

基于可调谐二极管激光吸收光谱技术的密闭玻璃容器中水汽浓度及压力的探测

曹亚南 王贵师 谈图 汪磊 梅教旭 蔡廷栋 高晓明

Concentration and pressure measurement of water vapor in sealed glass containers based on tunable diode laser absorption spectroscopy

Cao Ya-Nan Wang Gui-Shi Tan Tu Wang Lei Mei Jiao-Xu Cai Ting-Dong Gao Xiao-Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 084202 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.084202

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.084202>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I8>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于多层介质膜光栅的谱合成系统光束特性分析

Analysis of characteristics of combined beam in spectral beam combining system based on multilayer dielectric grating

物理学报.2016, 65(5): 054205 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.054205>

气雾化辅助激光诱导击穿光谱检测水中的痕量金属元素

Detection of metal element in water using laser-induced breakdown spectroscopy assisted by nebulizer

物理学报.2015, 64(2): 024212 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.024212>

连续波差分吸收激光雷达测量大气 CO₂

Continuous-wave modulation differential absorption lidar system for CO₂ measurement

物理学报.2014, 63(10): 104214 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.104214>

基于多元定标法的脐橙 Pb 元素激光诱导击穿光谱定量分析

Quantitative analysis of laser induced breakdown spectroscopy of Pb in navel orange based on multivariate calibration

物理学报.2014, 63(10): 104213 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.104213>

基于可调谐半导体激光吸收光谱技术的气体浓度测量温度影响修正方法研究

Study on the temperature modified method for monitoring gas concentrations with tunable diode laser absorption spectroscopy

物理学报.2013, 62(23): 234204 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.234204>

基于可调谐二极管激光吸收光谱技术的密闭玻璃容器中水汽浓度及压力的探测*

曹亚南¹⁾²⁾ 王贵师^{1)†} 谈图¹⁾ 汪磊¹⁾ 梅教旭¹⁾
蔡廷栋³⁾ 高晓明^{1)‡}

1) (中国科学院安徽光学精密机械研究所大气物理化学研究室, 合肥 230031)

2) (中国科学技术大学, 合肥 230031)

3) (江苏师范大学物理与电子工程学院, 徐州 221116)

(2015年11月13日收到; 2016年1月12日收到修改稿)

冻干法处理过的药品瓶中残存的水汽(H_2O)是药品变质的主要影响因素之一, 如何快速准确地测量瓶中的水汽浓度及压力, 是检测药瓶是否泄漏的关键. 本文报道了利用 $1.39\ \mu\text{m}$ 半导体激光器作为光源, 结合波长调制吸收光谱技术, 实现了对密闭玻璃容器(药瓶)中水汽浓度及压力的探测, 并通过转台模拟生产线对系统在动态条件下的性能进行了测试. 研究表明, 在 0.2% — 12% 的 H_2O 浓度范围内真实值与测量值之间的相关度和标准偏差为 0.9978 和 4.81% , 在 0.1 — $100\ \text{atm}$ ($1\ \text{atm} = 1.01325 \times 10^5\ \text{Pa}$)的压力范围内两者之间的相关度和标准偏差为 0.982 和 5.6% , 系统对应的压力及浓度的最低检测限约为 $2.5\ \text{Torr}$ ($1\ \text{Torr} = 1.33 \times 10^2\ \text{Pa}$)和 $400\ \text{ppm}$. 通过利用转台以及Labview编写的快速在线处理软件进行了动态条件下的测试, 一分钟可以处理300个左右的药瓶, 可以很好地满足快速实时探测的要求. 该方案可以直接应用于药瓶在线检测, 并且使用2台激光器可以实现多组分同时探测分析(如 H_2O 、氧气等).

关键词: 可调谐半导体吸收光谱技术, 密闭玻璃容器, 浓度, 压力

PACS: 42.62.Fi, 42.62.-b, 42.68.Ca, 07.07.Df

DOI: 10.7498/aps.65.084202

1 引言

H_2O 是导致密闭玻璃药瓶中药品变质的主要影响因素之一^[1-5], H_2O 的浓度是判断密闭玻璃容器是否泄漏的重要指标. 传统的检测方法如低温红外光谱仪、脉冲核磁共振、X光粉末衍射法, 成本高昂、不易操作, 且很难做到对 H_2O 浓度的实时测量, 这些不利的因素使传统方法难以广泛应用. 由于这些不利因素的存在, 人们期望探寻一种在不损害药品质量的前提下, 能够快速实时检测药品的密封性的方法. 可调谐二极管激光吸收光谱(tunable

diode laser absorption spectroscopy, TDLAS)方法具有实时、快速、廉价、多组分多参数测量、灵敏度高^[6-8]优点, 可以很好地满足这种应用的要求.

