质中不同成分弛豫过程的线性叠加.

如下为计算方法:

$$Q(t) = I_0 t + \sum_n \{1 - \exp[-(t/\tau_n)^{\alpha_n}]\}. \quad (1)$$

对(1)式进行二次微分得

$$-t^2 d^2 Q/dt^2 = \sum_n r Q_n \psi(t/\tau_n, \alpha_n), \quad (2)$$

其中 $\psi(t/\tau_n, \alpha_n) = \alpha x^\alpha \exp[-x^\alpha]$.

通过测量电容两端电压, 或者利用电容两端电压与电流的关系测量充电或放电电流, 便可得到反映弛豫过程的电信号. 这一方法已应用于材料领域中各种聚合物、绝缘体的性能分析.

3. 应用小波变换的基本思想

对复杂混合物分析, 目前的时域介电谱法在应用中存在较大局限性. 一方面, 它将弛豫过程等效为几个不同弛豫过程的线性叠加, 当混合物的成分复杂时, 特别是在混合物各成分之间的相互作用不能忽略时, 这种等效的误差较大. 另一方面, 它虽然能提供较全面的混合物频谱信息, 但很难从细节上描述不同弛豫过程的频谱信息.

小波变换是建立在泛函分析、傅里叶分析、样条

* 国际合作项目(批准号: BIT-UL 20070541002)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: renlei8563@bit.edu.cn

分析基础上的分析工具,其中多分辨率分析使信号在时域和频域同时具有良好的局部化特性,被誉为信号分析的“显微镜”。本文将小波变换引入基于时域信号的介电谱法中,通过小波变换的多级空间分解反映物质的结构信息。多分辨率分析又称为多尺度分析,是建立在函数空间概念上的理论。通过多尺度分析可以把信号分解为不同尺度空间和小波空间中的部分。同时,多尺度分析也提供 $L^2(R)$ 空间的正交分解方案,从而导出多尺度的正交小波构造算法。通过多尺度分析,可以提取不同频段的频域信号,以重构不同频段的时域信号。正是这种独特的时频特性局部化的能力,使小波分析得以广泛应用于信号处理。

由于复杂混合物的各个弛豫过程具有耦合性,所以不能直接使用(1)式的叠加形式来表达。本文基于离散小波的多分辨率分析测量信号 $t^2 dU/dt$,提取不同空间的信号特征,再根据它们将混合物的结构分类,最终通过分类结果判断出混合物的结构。其分析过程的基本思路如图1所示。

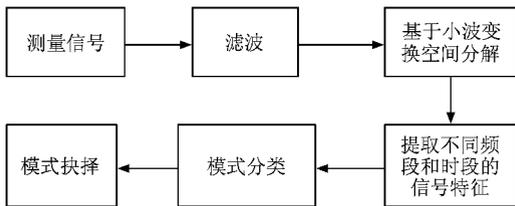


图1 分析过程

经过小波变换后,同时提取信号的时域和频域特征。虽然时域特征无法在传统的时域介电谱中表达,然而它却反映了物质的结构特征,如分散相颗粒半径,分散相与连续相结合强度等。

4. 油水混合物的极化过程分析

在原油生产过程中,油水乳化液的状态是重要的参数,混合物主成分有油、水、矿物质、聚合物、破乳剂等。由于各成分的含量变化都可能改变乳化液的状态^[9],故油水乳化液属于复杂非线性混合物。

上述油水乳化液的弛豫机理主要有三种:

