

基于峰宽修正的玻璃药瓶内氧气残留浓度的检测研究

申帅, 贺建军*

(中南大学自动化学院, 湖南长沙 410083)

摘要: 玻璃药瓶中的氧气残留对瓶中药品的无菌特性造成了严重的威胁。采用波长调制光谱(Wavelength Modulated Spectrum, WMS)技术解调得到的二次谐波信号峰高值作为氧浓度反演的基础。然而,在用二次谐波信号测量气体浓度时,由于调制深度的变化会导致二次谐波峰值的变化,这通常会给系统带来误差,进而降低浓度的反演精度。而调制深度受调制电流波动、温度和压强变化等因素的影响不能直接计算获得进而修正。针对这一问题,本文成功地将调制深度与二次谐波峰高的关系转换为二次谐波峰宽和峰高的关系。然后,利用峰宽校正后的谐波峰高对气体浓度进行反演。初步实验表明,利用峰宽校正后的谐波峰高对瓶内气体浓度进行预测的准确性提高了 2.1%,且系统的整体鲁棒性也得以提升。本文提出的校正方法不需要系统参数信息与气体成分信息,可以直接从谐波信号本身出发对调制深度进行校正,十分适合于工业现场的在线氧气浓度预测。

关键词: 波长调制光谱(WMS); 氧气残留检测; 调制深度; 峰宽; 峰高

中图分类号: O43 文献标识码: A

Detection of oxygen residual concentration in medicine glass vials based on peak width correction

SHEN Shuai, HE Jian-Jun*

(School of automation, central south university, Changsha 410038, China)

Abstract: The oxygen residue in the glass medicine vial poses a serious threat to the sterility of the medicine in the vial. In this paper, the peak height of the second harmonic signal demodulated by the wavelength modulated spectrum (WMS) technology is used as the basis of oxygen concentration inversion. However, when measuring gas concentration with second harmonic signal, the change of modulation depth will lead to the change of second harmonic peak, which will usually bring errors to the system and reduce the inversion accuracy of concentration. However, the modulation depth is affected by the fluctuation of modulation current, temperature and pressure, and cannot be calculated directly. To solve this problem, we first successfully convert the relationship between modulation depth and secondary harmonic peak height into the relationship between secondary harmonic peak width and peak height. Then, the gas concentration is inverted by using the harmonic peak height after being corrected by peak width. Preliminary experiments show that when using the harmonic peak height after peak width correction to predict the gas concentration in the vial, not only the accuracy of the system is improved by 2.1%, but also the overall robustness of the system is improved.

Key words: WMS, oxygen residue detection, modulation depth, peak width, peak height

引言

随着“中国制造 2025”,“健康中国 2030”等国

家战略的全面推进,我国医药工业呈现高速发展态势^[1]。药用玻璃封装作为医药包装领域的重要产品形态,由于其强度高、耐压性好、安全和稳定性强等

收稿日期: 2021-10-20, 修回日期: 2022-02-28

基金项目: 国家自然科学基金(61873282)

Foundation items: Supported by the National Natural Science Foundation of China (61873282)

作者简介 (Biography): 申帅(1991—),男,河北保定人,博士研究生,主要研究领域为光电检测、自动控制、机器学习. E-mail: shen_shuai@csu.edu.cn

*通讯作者 (Corresponding author): E-mail: jjhe@csu.edu.cn

Received date: 2021-10-20, **revised date:** 2022-02-28

优点,在无菌包装中占绝对主导地位。为了确保瓶内药物的稳定性,通常使用氮气冲灌药瓶,以避免药品与氧气等发生化学反应从而变质。如果不能及时剔除这些变质产品,将可能造成严重的医疗事故^[2-3]。因此,加强玻璃药瓶中氧含量的监测意义深远。

目前,大多制药企业是通过传统的抽样检测来判断该批产品含氧量是否超标(主要包括磁氧式气体分析仪、电化学氧气分析仪^[3]等)。以上都属于破坏性抽样检测,被测样品不能继续使用,且效率低、正确率不高。因此,寻找一种快速有效的非破坏式测量方法亟待解决。不同于传统氧气分析仪的接触式、破坏式测量,波长调制光谱技术(Wavelength Modulation Spectroscopy, WMS)可实现非接触、原位、实时快速测量等优点^[4-7],并且已经在甲烷、丙烷、一氧化碳、二氧化碳、水蒸气等痕量气体的检测方面得到了应用。因此WMS在大规模药瓶的氧气浓度在线全检方面具有巨大的潜力。

WMS技术通过低频扫描信号和高频调制信号叠加产生调制信号来控制激光器输出一定波长范围的激光,并通过锁定放大器解调得到的透射光强的谐波信号强度实现对待测气体的浓度、压力、温度等状态量的甄别。在实际应用中,通常使用二次谐波(2f)信号的峰值对气体参数进行预测。然而,调制信号的环境参数(温度和压强等)和调制参数(调制电流幅度和频率等)都对2f线型有重要影响,总体表现为调制深度对2f信号线型峰高和峰宽的影响。