基于这些优点, Gieseler等^[9]利用TDLAS测量了连接冷冻干燥室的流管中水汽的流速; Bone小组^[10]利用带有参考水汽池的中红外双光路光学设备, 探测密闭玻璃容器中水的压力和活性; Kuu实验室^[11]通过TDLAS对密闭玻璃容器中的热传递参数进行了快速有效的测量. 然而, 现有的TDLAS技术大多在实验设备中加入了氮气吹扫系统, 以减少外部环境对待测气体的干扰, 这增加了实验难度. 之前我们小组^[12]利用TDLAS, 结合无氮气

* 国家自然科学基金(批准号: 41205120, 11104237, 61475068)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wulixi2004@126.com

‡ 通信作者. E-mail: xmgao@aiofm.ac.cn

吹扫探测系统, 实现了密闭玻璃容器中水汽浓度及压力的探测研究.

本文基于 TDLAS 技术结合波长调制技术, 设计了一套无氮气吹扫探测系统, 使用 1.396 μm 的分布式反馈激光器 (distributed feedback laser, DFB) 作为光源, 采用 H_2O 位于 7168.437 cm^{-1} 的吸收谱线对密闭玻璃容器中 H_2O 浓度及压力进行了实验研究. 实验中采用了静态和动态测量两种方式, 首先通过静态测量, 对测量方法进行了验证, 继而利用转台模拟了动态测试系统, 对批量样品进行了实时、高效探测.

2 实验原理

根据 Beer-Lambert 定律, 对于单一频率 ν 的激光, 通过吸收样品池后, 其强度满足:

$$\frac{-dI_\nu}{I_\nu} = P \cdot X_{\text{abs}}(x) \cdot S_i(T(x)) \cdot \phi_\nu \cdot dx, \quad (1)$$

其中 I_ν 为激光强度; P 为总的压力, 单位为 atm ($1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$); x 为光程, 单位为 cm; $T(x)$ 为气体温度, 单位为 K; $X_{\text{abs}}(x)$ 为吸收物质的浓度 (摩尔分数); ϕ_ν 谱线线型函数, 单位为 cm^{-1} ; S_i 为能级跃迁 i 时的吸收谱线线强, 单位为 $\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$.

当激光二极管的注入电流受到一个余弦信号的调制时, 注入电流的表达式可表示为

$$i_L(t) = i_o + i_a \cos(2\pi f t), \quad (2)$$

式中 i_o 为激光二极管偏置电流, i_a 为调制电流振幅, i_L 为注入电流. 如前所述, 激光二极管输出频率随着注入电流变化, 输出频率和光强随时间变化的表达式:

$$v_L(t) = v_o + a \cos(2\pi f t), \quad (3)$$

$$I_0(t) = \bar{I}_0[1 + i_0 \cos(\omega t + \psi_1) + i_2 \cos(2\omega t + \psi_2)], \quad (4)$$

式中 v_o 为激光二极管偏置电流的对应频率; a 为频率调制振幅; $I_0(t)$ 为瞬时激光强度; $\bar{I}_0$ (为频率 $\bar{\nu}$ 处的平均激光强度; i_0 , i_2 分别为线性和非线性激光强度调制振幅; ψ_1 , ψ_2 分别为线性频率调制和非线性激光强度调制相移.