- 1) 非极性油分子团的极化过程;
- 2) 极性水分子团的极化过程;
- 3) 极性油水界面的极化过程。

通常,油的弛豫时间较短,且极化强度较弱。水

的弛豫时间比油长,且极化作用较强。油水界面的极化时间和极化强度与油水颗粒的半径、乳化剂等因素有关,是个分布值,一般极化时间较长。油水界面的极性主要是由于油水界面之间存在着电子转移,所以在乳化液的极化机理中就存在水分子团(油包水)或胶团(水包油)的极化过程^[10]。界面极化的强度与很多参数有关,尤其在原油生产过程中,驱油剂、破乳剂、矿物质等都影响极化过程。因为无论是驱油剂还是破乳剂的增多都会形成胶团,胶团增多扩散到水中,在转移中会影响到油或水颗粒的浓度、组成成分、尺寸分布等,影响了乳化液的整体性质^[11]。

通过上述分析可以看出,油水混合物的极化机理较为复杂,且各个极化过程相互影响。因此,无法将整个极化过程等效为各个极化过程的叠加,这正是使用介电谱法分析油水混合物结构的困难所在。

5. 基于小波变换的时域介电谱方法

由(2)式可令 $y = -t^2 dU/dt$,用不同尺度的离散小波变换 y ,便可得不同尺度空间的基于时间轴的时域介电谱。设充放电通过电阻 r 进行,其中 U 为电流通过 r 产生的电压。

基于小波变换的时域介电谱图如图2和图3所示。其中1、2、3、4分别为95%、85%、75%、65%含水率的油水混合物,并且经过充分搅拌使其均匀混合。当含水率为95%和85%时,油均匀地分散在水中;当含水率为75%时,分散在水中的油颗粒开始成絮,但不聚合;当含水率为65%时,由于充分的搅拌,油水混合物发生了相变,不再是油包水状态,而是油和水以分子团的形式由氢键使它们紧密结合。

图2为5级分解 dU/dt ,图3为7级分解。由小波变换的定义可知,7级分解为低频信号的时域重构,其曲线比图2更光滑。由此可以得到不同频段的时域介电谱信号,所以可根据时域和频域两个特征分析非均匀混合物的结构和成分。

1) 油状态变化分析 如图2所示,起始段的弛豫过程较为复杂,是由于油水混合物成分复杂和各弛豫过程相互耦合的结果。如图3所示,在起始时间段,油的极化作用占主导地位,由第一个波谷可以看出含油率增大的趋势,另外,由第3条曲线第1个波谷可以看出,油水状态发生了突变,即油从颗粒的形式在水中均匀分布转变成絮状。由第4条曲线的第

