

文章编号: 0258-7025(2002)Supplement-0260-03

在线近红外光纤光谱传感方法研究*

吴德芬 王洪 彭玉成

(华南理工大学应用物理系, 广州 510640)

摘要 介绍了聚合物成型过程的在线近红外光纤光谱传感方法。设计了光纤光谱传感器以及在线光纤检测系统。并用多变量回归法和人工神经网络建立光谱信息的预测校正模型, 可以在线监测挤出过程参数如聚合物成分、气体浓度等。

关键词 近红外光谱, 光纤传感, 聚合物挤出

中图分类号

文献标识码 A

Study on In-line Fiber-optic Sensing Method Using Near-infrared Spectroscopy

WU De-fen WANG Hong PENG Yu-cheng

(Department of Applied Physics, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract A methodology for monitoring extrusion process using in-line fiber-optic near-infrared spectroscopy is introduced in this paper. Fiber-optic sensor and sensing system are also designed. Predictive calibration models of NIR spectra are developed for monitoring of polymer composition and concentration by using multiple linear regression techniques and artificial neural networks.

Key words near-infrared spectroscopy, fiber-optic sensing, polymer extrusion

1 引言

微孔塑料是指泡孔直径在 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$, 泡孔密度在 $10^9 \sim 10^{12}$ 个的泡沫塑料, 是目前聚合物研究的前沿领域^[1]。微孔塑料采用 CO_2 , N_2 等惰性气体为发泡剂, 在发泡成型过程中, 需要在线监测聚合物特性参数如熔融系数及气体浓度, 通常用扫描电镜对样品进行分析。光纤传感技术的发展, 使在线监控聚合物挤出过程成为可能^[2], 其关键是在线光纤传感器。本文介绍了聚合物成型过程的在线近红外光纤光谱传感方法, 研制了鲁棒光纤光谱传感器, 对塑料发泡挤出过程参数进行了在线检测实验研究。

2 测量原理

在微孔塑料发泡挤出过程中, 聚合物熔体的流变特性是各向异性的, 流体的各向异性程度由分子

能级和聚合物熔体取向分布所决定, 在标称挤出操作条件(恒剪切速率)下, 各向异性效应是聚合物平均加权分子量, 分子链的长度、缠结和分支参数的函数^[3,4]。在光学测量中, 这些分子取向度和取向分布变化以某种方式影响分子的光谱吸收。流变作用对光谱的影响小于电磁作用, 化学组份作用是主要的, 称共聚物浓度变量为主因子。流变效应是次要的。因此, 影响近红外吸收光谱的主因素(化学组份)和次因素(流变特性)是各自独立的, 且各自包含化学组份和流变特性的实时信息。通过测量聚合物分子以及流变特性的近红外光谱, 用多变量校正方法及偏最小二乘法解析图谱, 建立光谱与组成组份或特性间的非线性校正模型, 并用该模型预测未知聚合物样品的组成或性质, 实现在线监控聚合物挤出过程。

3 在线光纤光谱传感方法

3.1 聚合物成型过程的光纤监控系统

在线近红外光谱光纤传感检测系统由近红外光谱分析仪^[5-7]、光纤光谱传感器、光探测与光传输系

* 国家自然科学基金(19632004, 10172074), 广东省自然科学基金(980573)和教育部高校博士点专项基金(RFDP98056113)资助课题。

统以及计算机光谱数据采集系统组成,如图 1 所示。系统通过固定在挤出机头上的光纤传感器检测聚合物组成或流变特性的光信号,通过传输光纤送至光谱分析仪,计算机采集光谱数据,并根据校正模型计算相关的聚合物参数,通过调整挤出机压力、温度,可在线监控挤出过程,提高微孔塑料制品的质量。近红外光纤传感器由蓝宝石光纤,传光光纤,固化结构连接器, Q_1 接头及金属保护管构成。图 2 为结构示意图。

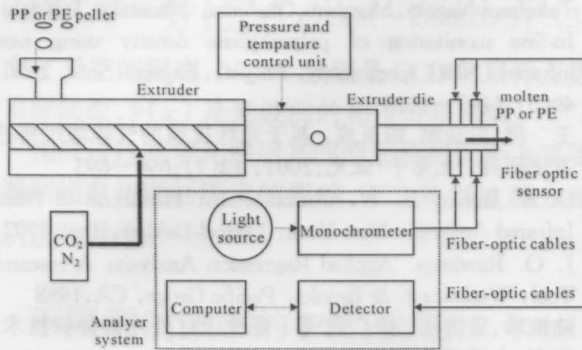


图 1 在线近红外光谱光纤传感系统结构示意图

Fig. 1 Structure diagram of in-line fiber-optic sensing system

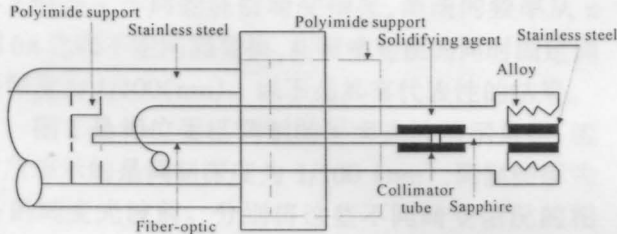


图 2 光纤光谱传感器结构示意图

Fig. 2 Structure diagram of fiber-optic sensor

3.2 光谱信息的多变量校正方法

根据比尔定律,对于多波长和多组份体系,光谱吸收峰强度与物质的浓度成正比,则

$$Y = BX + E \quad (1)$$

式中 Y 为浓度, A 为吸光度(光谱矩阵), B 为消光系数, E 为残差

$$Y = \begin{pmatrix} \gamma_{11} & \cdots & \gamma_{1n} \\ \gamma_{21} & \cdots & \gamma_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \gamma_{m1} & \cdots & \gamma_{mn} \end{pmatrix} \quad X = \begin{pmatrix} x_{11} & \cdots & x_{1k} \\ x_{21} & \cdots & x_{2k} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ x_{m1} & \cdots & x_{mk} \end{pmatrix}$$

$$B = \begin{pmatrix} b_{11} & \cdots & b_{1n} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ b_{m1} & \cdots & b_{mn} \end{pmatrix} \quad E = \begin{pmatrix} e_{11} & \cdots & e_{1k} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ e_{m1} & \cdots & e_{mk} \end{pmatrix}$$