在弱吸收 ($\alpha(\nu) < 0.1$) 条件下, 透过率可近似表述为如下形式:

$$\tau[\nu + a \cos(\omega t)] \approx 1 - \alpha[\nu + a \cos(2\pi f)]. \quad (5)$$

由于光谱吸收是关于 $2\pi f$ 的偶函数, 其傅里叶余弦级数形式:

$$\alpha[\nu + a \cos(\omega t)] = - \sum_{k=0}^{\infty} H_k(\nu, a) \cdot \cos(k2\pi f), \quad (6)$$

当 $k = 1, 2, 3$ 时, H_1, H_2, H_3 分别为一次谐波, 二次谐波, 三次谐波.

$$H_k(\nu, a) = - \frac{PSXL}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \varphi(\nu + a \cos \theta) \times \cos(k\theta) d\theta, \quad (7)$$

其中 $\theta = 2\pi f$. 当 $\alpha(\nu) < 0.1$, 可认为谐波分量与浓度 X 具有正比关系.

在大气压力较高时, 谱线宽度主要由压力展宽决定, 这时谱线线型可以用一个洛伦兹函数来表示, 压力展宽正比于测量环境总的压力 P 、各组分的浓度 x_i 及加宽系数 $\gamma_i [\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}]$

$$\Delta\nu_L = P2\gamma = P \sum_i x_i 2\gamma_i, \quad (8)$$

$$\Delta\nu_L = P_{\text{air}} 2\gamma_{\text{air}} + P_{\text{H}_2\text{O}} 2\gamma_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (9)$$

其中, γ_{air} , $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别为所选谱线的空气加宽系数, 水汽加宽系数, P_{air} 为空气的分压.

3 实验装置

实验中使用 1.396 μm 的单模 DFB 激光器 (NTT Electronics Corporation) 作为光源, 其输出功率约为 10 mW, 由 ILX Lightwave LDX-3724B 型激光控制器控制. 如图 1 所示, 使用激光控制器调整激光器的工作温度, 利用函数发生器产生三角波叠加正弦波对激光器进行调制及扫描, 激光器输出光通过预配置的玻璃瓶, 透射光由探测器进行探测. 实验样品瓶内径为 22 mm, 材质为透明的 K9 玻璃. 在配制含有不同浓度 H_2O 的样品瓶时, 首先将玻璃瓶与瓶塞放入组内自制不锈钢密封样品配置罐中, 然后把输入到样品瓶中的空气和氮气的混合气体在不锈钢混合罐进行配置, 最后把玻璃瓶进行密闭封装.

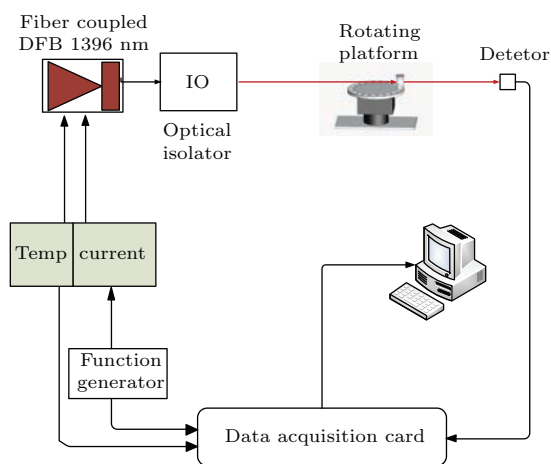


图1 系统原理示意图

Fig. 1. System principle diagram.

4 实验结果与讨论

4.1 静态样品瓶的测量

为了消除外部环境中的水汽对实验的影响, 在系统中加入一个高纯氮参考瓶, 采用差分方法消除外部环境的影响.

如图2, A为通过样品瓶的吸收信号值, B为通过参考瓶的吸收信号值, C为AB的差分结果即瓶中的水汽吸收结果^[13-16]. 对于瓶中压力的计算采用差分信号的半高宽进行反演, 对于浓度的计算采用差分信号的幅值进行反演. 根据图2, 从实验得到系统的信噪比约为21.

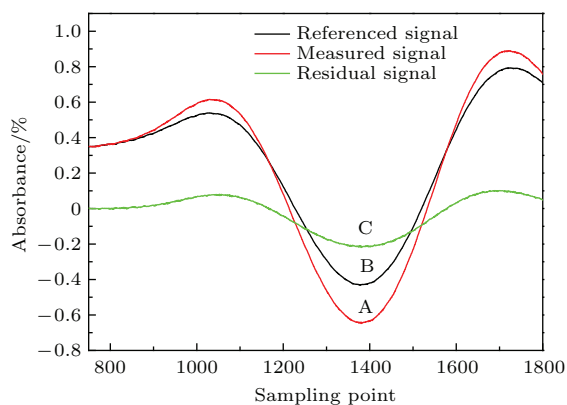


图2 (网刊彩色) A代表测量光路信号, B代表参考光路信号, C代表A B之间的差分信号

Fig. 2. (color online) A as optical signal, B as the reference light path signal, C as A B differential signal.