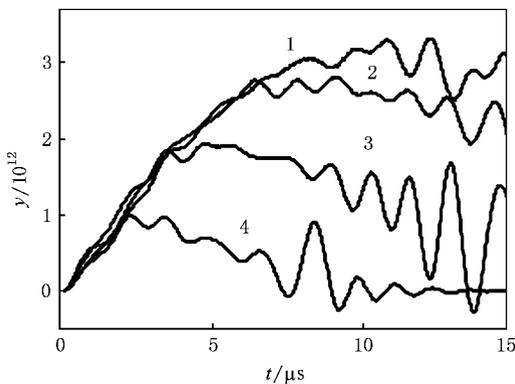


图2 小波 5 级分解时域介电谱

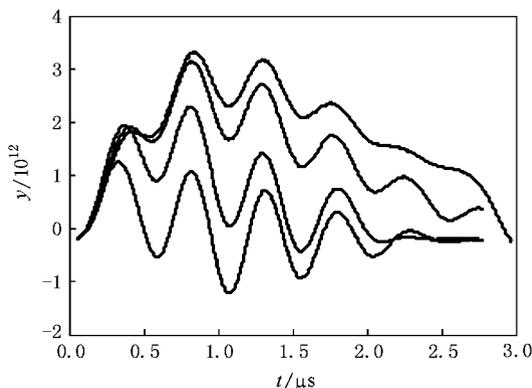


图3 小波 7 级分解时域介电谱

1 个波峰可以看出,即油以絮状态转变为聚合状态。

2)水状态变化分析 如图 2 和图 3 中间时间段所示,所有样本主要为水包油混合物,但水的比例在逐渐减少。

3)油水界面状态变化分析 由于油水界面的弛豫时间较长,属于低频信号,从图 2 可见经小波 5 级分解后,对起始时间段的高频信号的平滑作用比时间末段好。但是从时间末段的振幅和发生前后仍然可以获取油水界面的信息,即油水界面极化的发生时间越靠后则油颗粒的半径越大,油水界面极化的振幅越大则油水界面面积越大。由图 2 第 1、2 条曲线分析:含水率由 95% 变为 85% 后,油水界面的面积和油颗粒半径都有所增加。由第 2、3 条曲线可以看出,油水界面面积增加但油颗粒半径减小,即含油量增加后,由于充分搅拌,油在水中分散更加充分。虽然油颗粒的半径减小,由于油颗粒数量大增,油水界面的面积仍然增加了。由第 3、4 条曲线可以看出,当含水率高于 65% 后,油水界面的面积虽然明显减小,但仍然有一定的极化强度。

6. 改进基于小波变换的时域介电谱法

在上述分析中,利用小波变换分解信号不同尺度空间,分析不同弛豫时间的弛豫过程,在时间和频率的二维平面上观察混合物不同成分的弛豫过程,它显然优于传统的基于时间或频率的介电谱法。然而在实际中,仍然有如下几点不足:

1)由于各弛豫过程的耦合作用,无法获得混合物中主要成分准确的弛豫过程。如图 2 所示,虽然显示了混合物的整体弛豫,但其变化趋势较为复杂,不利于判断油水混合物的各个主要成分之间的关系。在生产过程中,如原油脱水过程,油和水的含量和油水乳化液的状态和稳定性都是关键参数。而单纯通过小波变换尚无法解决这些问题。

2)由于电流冲击信号的采样频率是固定的,并且微分对信号微弱变化具有放大作用,同时在复杂混合物中,不同的弛豫机理其弛豫时间不同,所以对这种性质的信号用同一级小波变换对不同的弛豫过程效果不同,所以不同弛豫机理就难以比较。这也是需要综合分析图 2 界面弛豫机理以及图 3 油和水的弛豫机理的原因。

3)过高尺度的小波分解无法反映真实的弛豫过程。如图 3,第 4 条曲线部分出现在 y 轴的负半轴,已经无法反映真实的弛豫过程。

针对上述不足,本文通过分析复杂非线性混合物相互耦合弛豫过程提出改进算法。该算法一方面能直观反映混合中各主成分的弛豫过程,另一方面,能有效反映各个弛豫过程的关系,以实现解耦。

油水混合物各成分弛豫过程存在较强的耦合作用,用 $f(\cdot)$ 表示为

$$-t^2 dU/dt = f(\sum_n rQ_n \psi(t/\tau_n, \alpha_n)) \tag{3}$$

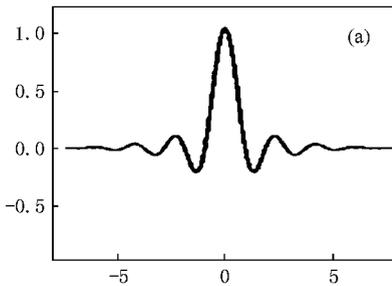
为了实现弛豫过程的去耦合算法,首先从物理的角度分析弛豫过程。弛豫过程是极性分子团在电场作用下转向时与周围的分子团产生摩擦的一个热平衡过程,而这一过程可以通过分析充电电流的变化而得出。

分子团的转向实际是一个位移过程,所以电容极板所聚集的电荷数量与所有分子团的转向位移成正比,也就是说电量对应着位移。由此可以推出电流对应着分子团的转向速度,而电流的导数对应着加速度这个概念,这就说明通过分析电流的导数可以得到反映分子团在转向过程中的受力情况。不同结

构的分子团在弛豫过程中的受力情况不同,所以电流导数的变化对应着不同分子团弛豫过程,这说明了(3)式的合理性.以上分析完全从时域的角度出发,所以(3)式被称为基于时域的介电谱法.