WMS技术于1965年由Arndt提出,之后很多科研工作者在此基础上进行了进一步研究。Axner等通过调制深度给出了Lorentz线型的n次傅立叶分量的非复杂解析表达式;吕文静等^[8]通过仿真和实验选择合适的调制参数来优化2f信号;梁文科等^[9]研究了温度、压力等吸收线型的误差关系校正谐波信号。Chang等^[10]使用环形吸收池校准调制光谱消除误差影响。上述各方法大都是基于大型实验室仪器的理论验证,很难应用于现场测量。然而,我们专注于瓶内氧浓度在线检测的研究中,气体本身吸光度弱,且吸收光路短,环境开放,检测系统解调得到的二次谐波信号不可避免地会受到各种工业噪声的破坏,致使谐波线型产生畸变,在利用谐波峰值进行浓度预测,若不对峰高和峰宽加以修正,将会降低浓度预测的精度。

针对这一问题,在WMS技术的原理的基础上,深入分析了调制深度与二次谐波信号峰高和峰宽的关系。之后利用MATLAB建立仿真模型,对调制深度与二次谐波信号峰高和峰宽的关系进行了验证。最后,利用所提理论方法对瓶内的氧气浓度获取的谐波信号进行了修正。通过实验证明,本文所提出的方法能够提高氧气浓度检测系统的鲁棒性和稳定性,对于复杂多变的现场药检具有重要的意义。

1 理论基础

1.1 WMS检测原理

WMS技术通过低频扫描信号和高频调制信号叠加产生调制信号来控制激光器输出一定波长范围的激光,其输出频率的时间响应可表示为:

$$v = \bar{v} + a \cos(\omega t) \quad (1)$$

其中 \bar{v} (cm^{-1})是锯齿波扫描信号下激光的中心频率, a (cm^{-1})是调制信号幅度, ω 是调制信号的角频率。激光频率受到调制的同时,激光光强也会受到调制,此时,瞬时输出激光光强可以表示为:

$$I_0(t) = \bar{I}_0 + \Delta I_1 \cos(\omega t + \psi) \quad (2)$$

其中 \bar{I}_0 为扫描信号驱动的平均激光强度, ΔI_1 表示调制幅度的振幅, ψ 是频率和强度调制之间的相移。当激光透过气体后,透射激光强 $I_t(t)$ 和初始激光强 $I_0(t)$ 之间遵循朗伯-比尔定律^[11],透射系数可表示如下:

$$\tau(v) = \left(\frac{I_t(t)}{I_0(t)} \right)_v = \exp[-\alpha(v)] \quad (3)$$

$$\approx 1 - \alpha(v) = 1 - PS(T)\phi(v)CL$$

其中 P (atm)为气体的总压强, $S(T)$ ($cm^{-2} \cdot atm^{-1}$)为气体吸收特征在温度 T 下的线强度, $\phi(v)$ 为气体吸收特征的线形函数, C 为待测气体的浓度, L 为有效光程。 $\alpha(v)$ 为频率 v 处,单位浓度、单位长度的介质的光谱吸光度,可展开为傅里叶级数形式:

$$-\alpha[\bar{v} + a \cos(\omega t)] = \sum_{n=0}^{\infty} H_n(\bar{v}, a) \cos(n\omega t) \quad (4)$$

其中 H_n 是 n 阶傅里叶吸收系数,表达式如下:

$$\begin{cases} H_0(\bar{v}, a) = -\frac{PS(T)CL}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \phi[\bar{v} + a \cos(\theta)] d\theta \\ H_n(\bar{v}, a) = -\frac{PS(T)CL}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \phi[\bar{v} + a \cos(\theta)] \cos(n\theta) d\theta \end{cases} \quad (5)$$

从式(5)可知,WMS技术得到的偶数次谐波是左右对称的,奇数次谐波是中心非对称的,而且谐

波次数越高,信号越弱。实际波长调制测量中,通常选择二次谐波信号来进行光谱检测。基于碰撞展宽的洛伦兹线型可以由下式表达:

$$\phi(v) = \frac{2}{\pi} \frac{\Delta v_c}{4 \times (v - v_0)^2 + (\Delta v_c)^2}, \quad (6)$$

其中 v_0 (cm^{-1}) 是真空下的中心频率, Δv_c (cm^{-1}) 是洛伦兹线型谱线的半高全宽 (FWHM)。洛伦兹线型的 FWHM 可以表示如下^[12]:

$$\Delta v_c = \left(\frac{T_{\text{ref}}}{T} \right)^n \left((\alpha_{\text{air}}(P_{\text{ref}}, T_{\text{ref}})(P - P_s) + \alpha_{\text{self}}(P_{\text{ref}}, T_{\text{ref}})P_s) \right), \quad (7)$$

其中, P_s 为待测气体的摩尔体积, n 为温度依赖系数, α_{air} 和 α_{self} 分别是 $P_{\text{ref}} = 1 \text{ atm}$ 和 $T_{\text{ref}} = 296 \text{ K}$ 时的空气展宽系数和自展宽系数。定义两个参数:

$$\begin{cases} x = \frac{\bar{v} - v_0}{\Delta v_c/2} \\ m = \frac{a}{\Delta v_c/2} \end{cases}, \quad (8)$$