为了测试本系统及方法的准确性, 在室温条件下依次对压力相同、浓度不同的H₂O-N₂混合气体

的样品以及相同浓度、不同的压力的样品进行了探测.

通过图3所示的二次谐波信号值与压强的关系式, 当二次谐波半高线宽已知时, 便可以通过拟合公式推得密闭玻璃容器中的压强.

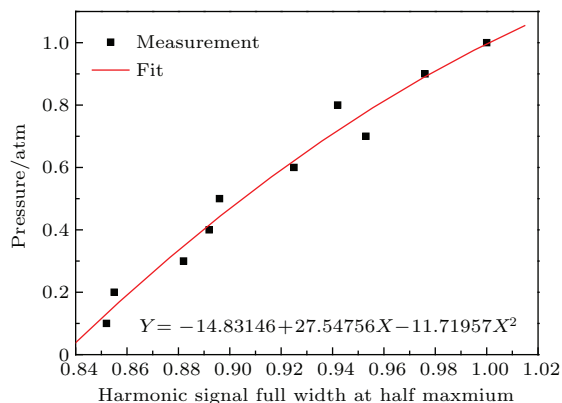
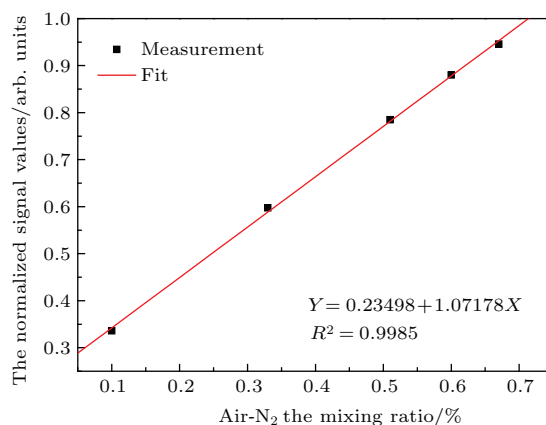


图3 不同压力下归一化谐波半高宽测试曲线

Fig. 3. Harmonic half width calibration curve under different pressure.

此外, 为了同步测量密闭玻璃容器中的H₂O浓度, 分别探测了在不同压力下 (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1 atm) Air-N₂ 混合比依次为0.1, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8的样品, 并以此为依据得到了不同压力条件下Air-N₂混合比的反演公式. 图4给出了1 atm条件下Air-N₂混合比测试曲线, 可以看出Air-N₂混合比与二次谐波信号值之间具有很好的线性关系, 浓度最低检测限约为400 ppm, 这样我们就实现了静态条件下密闭玻璃容器中压力和浓度的同步测量.

图4 (网刊彩色) 1 atm条件下对应的Air-N₂混合比测试曲线Fig. 4. (color online) Air-N₂ mixing ratio test curve under 1 atm.

4.2 动态样品瓶的测量

为了模拟现实瓶装药瓶生产流水线, 设计了一个转台来验证本系统的实时监测性能. 实验时将样品瓶放置在转台上, 当样品瓶通过测量区域, 利用探测器测量垂直通过样品瓶时的光束信号, 从未解调的信号中提取出无气体吸收部分的正弦信号, 以此正弦信号为参考信号判断是否经过吸收瓶, 并在此基础上提取出经过瓶中心位置时的二次谐波信号. 利用采集到的瓶中心位置处的信号减去参考信号得到瓶中的实际吸收信号, 进而以此反演出瓶中压力以及水汽浓度值, 其工作流程如图5所示.