尽管耦合作用存在,但各个成分主要弛豫过程起决定性作用,即它们决定着曲线的趋势,所以算法的关键是如何能够有效反映这种趋势.

由(3)式可知,基于时域的介电谱需要微分电压信号,而 Meyer 小波由于其 k 阶连续可导,在时域和频域具有较好的局部性.因此,应选取 Meyer 小波分解电压信号. Meyer 小波是由其频域形式来确定时域形式的,其尺度函数和小波函数没有时域的解析表达式,但通过观察时域曲线可以发现:尺度函数 ϕ_{jk} 拐点处时刻所对应的小波函数 ψ_{jk} 值为 0. 即若



t_1, \dots, t_n 为尺度函数的拐点,则在这些点上小波函数满足 $\psi_{jk}(t_i) = 0, i \in 1, \dots, n$, 其结果如图 4 所示, 如下为其证明过程.

证明 傅里叶反变换得

$$\phi(t) = \frac{1}{2\pi} \int \bar{\phi}(\omega) e^{i\omega t} d\omega, \tag{4}$$

$$\bar{\phi}(\omega) = (2\pi)^{j/2} \cos\left(\frac{\pi}{2} v \left(\frac{3}{2\pi} |\omega| - 1\right)\right),$$

$$\bar{\psi}(\omega) = (2\pi)^{j/2} \sin\left(\frac{\pi}{2} v \left(\frac{3}{2\pi} |\omega| - 1\right)\right),$$

则当 $\omega \geq 0$ 时有 $\bar{\phi}'(\omega) = \frac{3}{4} v e^{-\frac{i\omega}{2}} \bar{\psi}(\omega)$.

使用分部积分法并对(4)式两端 2 次微分可得 $\phi''(t) = F(t) \cdot \psi(t)$ 则只有当 $\psi(t) = 0$ 时,尺度函数 $\phi(t)$ 的导数才取得极值,这就验证了上述现象.

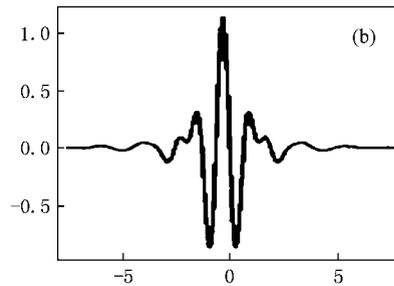


图 4 Meyer 尺度函数与小波函数 (a) Meyer 尺度函数;(b) Meyer 小波函数

定理 对任意 $f(t) \in L^2(R)$, 使用 Meyer 小波进行多分辨率分析,令 $f_j(t)$ 为 $f(t)$ 在尺度空间 V_j 的投影,对 $f_j(t)$ 求导所得局部极值点为 t_1, \dots, t_n . 则有 $f(t_i) = f_j(t_i), i \in 1, \dots, n$.

证明 由多分辨率分析定义有

$$f(t) = \sum_k c_{jk} \phi_{jk} + \sum_k d_{jk} \psi_{jk}, \tag{5}$$

其中 $f_j(t) = \sum_k c_{jk} \phi_{jk}$ 为 $f(t)$ 在尺度空间的投影.由前述可知在 t_1, \dots, t_n 处有 $\psi_{jk}(t_i) = 0$ 则定理得证.

由定理可知,对任意 $f(t) \in L^2(R)$,若 $f(t)$ 被其他因素干扰,可以通过 Meyer 小波变换找到 $f(t_i)$, 在对这些点进行插值便可恢复 $f(t)$ 的整体概貌.

基于上述思想,令 $f(t) = dU/dt$,而这些局部极值点就是决定曲线趋势的关键点,用这些点对 $f(t)$ 进行插值便得到了只反映弛豫过程决定性的因素,而忽略了其他耦合因素.这相当于从整体时域空间进行滤波,克服了单纯使用小波分解无法柔性地处理整个时间过程不同时间段信息的缺点.这样便可以从一条时域介电谱曲线中得到反映整体弛豫过程

的信息.