其中 x 是归一化中心频率, m 是调制深度。则式(5)可以改写如下:

$$\begin{cases} H_0(x, m) = -\frac{PS(T)CL}{\pi \cdot \Delta v_c/2} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{1}{(x + m \cos \theta)^2 + 1} d\theta \\ H_n(x, m) = -\frac{PS(T)CL}{\pi \cdot \Delta v_c/2} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\cos(n\theta)}{(x + m \cos \theta)^2 + 1} d\theta \end{cases}. \quad (9)$$

从(9)可以看出, H_n 是 x, m 和 C 的函数。通过组合式(2)、(3)和(4),透射激光强度可以表示如下:

$$\begin{aligned} I_t(t) &= I_0(t) \exp[-\alpha(v)] \approx I_0(t) [1 - \alpha(v)] \\ &= \left[1 + \sum_{n=0}^{\infty} H_n(x, m) \cos(n\omega t) \right] \times \\ &\quad [I_0 + \Delta I_1 \cos(\omega t + \psi)] \end{aligned}, \quad (10)$$

其中,透射激光强度中的 2ω 频率成分如下:

$$\begin{aligned} I_{2f}(t) &= \bar{I}_0 H_2 \cos(2\omega t) \\ &+ \frac{1}{2} \Delta I_1 [H_1 \cos(2\omega t + \psi) + H_3 \cos(2\omega t - \psi)] \end{aligned}. \quad (11)$$

在经锁相和低通滤波之后,高频信号被滤除。最后得到的 $2f$ 信号见式(12),其波形见图1中。

$$\begin{aligned} X_{2f} &= \frac{1}{2} \bar{I}_0 H_2(x, m) \\ &+ \frac{1}{4} \Delta I_1 (H_1(x, m) + H_3(x, m)) \cos(\psi) \end{aligned}. \quad (12)$$

当 $x = 0$ 时, X_{2f} 达到最大值 P_{2f-0} , 这是 $2f$ 信号的

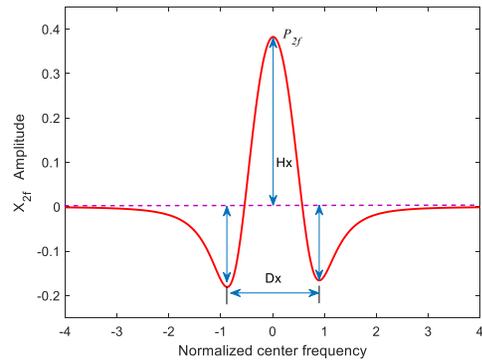


图1 二次谐波信号示意图

Fig. 1 The schematic diagram for second harmonic signal

峰值。表达式如下:

$$P_{2f-0} = \frac{1}{2} \bar{I}_0 H_2(0, m) \quad (13)$$

从(13)可以看出 P_{2f-0} 是 m 的函数,研究表明, $m=2.2$ 时, P_{2f-0} 达到最大值^[13]。因为 H_n 与浓度 C 成正比,所以 P_{2f-0} 也与 C 成正比。传统的浓度反演使用 $2f$ 信号峰值与浓度之间的线性关系,表达式如下:

$$C = k_x \cdot P_{2f-0}, \quad (14)$$

其中, k_x 是反演模型的比例系数。

1.2 峰宽修正峰高的理论基础

利用谐波峰值对气体浓度进行区分时,要消除调制深度 m 带来的影响。从公式(7)和(9)中可以看到,调制深度 m 与温度、压力、气体的摩尔分数、调制电流等有关。温度和压力是可以测量的,但是在实际应用中电流漂移和气体成分是未知的,因此调制深度不能直接校准。但通过分析验证发现调制深度与峰宽呈线性关系^[3],因而将调制深度与峰高的关系转换为可直接测量的峰宽与峰高的关系,具体流程如下。

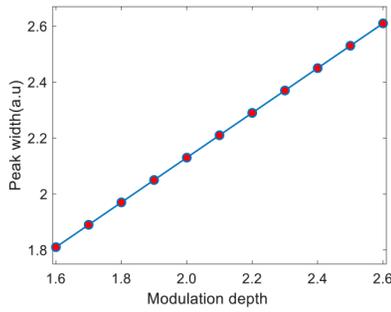
从图1可以发现二次谐波曲线两侧有两个最小值分别记为 x_1 和 x_2 ,将二次谐波信号的这两个最小值之间的水平距离定义为峰宽,标记为 D_x 。表达式由下式给出:

$$D_x = |x_1 - x_2| \quad (15)$$

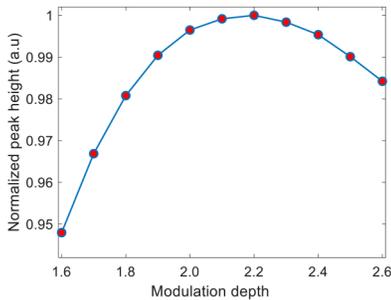
对于不同的调制深度 m, x_1, x_2 和 D_x 也不同。通过设置不同的 m 值和其他参数,可以得到相应的 x_1, x_2 和 D_x 的值。取 $m=2.2$ 附近的几个值,我们拟合获得了 D_x 和 m 的散点拟合图,如下所示:

从上图可以看出, D_x 和调制深度 m 成线性关系,表达式如下:

$$D_x(m) = a_1 \times m + b_1 \quad (16)$$

图2 峰宽 D_x 与调制深度 m 的理论散点图Fig . 2 The theoretical scatter plot of Peak width D_x versus modulation depth m

同样,我们获得了峰高 H_x 和调制深度 m 的散点拟合图,如下所示:

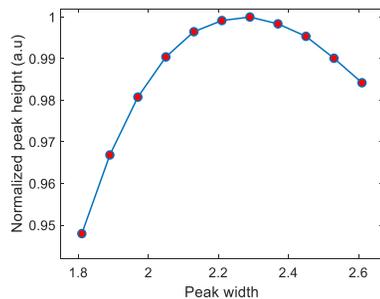
图3 峰高 H_x 与调制深度 m 的理论散点图Fig . 3 The theoretical scatter plot of peak height H_x versus modulation depth m

通过多项式拟合,我们发现选择3次多项式时,拟合精度远高于浓度测量精度,峰高 H_x 和调制深度 m 的表达式可以表示如下:

$$H_x(m) = a_2 m^3 + b_2 m^2 + c_2 m + d_2. \quad (17)$$

通过拟合我们可以得到峰宽和峰高的关系,如图4。通过式(16)代入(17),可以得到峰宽和峰高的关系如式(18):

$$f(D_x) = a_3 D_x^3 + b_3 D_x^2 + c_3 D_x + d_3. \quad (18)$$

图4 峰高 H_x 与峰宽 D_x 的理论散点图Fig . 4 The theoretical scatter plot of peak height H_x versus Peak width D_x

在对封装药瓶的合格性进行在线验证时,系统中各参量是确定的,这些因素理论上是不会影响谐波峰高与峰宽的。剩余的不确定的因素就是待测气体的浓度,理论上气体浓度会改变吸收谱线的线宽,但实际上在短距离弱吸收条件下这线宽的变化基本可以忽略,根据公式(7)我们可以计算得到,当瓶内气体由0%变化到21%时线宽的变化几乎不可见,如图8所示,不同浓度的谐波的峰宽基本在同一垂线上。

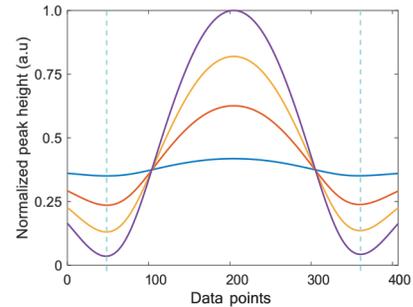


图5 不同浓度时谐波峰宽

Fig. 5 Harmonic peak width at different concentrations

根据公式(17)、(18)和(19)可知,在短距离弱吸收的理想条件下峰宽与峰高呈线性关系。此时,如果因调制深度变化致使采集到的谐波信号的峰宽和峰高出现波动,这时就可以通过峰宽与峰高的这种线性关系,将远离平均峰宽的峰高转换为其对应的平均峰宽的峰高值,转换公式见(19)。

$$H_{x\text{cor}} = \frac{H_{x\text{raw}} \times f(D_{x\text{mean}})}{f(D_{x\text{raw}})}, \quad (19)$$

其中, $D_{x\text{mean}}$ 为谐波平均峰宽, $D_{x\text{raw}}$ 为谐波校正前的峰宽, $H_{x\text{raw}}$ 为谐波校正前的峰高, $H_{x\text{cor}}$ 为谐波校正后的峰高。

1.3 峰宽修正峰高理论验证

1.3.1 O₂吸收特性

根据HITRAN数据库^[14],O₂在760.885 nm波长(13 142.6 cm⁻¹)附近有一条强的独立吸收谱线,如图6(a)。而其他气体(如H₂O、CO₂等)在此波段内没有吸收,这一特性保证了氧气浓度测量不受其他气体的交叉干扰,因此选择此波长作为测试基础。图6(b)展示了,760.885 nm波段附近的3条氧气吸收谱线在 $T=296\text{ K}$ 、 $P=1\text{ atm}$ 条件下的模拟吸收。

1.3.2 理论验证环境

利用Matlab建立理论仿真验证。联系实际情况,我们将仿真系统的锯齿波扫描信号的频率设为25 Hz,正弦波调制信号的频率为14.2 kHz,采样频

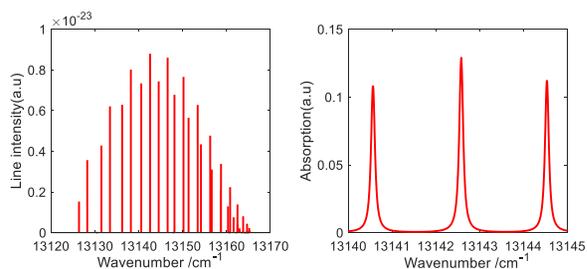


图6 (a) 760 nm 波段氧气吸收线, (b) 760.885 nm 处氧气吸收线的模拟吸收

Fig. 6 (a) Absorption lines of oxygen near 760 nm, (b) simulation absorption of oxygen at 760.885 nm