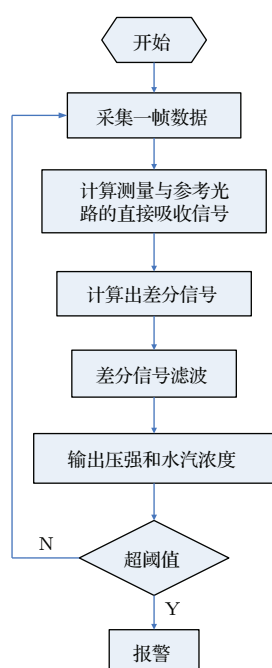


图5 转台动态试验程序框图

Fig. 5. Turntable dynamic test program.

此时采集卡收到触发信号, 采集卡启动以后采集一组信号, 图6为动态模拟试验采集到的六个样品瓶的二次谐波信号. 当采集卡开启连续采集模式时每分钟可以采集300个样品瓶, 利用Labview编写的程序进行实时采集处理, 同时根据定标公式计算出样品瓶中的压力和水汽浓度. 图7为动态压力测量值、压力反演值、压力误差值, 可以近似推得系统的压力探测偏差约为0.03 atm.

图8为实测结果与真实值的对比, 在0.1—1 atm的压力范围内两者之间的相关度和标准偏差比为0.8967和9.3%, 在图9为0.2%—12%的H₂O浓度范围内测量值与反演值之间的相关度

和标准偏差比为1.06和5.6%. 综合上述结果, 本系统可以很好地满足密闭玻璃容器泄漏检测的要求.

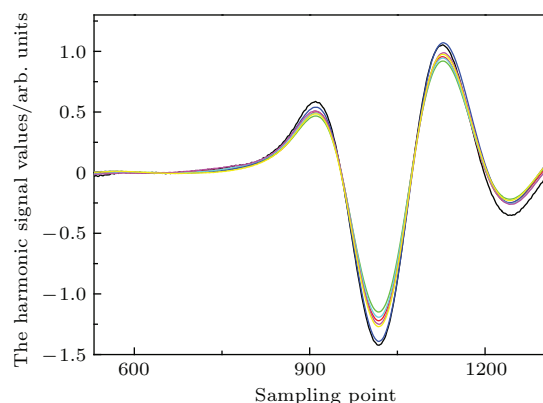


图6 (网刊彩色) 动态模拟试验谐波信号

Fig. 6. (color online) The dynamic simulation test harmonic signal.

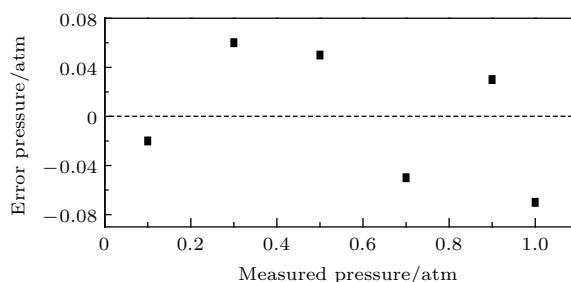
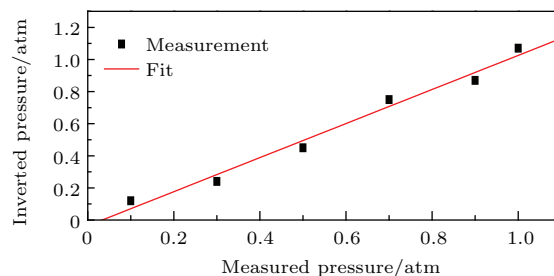


图7 测量压力与反演压力间的比较

Fig. 7. Measured pressure contrast inverted pressure and error pressure.

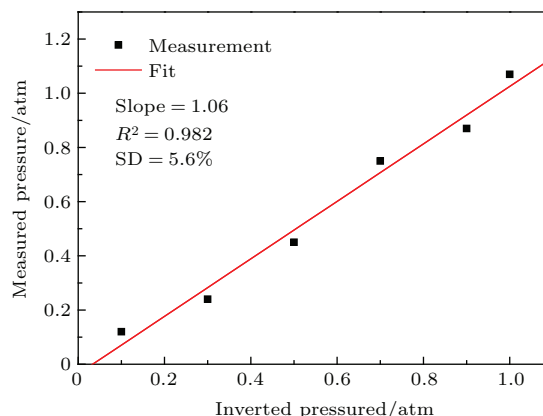


图8 模拟转台生产线实验中压力测量对比

Fig. 8. Pressure contrast on simulated production line.