算法实现过程:

1) 取充放电电阻 r 两段的电压信号,如图 5.

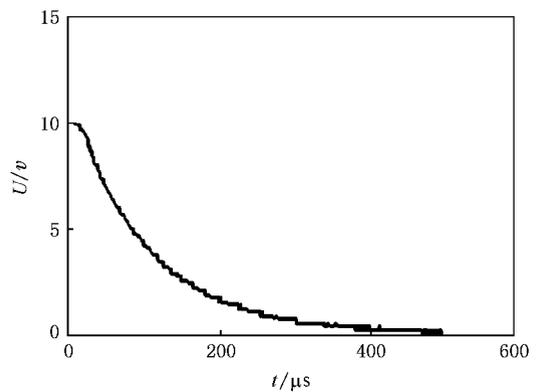


图 5 电压信号

2) 小波变换 6 级分解图 5 信号得信号如图 6.小波阶数的选择依据具体情况来定,阶数太低会引入过多的耦合因素,不利于观察主要的弛豫过程,阶数太高会使最终曲线过于平滑,无法有效区分主要的

弛豫过程.

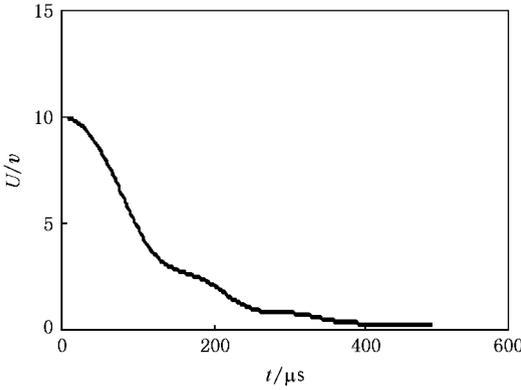


图 6 小波 6 级分解

大和极小值 ,及极值点处横轴时间的 t 值 ,以数组形式 t]保留下来 .返回第 3)步 ,求取这些时刻的 y 值 ,同样以数组形式 y]保留下来 .以 t 为横轴对 y]进行 3 次样条插值后得出曲线 ,如图 9 所示 .

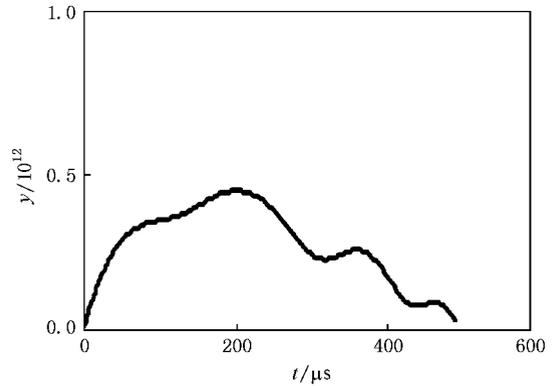


图 9 基于小波变换的时域介电谱

3) 设 $i = \frac{du}{dt}$,则根据 $y = -t^2 \cdot i$,得 y ,如图 7

所示 .

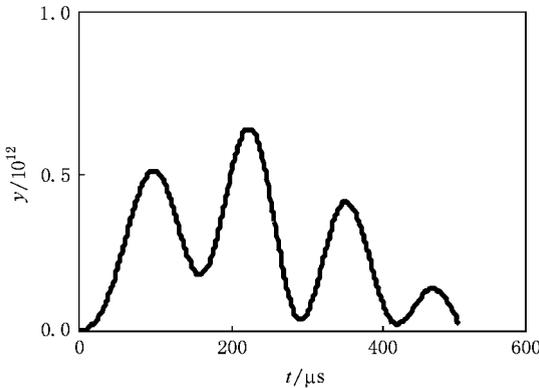


图 7 时域信号 y

4) 求导 y 并滤波处理得图 8.