率为 100 kHz。整个仿真系统的原理图如图 7 所示。参数设置如下: $\nu_0 = 13\ 142.6\ \text{cm}^{-1}$, $I_0 = 10\ \text{mA}$, $P = 1\ \text{atm}$, $T = 296\ \text{K}$, 根据 HITRAN 数据库中的 O_2 吸收参数, $S(T) = 8.847e-24 \times 7.3392E21 / 296\ \text{atm}^{-1}$ 。

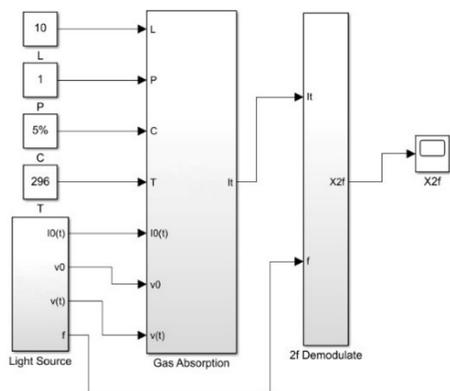


图7 仿真系统示意图

Fig. 7 The schematic diagram for the overall simulation system

1.3.3 理论验证

通过改变调频振幅 a 和浓度 C 的值,可以得到相应的 $2f$ 信号,并计算出调制深度 m 、峰高 H_x 和峰宽 D_x 的值作为参数拟合数据。图 8-9 分别展示调制深度与峰宽和峰高的散点拟合关系。图 10 是峰宽和峰高的拟合关系,根据这些,我们可以得到峰宽和归一化峰高的关系三次多项式(20):

$$f(D_x) = 0.0497D_x^3 - 0.5466D_x^2 + 1.9566D_x - 1.2928 \quad (20)$$

以调制深度 $m=2.2$ 时的峰宽作为平均峰宽,首先通过固定浓度值 $C=0.21$,然后随机选择 20 组调制深度 m 的值,并获得相应的谐波信号,之后根据校正公式利用峰宽对各谐波的峰高进行校正得到代表气体浓度信息的目标峰高,图 11 给出了经峰宽校正前后的归一化峰高分布,其中黑线黄点是 $m=$

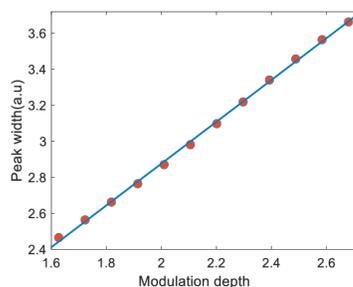


图8 峰宽 D_x 对调制深度 m 的模拟散点图

Fig. 8 The scatter plot of valley spacing D_x versus modulation depth m in simulations

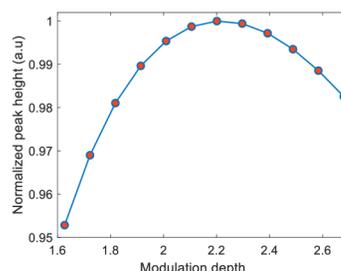


图9 峰高 H_x 对调制深度 m 的模拟散点图

Fig. 9 The scatter plot of peak height H_x versus modulation depth m in simulations

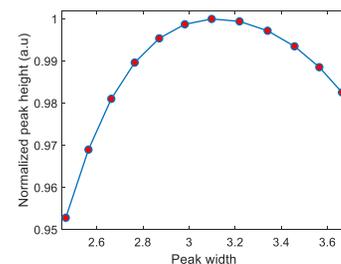


图10 峰高 H_x 与峰宽 D_x 的模拟散点图

Fig. 10 The scatter plot of peak height H_x versus Peak width D_x in simulations

2.2 时的标准峰高,蓝线蓝点是经峰宽校正后的峰高,红线绿点是实际采集到的峰高。

从图 11 中可以看出,未经校正的实际峰高随机性较大、偏离标准峰高较多,而校正的峰高值很接近标准峰高值。选用平均相对误差 E 对峰宽校正后的谐波信号峰高的准确性进行判别:

$$E = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left| \frac{\hat{y}_i - y_i}{y_i} \right| \quad (i = 1, 2, \dots, m) \quad (21)$$

其中, \hat{y}_i ($i = 1, 2, \dots, m$) 为第 i 个样品的实际峰高, y_i ($i = 1, 2, \dots, m$) 为第 i 个样品的理论峰高, n 为样品的数目。通过计算我们可以知道,经峰宽校正后的谐波信号峰高与理论信号峰高之间的平均相对

误差为0.004 8,而未经校正的谐波信号峰高与理论信号峰高之间的平均相对误差为0.046 6,相差超过一个数量级,这说明经峰宽校正后的谐波信号很好地克服了因调制深度变化而带来的干扰。

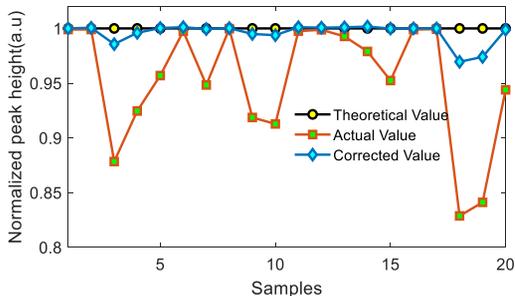


图11 经峰宽校正前后的归一化峰高分布

Fig. 11 The normalized peak height distribution before and after peak width correction