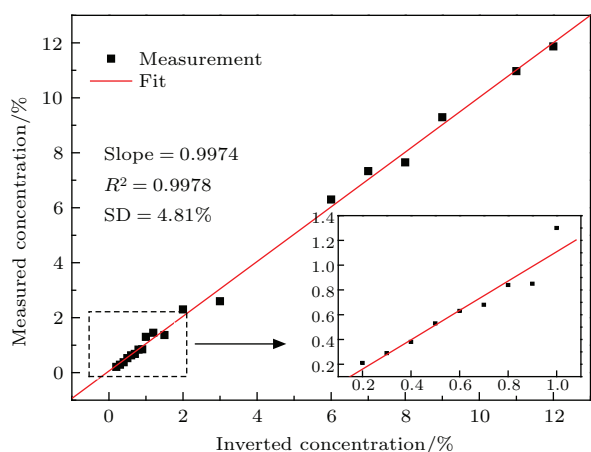


图9 模拟转台生产线实验中水汽浓度测量对比

Fig. 9. Concentration contrast on simulated production line.

5 总 结

使用水汽位于 7168.437 cm^{-1} 附近的一条谱线, 研发了一套用于密闭玻璃容器内压力和水汽浓度的快速实时检测系统, 采用了测量信号和参考信号的差分信号方法, 实现对密闭玻璃容器的压力和水汽浓度的测量. 对同一样品一定时间内连续测量结果显示系统对于压力和 H_2O 浓度最低检测限约为 2.5 Torr ($1\text{ Torr} = 1.33 \times 10^2\text{ Pa}$) 和 400 ppm. 模拟现实药品制备生产线的转台实验中的压力和水汽浓度的测量值与真实值的标准差值为 5.6% 和 9.3%. 因为水在近红外波段有着很强的吸收谱线, 以至于直接吸收都能得出令人满意的灵敏度. 如果该系统测量其他的弱线强谱线, 那么就得借助波长调制来提高系统灵敏度. 本文实验采用的技术装置是一种很有实用价值的医疗诊断技术, 不仅仅在医疗诊断方面有着广阔的前景, 在食品的包装储藏、木材干燥、水活性检测、水含量检测等方面都有着重要的意义.

参考文献

- [1] Gun J, Zhao L C 2011 *Gansu Med. J.* **30** 50 (in Chinese) [郭军, 赵良存 2011 甘肃医药 **30** 50]
- [2] Pikal M J, Shah S 1997 *PDA J. Pharm. Sci. Tech.* **51** 17
- [3] Schneid S C, Gieseler H, Kessler W J, Luthra S A, Pika M J 2011 *AAPS Pharm. Sci. Tech.* **12** 379
- [4] Zhang S F, Lan L J, Ding Y J, Jia J W, Peng Z M 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 53301 (in Chinese) [张书锋, 蓝丽娟, 丁艳军, 贾军伟, 彭志敏 2015 物理学报 **64** 53301]
- [5] Kan R F, Liu W Q, Zhang Y J, Liu J G, Dong F Z, Gao S H, Wang M, Chen J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1927 (in Chinese) [阚瑞峰, 刘文清, 张玉钧, 刘建国, 董凤忠, 高山虎, 王敏, 陈军 2005 物理学报 **54** 1927]
- [6] Geng H, Liu J G, Zhang Y J, Kan R F, Xu Z Y, Yao L, Ruan J 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 043301 (in Chinese) [耿辉, 刘建国, 张玉钧, 阚瑞峰, 许振宇, 姚路, 阮俊 2014 物理学报 **63** 043301]
- [7] Wang H, Cao Z S, Wang Z Q, Wang L S, Gao W, Zhang W J, Gao X M 2010 *Spectrosc. Spect. Anal.* **30** 1161 (in Chinese) [王欢, 曹振松, 王竹青, 汪六三, 高伟, 张为俊, 高晓明 2010 光谱学与光谱分析 **30** 1161]
- [8] Cai T D, Wang G S, Chen W D, Zhang W J, Gao X M 2009 *Spectro sc. Spect. Anal.* **29** 1463 (in Chinese) [蔡廷栋, 王贵师, 陈卫东, 张为俊, 高晓明 2009 光谱学与光谱分析 **29** 1463]
- [9] Gieseler H, Kessler W J, Finson M, Davis S J, Mulhall P A, Bons V, Debo D J, Pikal M J 2007 *Pharm. Technol.* **96** 1776
- [10] Cai T D, Gao G Z, Liu Y 2013 *Appl. Opt.* **52** 7682
- [11] Kuu W Y, Nail S L, Sacha G 2009 *J. Pharm. Sci.* **98** 1136
- [12] Cai T D, Wang G S, Cao Z S, Zhang W J, Gao X M 2014 *Opt. Laser. Eng.* **58** 48
- [13] Cassidy D T, Reid J 1982 *Appl. Opt.* **21** 1185
- [14] Mount G H, Rumburg B, Havig J, Lamb B, Westberg H, Yonge D, Johnson K Kincaid R 2002 *Atmos. Environ.* **36** 1799
- [15] Sun X Q, Ewing D J, Ma L 2012 *Particuology* **10** 9
- [16] Corsi C, D'Amato F, de Rosa M, Modugno G 1999 *Eur. Phys. J. D* **6** 327