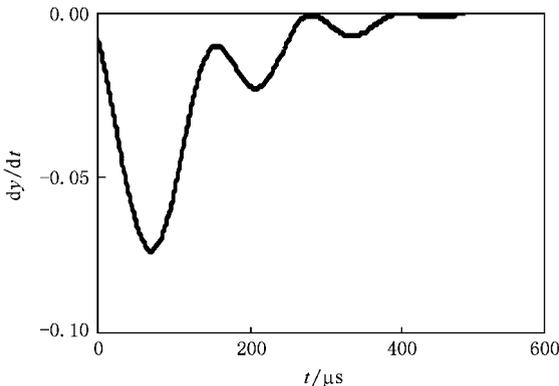


图 8 滤波处理后的 dy/dt

5) 求导图 8 的曲线 ,得导数为零的点以确定极

图 9 为最终所得时域介电谱 ,比图 2 油水混合物中各成分的弛豫过程更加明显 ,第 1 峰值示油极化的弛豫过程 ,第 2 波峰示水极化的弛豫过程 ,第 3 和 4 个则示界面极化的弛豫过程 .

7. 改进时域介电谱对油水混合物的分析

如图 10 所示 ,1 ,2 ,3 ,4 分别表示含水率为 40% ,30% ,20% ,10% 的油水混合物 ,且经过搅拌使均匀混合 .由图 10 中第 2 峰值可见含水率增加的过程 ,而第 1 峰值的增加不代表含油也在增加 ,是由于含水率增加使整个弛豫过程向上平移了一部分 ,由前两个峰值的对比可以明显地看到这一过程 .界面极化的弛豫过程也很明显 ,由第 3 和 4 条曲线可以看出 ,由于含水变化较小 ,所以第 2 峰值变化较小 ,

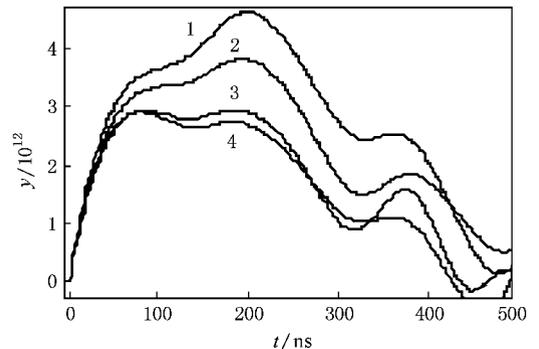


图 10 去耦作用后的弛豫过程曲线

但界面弛豫过程显然增加.由此可见结合小波变换的时域介电谱曲线可以有效地分析复杂非线性混合物的主要弛豫过程.

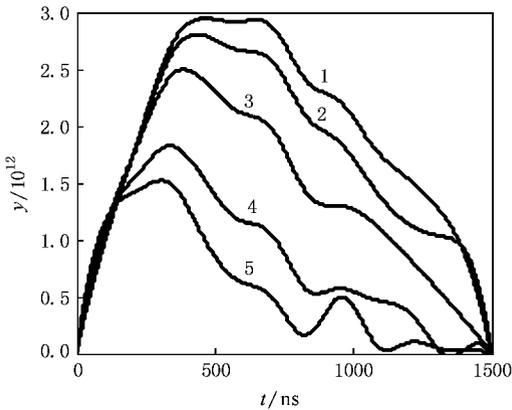


图 11 分析过程

如图 11 所示,1,2,3,4,5 分别表示含水率为 95%,85%,75%,65%,50% 的油水混合物.在起始时间段,由第 1,2,3 条曲线几乎看不出油的弛豫过

程,直到含水率降为 65% 时才开始出现.第 1 条曲线可以看出,界面极化弛豫过程很弱,反映了水的内部结构.油水混合物中,水以三种形态存在^[12],游离水、束缚水和多分子聚合体(通过氢键结合).在高含水区,三聚体水分子团的聚合体开始出现,并形成束缚水.从弛豫过程角度可分为两种形态,即束缚水和游离水,且游离水弛豫过程在高含水时占主要地位且相对较慢^[13].由第 1,2,3 条曲线的第 2 峰值可以明示游离水减小的过程.