为了验证理论上,峰宽校正对区分不同浓度气体的实际作用。在随机调制深度 m 下,产生了对应实际浓度为0%和5%的谐波信号各500组。之后利用本文提出的方法,将这两组不同浓度的谐波信号的峰高值修正为谐波平均峰宽所对应的峰高值。图12给出了峰宽校正前后两种浓度对应的谐波的峰高分布。

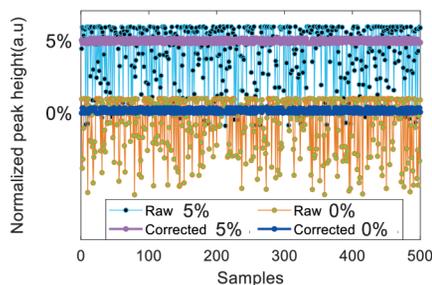


图12 峰宽校正前后谐波的峰高分布

Fig. 12 The peak height distribution before and after peak width correction

从图12中可以看到,在调制深度 m 不稳定随机变化时,两种浓度的谐波峰高都出现了较大的波动。其中,高浓度谐波信号峰高的最小值已经不能与低浓度谐波信号的峰高进行区分,这将严重影响对实际浓度的判别。结果显示未校正前两个浓度的正确区分率为93.2%,经峰宽校正后正确区分率可以达到100%。这再一次证明了经峰宽校正后的谐波信号很好地克服了因调制深度变化而带来的干扰。

2 实践应用

2.1 实验环境

本系统检测的对象是位于灯检机高速流水线上的玻璃药瓶内残留氧气浓度。检测系统现场实物图如下:



图13 在线检测系统现场实物图

Fig. 13 The on-site physical picture of the online testing system

其中根据WMS技术搭建的玻璃药瓶内氧气残留浓度在线检测平台结构简图,如图14所示,信号发生模块产生由低频锯齿波和高频正弦波叠加的调制信号,输入到激光二极管控制模块,控制VCSEL激光二极管(安装在控制底座上以保证VCSEL激光器工作在301.4 K的恒温条件下)产生以760.885 nm波数为中心的激光信号,信号经玻璃药瓶后被探测器接收,获得吸收光谱信号,经调制信号放大、采集、锁相后获得 $2f$ 谐波信号,送入计算机。需要注意的是,我们获得的 $2f$ 信号是玻璃瓶中氧气和光路中氧气共吸收的结果。

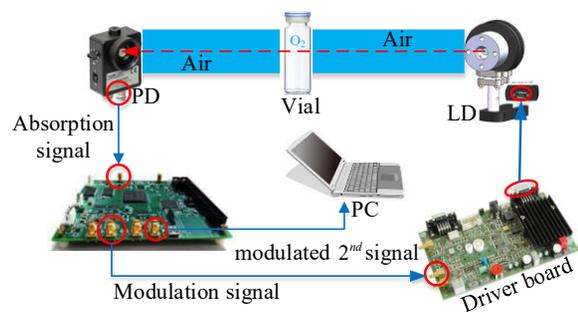


图14 在线检测系统结构简图

Fig. 14 The structure diagram of online detection system

2.2 实验目的

在工业现场,用于测量氧气浓度的二次谐波信号会受到检测系统内外环境噪声的严重干扰。图15是示波器采集的5%氧浓度玻璃瓶的二次谐波信号

号。受工业噪声影响,同一药瓶的谐波信号在不同时刻其峰高和峰宽也会出现一定程度的失真,这会降低氧气浓度预测的精度。因此,需要对谐波进行修正,以更好地分析谐波与浓度之间的对应关系。为了更清楚地显示这个问题,在图 16 中同时给出了氧浓度为 0% 和 5% 的两个独立的二次谐波信号。这是两个比较典型的浓度值,代表了测试中不同的类别。具体来说,0% 的含量表示封装好的药瓶没有泄露,代表合格类别。5% 的含量处于合格和不合格的界限,是不合格类别的下限值。我们的目标是有效地区分合格和不合格产品。