Concentration and pressure measurement of water vapor in sealed glass containers based on tunable diode laser absorption spectroscopy*

Cao Ya-Nan¹⁾²⁾ Wang Gui-Shi^{1)†} Tan Tu¹⁾ Wang Lei¹⁾ Mei Jiao-Xu¹⁾
Cai Ting-Dong³⁾ Gao Xiao-Ming^{1)‡}

1) (Laboratory of Atmospheric Physico-Chemistry, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

2) (University of Science and Technology of China, Hefei 230031, China)

3) (School of Physics and Electronic Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, China)

(Received 13 November 2015; revised manuscript received 12 January 2016)

Abstract

Water vapor in a sealed glass container processed by lyophilization is a main factor for drug metamorphism. The key to knowing whether there is a leakage occurring in the container is how to detect water concentration and pressure in the sealed container quickly and accurately. In the present paper, a strong absorption line of H₂O near 1.39 μm is carefully selected to avoid the interference of neighboring transitions. A distributed feedback laser semiconductor laser near 1.396 μm is employed as the light source with a power of 10 mW and typical linewidth of 2 MHz by combining with tunable diode laser absorption spectroscopy technique, the concentrations and pressures of water vapor in the sealed container are successfully detected under static condition and dynamic condition. In order to isolate the interference absorption from the ambient water vapor in the air, a differential absorption technique is employed in our experiment, which makes our system simpler than routine nitrogen purging based system. During the measurement, the second harmonic signal is utilized for measuring the concentration and pressure, the concentration is retrieved by the peak value while the pressure is calculated by the full width at half maximum. For the measurement of concentration ranging from 0.2% to 12%, the linear correlation coefficient between the real values and the inversed values and the standard deviation ratio are 0.9978 and 4.81%, respectively. For the measurement of pressure, the correlation coefficient and standard deviation ratio are 0.982 and 5.6%, respectively. The minimum detection limits of the concentration and pressure are 400 ppm and 2.5 Torr, respectively. Moreover, in order to test the system for on-line applications in the pharmaceutical industry, measurements are performed in vials which are placed on a rotary stage to simulate the process of the assemble line. In particular, the amplitude of sinuous signal without absorption is used as the reference signal to validate whether the vial is in the optical path. Besides, this amplitude is also utilized to normalize the laser power. The results show that our system can handle about 300 bottles in one minute, which can meet well the requirements for rapid and real-time detections. This system can be applied directly to the medicine bottle on-line detection, and multicomponent detection can also be realized by employing two or more lasers (e.g. H₂O, oxygen, etc.). In the future, we plan to build a system for detecting water vapor and oxygen simultaneously, as oxygen is another import indicator for drug metamorphism.

Keywords: tunable diode laser absorption spectroscopy, sterile glass container, concentration, pressure

PACS: 42.62.Fi, 42.62.-b, 42.68.Ca, 07.07.Df

DOI: 10.7498/aps.65.084202

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 41205120, 11104237, 61475068).

† Corresponding author. E-mail: wulixi2004@126.com

‡ Corresponding author. E-mail: xmgao@aiofm.ac.cn