方程(1)的最小二乘解为: $B = (X^T X)^{-1} X^T Y$,

只要知道组份的浓度和性质,就可以建立校正模型,在 PLS 方法中, X 和 Y 阵用于数据压缩,用该方法建立数据集校正模型,第一主因数(主成分)作为 $X^T Y$ 的变量,而最困难的问题是如何确定主成分数。如果建模使用的主成分数过少,就会排除重要的信息,如果使用主成分过多,则模型中包含噪声,使模型的预测能力下降。其关键是建立具有最小残差的最优化校正模型。采用下列方法确定适当的主成分数^[8]。

3.2.1 PRESS(预测残差平方和)

使用一定数目的主成分建立一个模型,并用该模型对建模的每个样品进行预测,得到每个样品的预测值和已知值的差。即

$$PRESS_j = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_{i,j})^2 \quad (2)$$

其中 \hat{y} 和 y 分别为第 i 个样品的预测值和实际值, N 为校正集中样品数目, j 为校正模型中变量数。

3.2.2 SEC(校正集的标准偏差)

$$SEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{NC} (y_{i,c} - \hat{y}_{i,c})^2}{NC - 1}} \quad (3)$$

其中 $\hat{y}_{i,c}$ 和 $y_{i,c}$ 分别为校正集中第 i 个样品的预测值和实际值, NC 为校正集中样品数目在建立校正模型后,用该模型对样品进行预测,即独立的预测集 Y 。

3.3 人工神经网络校正模型

引入 ANN 的 BP 和自组织算法,建立聚合物挤出参数近红外光谱的校正模型^[9]。图 3 为 BP 算法的三层前传网络,从左到右的 3 层分别为输入层、隐蔽层和输出层,输入层、隐蔽层和输出层均有许多节点组成,输入信号经输入层节点,向前传播到隐蔽层节点,经过作用函数后,把隐蔽层节点输出的信号传播至输出层节点,最后由输出层节点给出结果。节点之间通过作用函数: $y_j = f(\sum w_{ij} x_i + w_0)$ 连接。聚合物挤出成型实验中获得各种参数的近红外

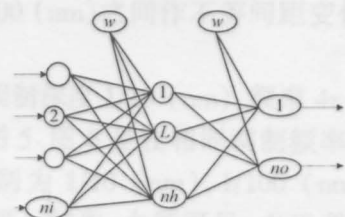


图 3 BP 算法 3 层前传网络示意图

Fig. 3 BP three-layer feed-forward neural network modal

光谱数据,通过主成分分析进行压缩,选取 3~4 个主成分的得分作为输入参数,用两层 ANN 结构构建近红外光谱的鲁棒校正模型。

4 结束语

近红外光谱方法作为一种快速分析方法,可以对各种样品,包括从气体到透明或混浊的液体,从均浆到粉末,从固体材料到生物组织等,提供快速、精确的定性、定量分析而不损伤样品。光纤传感器技术的应用,使传统的近红外光谱的应用扩展到远程分析和控制。因此,在线近红外光纤光谱传感方法,可在线监控聚合物挤出过程中各种参数如聚合物成分、熔融系数、气体浓度等,解决了聚合物挤出过程中在线监控问题,对研究微孔塑料发泡过程具有重要意义。

参 考 文 献

1 D. F. Baldwin, C. B. Park, N. P. Suh. Microcellular sheet extrusion system process design models for shaping

and cell growth control. *Poly. Engng. and Sci.*, 1998, **38**:674~687

2 Marinus P. B. van Uum, Hans Lammers, Jaap P. de Kleijn. Process analysis: properties of poly (ethylene terephthalate) measured by near infrared spectroscopy, 1, 2. *Macromol. Chem. Phys.*, 1995, **196**:2023~2034

3 M. G. Hansen, S. Vedula. In-line fiber-optic near-infrared spectroscopy: Monitoring of rheological properties in an extrusion process. Part. 1, 2. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, **68**(11):859~889

4 J. D. Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers*. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1990

5 Takefumi Nagata, Masahiro Ohshima, Masataka Tanigaki. In-line monitoring of polyethylene density using near infrared (NIR) spectroscopy. *Polym. Engng. Sci.*, 2000, **40**(5):1107~1113

6 王 洪,冯金垣,彭玉成. 基于光纤扰模的气体浓度传感方法研究. *光电子·激光*, 2001, **12**(7):690~693

7 D. A. Burns, E. W. Ciurczak. In: *Handbook of Near-Infrared Analysis*. New York: Marcel-Dekker, Inc. 1992

8 J. O. Rawlings. *Applied Regression Analysis: A research Tool*, Wadsworth & Brooks, Pacific Groge, CA, 1988

9 陆婉珍,袁洪福,徐广通 等. *现代近红外光谱分析技术*. 北京:中国石化出版社,2000