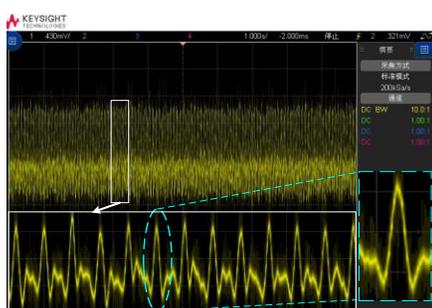


图 15 示波器上 2f 信号

Fig. 15 The actual 2f signal monitored on an oscilloscope

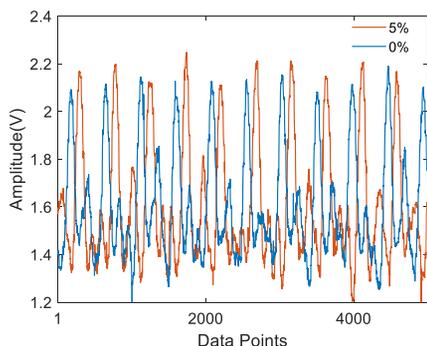


图 16 实际环境下二次谐波信号

Fig. 16 Raw data of the 2f signal in actual environment

2.3 实验与分析

理论上,在对封装药瓶的合格性进行检测时,系统中各参量是确定的,所以理论上谐波峰宽是一致的。但受现场温度、电磁噪声等因素的影响,系统的调制深度会发生一定程度的变化,进而使得实际采集到的谐波信号的峰宽和峰高也会出现不同程度的波动。为了更好地地区分封装药瓶的合格性,我们就要尽可能地去这些干扰。首先对采集到的谐波峰高进行归一化处理,然后以各个谐波信号的峰高和峰宽作为基础,拟合出峰高峰宽对应关系的三次多项式:

$$f(Dx) = 3.06 \times 10^{-08} \times Dx^3 - 2.76 \times 10^{-05} \times Dx^2 + 8.11 \times 10^{-3} \times Dx + 0.229 \quad (22)$$

图 17,给出了峰宽和峰高的三次多项式拟合关系图,横坐标为峰宽所占的数据点数(每个谐波信号共 500 个数据点),纵坐标是归一化的峰高。这样,就可以将采集到的谐波信号,按照校正关系映射到平均峰宽对应的峰高。

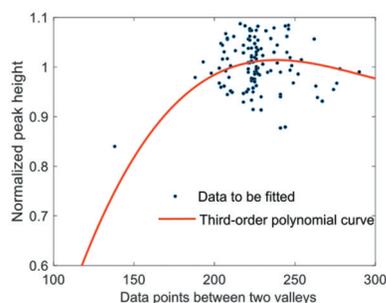


图 17 实际波谷间数据点数和峰高拟合关系图

Fig. 17 Fitting diagram of data points between actual valleys and normalized peak heights

2.3.1 稳定性分析

为了验证所提出方案的稳定性,文本对 5% 氧气浓度的玻璃药瓶进行了连续采样测试,得到了 1000 个校正前和校正后的二次谐波峰值信号,如图 18。

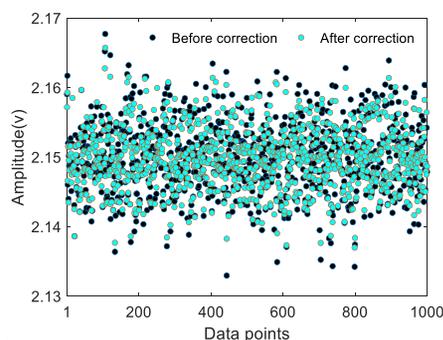


图 18 谐波信号的峰值波动

Fig. 18 The peak fluctuation of the harmonic signal

从图 18 中可以看出,未校正的 2f 信号的峰值波动较大。而经峰宽校正后谐波峰值波动较小。这是因为机器在运行过程中不可避免地会受到环境噪声和电磁噪声等多方面的影响,而调制深度又受温度、压强、电流波动等因素的影响出现小范围的波动,从而在一定程度上影响谐波的峰高与峰宽。经峰宽校正后的谐波峰高会尽可能地统一到同一峰宽位置,也就是将谐波峰高校正到同一调制深

度,从而在一定程度上减小了峰高值的波动。进而提高了系统对合格性判别的稳定性,十分适合应用于工业现场提高药瓶合格性判别的分辨率。

2.3.2 鲁棒性分析

为了验证所提方法的噪声鲁棒性,本文进行了以下实验来区分0%和5%氧浓度的小瓶:首先,分别从氧气浓度为0%和5%的标准玻璃瓶中获取300个二次谐波信号。然后,将具有不同归一化信噪比的高斯白噪声叠加在这些原始二次谐波信号上,之后比较经峰宽校正前后利用峰高值正确分辨合格药瓶的概率。

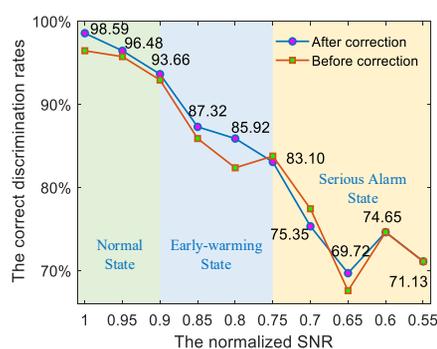


图19 不同信噪比下,校正前后玻璃药瓶合格性的正确率

Fig. 19 Correct recognition rate of glass medicine vials before and after calibration under different SNR