8. 结 论

本文应用基于小波变换的时域介电谱技术研究复杂非线性混合物的结构成分,提出基于不同尺度空间小波变换的介电谱分析方法,同时利用 Meyer 小波的高阶可微性质,将小波变换与插值方法相结合,改进了时域介电谱技术.实验结果表明,该方法能够有效分析复杂混合物的各个组成成分,并能够直观反映各个成分之间的关系.

- [1] Feldman Y, Ermolina I, Hayashi Y 2003 *IEEE* **27** 728
 [2] Thomas W S, Martin A A 1996 *Macromolecules* **29** 5042
 [3] Feldman Y, Kozlovich N 1997 *Colloids and Surfaces* **128** 47
 [4] Kremer F 2002 *Journal of Non-Crystalline Solids* **305** 1
 [5] Zhao S K, Wei S X 2005 *Progress in Natural Science* **15** 257 (in Chinese) [赵孔双、魏素香 2005 自然科学进展 **15** 257]
 [6] Li J D, Chen M 1996 *Chinese Sci.* **26** 1044 (in Chinese) [李景德、陈敏 1996 中国科学 **26** 1044]
 [7] Li J D, Cao W Q 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 1225 (in Chinese) [李景德、曹万强 1996 物理学报 **45** 1225]
 [8] Chen M, Zheng B, Li J D 1998 *Acta Scientiarum Naturalium*

- Universitatis Sunyatseni* **37** 61 [陈敏、郑彬、李景德 1998 中山大学学报 **37** 61]
 [9] Maisa E G, Abdel-Mohsen O M, Abdulrazag Y Z 2005 *Journal of Petroleum Science and Engineering* **46** 209
 [10] Toshiyuki O, Hiroki H, Takayasu S, Kiyoharu N 2004 *Journal of Electroanalytical Chemistry* **571** 201
 [11] Ignac C 2004 *Advances in Colloid and Interface Science* **107** 125
 [12] Akinori E, Mototaka S, Hideo M, Takaoka K 2000 *Musashi Institute of Technology* **63** 201
 [13] Lounev I, Nigmatullin R 2002 *Journal of Non-Crystalline Solids* **305** 255

Analysis and application of time domain dielectric spectroscopy based on wavelet transform^{*}

Ren Lei[†] Chen Xiang-Guang Liu Chun-Tao

(School of Chemical Engineering and the Environment , Beijing Institute of Technology , Beijing 100081 , China)

(Received 5 September 2007 ; revised manuscript received 24 April 2008)

Abstract

At present , the time domain dielectric spectroscopy is mainly used to analyze thin liquids or materials composed of molecular orderly substances . The various relaxation processes need to be unrelated or be superposed linearly . But it will be clearly limited when the method is applied to the complex heterogeneous mixture analysis . In order to widen its scope of application , the analysis method is improved in this paper by using the wavelet transform . Through the analysis of the oil-water mixture , the experimental results show that the time domain dielectric spectroscopy based on wavelet transform can not only offer the whole spectral information but exhibit the time domain and frequency domain information of various components . Therefore , the analysis method of time domain dielectric spectroscopy based on wavelet transform can be used to analyze complex heterogeneous mixtures .

Keywords : time domain dielectric spectroscopy (TDS) , wavelet transform , oil-water mixture

PACC : 7730 , 7740 , 8280

^{*} Project supported by the International Cooperation (Grant No. BIT-UL20070541002) .

[†] Corresponding author. E-mail : renlei8563@bit.edu