如图19所示,我们定义了氧浓度测量系统的3种状态:正常状态($0.9 < \text{SNR} < 1$)、警告状态($0.75 < \text{SNR} < 0.9$)和严重报警状态($\text{SNR} < 0.75$)。图19显示了当信噪比连续下降时,对经峰宽校正前后的瓶内氧气浓度合格与否的正确率。受文献[15]中定义的合格性判定阈值启发,将0%氧浓度谐波信号峰高的最大值和5%氧浓度谐波信号峰高的最小值的均值作为合格与否的判别标准。图19显示了当信噪比连续下降时,经峰宽校正前后玻璃药瓶内氧气浓度是否超标的正确率。在第一种状态下,两种方法正确识别率始终高于90%,经峰宽校正后的正确识别率始终高于未校正的正确率,这表明经峰宽校正后系统的抗噪性能得到了提升;第二种状态下,随着信号质量的下降,校正后的正确识别率从93.66%下降到83.10%,这表明峰宽校正后谐波峰高在这种状态下仍然可以克服一些噪声;在第三种状态下,两种方法的正确识别率下降到很低的水平,这是因为此时受噪声影响原始信息的峰高和峰宽都受到了严重的破坏,很难确定准确的峰宽值以校正峰高,这对检测系统来说是一个

可怕的情况,但基本不会出现。上述结果表明,经峰宽校正后谐波峰高在一般噪声污染下具有一定的噪声鲁棒性。

3 结论

在基于WMS技术的玻璃药瓶内氧气残留浓度的检测中,调制深度的变化将导致浓度测量的误差。为了消除调制深度对浓度反演的影响,提高测量精度,利用调制深度与峰宽和峰高之间的关系,建立了基于谐波曲线峰宽峰高的自校正模型。该方法不需要系统的其他参数信息,可以直接利用谐波信号的峰宽与峰高完成对调制深度的自校正。通过实验证明,校正后的信号的峰值波动减小,这在一定程度增加了系统的稳定性,且经校正的谐波信号的抗噪能力增强,系统鲁棒性也得以提升。这项研究在WMS技术的应用中有很大的潜力,十分适合于工业现场的在线氧气浓度预测。

References

- [1] Ccid Think Tank. China's Industry and Informatization Development Prospect Series - China's Pharmaceutical Industry development Prospect in 2020 [2019-02-11], 2020, 1-16.
- [2] Saravanakumar G., Kim J., Kim W J. Reactive Oxygen Species Responsive Drug Delivery Systems: Promises and Challenges. *Advanced Science*, 2017, 4(1): 1600124.
- [3] Liu Z, Li Y, Luo Q, et al. Harmonic Amplitude Dispersion: When Production Intrinsic Prior Meets Oxygen Concentration Detection of Pharmaceutical Glass Vials [J]. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 2020, 69(12): 9833-9843.
- [4] He J, Song C, Luo Q, et al. Noise-robust self-adaptive support vector machine for residual oxygen concentration measurement [J]. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 2020, 69(10): 8474-8485.
- [5] S Shen, J He, Q Luo. Inversion of oxygen residual concentration in vials based on near infrared spectroscopy [J]. *J Infrared Millim W*, 2020, 39(03): 311-317. (申帅,贺建军,罗旗舞.基于近红外吸收光谱的西林瓶内氧气残留浓度反演研究[J].*红外与毫米波学报*), 2020, 39(03): 311-317.
- [6] Xie Y, Chang J, Chen X, et al. A DFB-LD Internal Temperature Fluctuation Analysis in a TDLAS System for Gas Detection[J]. *IEEE Photonics Journal*, 2019, 11(3): 1-8.
- [7] Lan L, Ghasemifard H, Yuan Y, et al. Assessment of urban CO2 measurement and source attribution in Munich based on TDLAS-WMS and trajectory analysis [J]. *Atmosphere*, 2020, 11(1): 58.
- [8] Lyu W, Li H, Li W, et al. Optimization and experimental study of modulation parameters of TDLAS technology [J]. *laser technology*, 2021, 45(03): 336-343. (吕文静,李红莲,李文铎,等.TDLAS技术调制参量的优化及实验研究[J].*激光技术*), 2021, 45(3): 336.

- [9] Liang W, Dong X, Bi Y, *et al.* Temperature and pressure dependence of the line shape at $\lambda = 763$ nm in oxygen concentration detection[J]. *Optik*, 2019, **176**: 236–240.
- [10] Chang H, Feng S, Qiu X, *et al.* Implementation of the toroidal absorption cell with multi-layer patterns by a single ring surface [J]. *Optics Letters*, 2020, **45** (21) : 5897–5900.
- [11] Mäntele W, Deniz E. UV - VIS absorption spectroscopy: Lambert–Beer reloaded[J]. 2017.
- [12] AL-Jalali M A, Mahzia Y M. Competition between Lorentzian Gaussian width in pure oxygen absorption spectrum at 1264 nm band [J]. *Journal of Optics*, 2017, **46** (3) : 241–246.
- [13] Pan Y, Li Y, Yan C, *et al.* Improvement of Concentration Inversion Model Based on Second Harmonic Valley Spacing in Wavelength Modulation Spectroscopy[J]. *IEEE Access*, 2020, **8**: 227857–227865.
- [14] Gordon I E, Rothman L S, Hill C, *et al.* The HITRAN2016 molecular spectroscopic database[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2017, **203**: 3–69.
- [15] Luo Q, Song C, Yang C, *et al.* Headspace oxygen concentration measurement for pharmaceutical glass bottles in open-path optical environment using TDLAS/WMS [J]. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 2019, **69**(8): 5828–5842.