

基于方波激励的近红外 LED 中药水分传感器

张恩华¹, 邱选兵^{1,2*}, 魏永卜¹, 李 宁¹, 李 杰¹, 和小虎¹,
郭古青¹, 李传亮^{1*}, 魏计林¹, 臧振中², 杨 明²

1. 太原科技大学应用科学学院, 山西 太原 030024

2. 江西中医药大学现代中药制剂教育部重点实验室, 江西 南昌 330004

摘 要 传统中药在世界范围的需求量巨大, 尤其是屠呦呦在 2015 年获得诺贝尔医学奖以来, 中药的受欢迎程度进一步得到了提高。然而, 中药的质量标准管理中还存在较多关键性问题, 其中, 中药水分含量的检测是中药质量一致性控制中的一个重要因素。基于近红外 LED 吸收光谱的中药水分传感器, 通常采用电平信号或锁相放大来实现信号的探测。方波激励可以获得水吸收光谱信号丰富的时域和频域响应信息, 故常被用来作为水分传感器的激励源。针对待测样品的不平整度、提离效应及噪声等因素严重影响水分含量的时域特征量的问题, 提出了一种基于方波激励的近红外吸收信号频谱分析的中药水分传感器。首先, 利用中心波长为 1 450 nm 的 LED 作为水吸收光谱信号的光源, 并采用快速傅里叶变换获得水直接吸收光谱信号的频谱特征量。其次, 分析和优化了激励方波信号参数, 优化结果表明, 当方波激励源的频率、幅值及占空比三个参数分别为 100 Hz, 1 500 mV 及 50% 时, 水的吸收光谱信号最好。最后, 制备了 8 组用于标定的止痛丸样品和 4 组用于验证的止痛丸样品, 在优化激励方波参数基础上, 建立了止痛丸水分含量与奇次谐波信号幅度之间的线性关系。标定与验证实验结果表明, 谐波分量中基频分量(100 Hz)和三次谐波分量(300 Hz)的幅值与止痛丸的水分含量的线性相关系数 r 值分别为 0.992 和 0.993, 平均后的最小误差为 1.0%, 最大误差小于 6.5%。该水分传感器把方波作为激励源, 利用小波滤波算法对水吸收光谱信号进行去噪, 并采用快速傅里叶变换算法将光谱吸收信号转换到频域后进行特征量提取, 具有精度高、适用性强、实时在线测量等优点, 在中药制药质量控制和过程分析中具有广阔的应用前景。

关键词 中药水分测量; 近红外 LED; 吸收光谱; 方波激励; 频谱分析

中图分类号: O433 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)05-1656-05

引 言

传统中药因其成本低、副作用小、价格低廉等优势, 在世界范围内受欢迎程度越来越高, 其需求量也越来越大, 尤其是 2015 年屠呦呦获得诺贝尔医学奖以来, 中药更是进一步走进了世界各国的视野^[1-3]。目前常用的水分含量化学分析方法有薄层色谱、气相色谱、高效液相色谱等, 它们可以对中药各种化学成分及水分含量进行定量分析, 但这些方法操作复杂、离线分析、耗时费力, 不适合在线质量控制^[4]。

开发一种快速、低成本、在线的中药质量定量分析方法是中药质量控制的当务之急。随着激光光谱技术的发展, 近红外光谱作为一种快速、非侵入式、实时在线分析方法, 逐渐成为农业、食品、电子工业和天然产品最有效的在线分析工具之一^[5]。

已有研究者利用近红外吸收方法开发了在线控制水分含量的传感器。Jeremy 等基于近红外和拉曼光谱对药物成分进行检测, 鉴别药物是否掺假^[6]。李莎等采用近红外光谱定量分析半夏中水分的含量^[7]。任绪华等采用声光可调-近红外漫反射光谱法测量黄芪药材中的成分及各成分的含量^[8]。张

收稿日期: 2019-04-06, **修订日期:** 2019-08-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(U1610117, U1810129), 山西省重点研发计划(201803D121090, 201803D31077), 山西省重点学科建设和山西省“1331 工程”重点创新团队建设计划(1331KIRT), 江西中医药大学现代中药制剂教育部重点实验室开放基金项目, 江西省中药一流学科专项科研基金项目(JXSYLXK-ZHYA0003), 山西省高等学校优秀青年学术带头人(2018), 山西科技厅青年科技研究基金项目(201801D221017)资助

作者简介: 张恩华, 1996 年生, 太原科技大学应用科学学院硕士研究生 e-mail: ehz@stu.tyust.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: qiuxb@tyust.edu.cn

继丹等采用近红外漫反射光谱法测定五味子中五味子醇甲和水分的含量^[9]。近年来,为了在线控制中药制药质量,基于近红外光谱的传感器在中药药材的定性定量分析、分离监控、提取工艺等方面得到了广泛的应用^[10]。

采用方波激励的近红外发光二极管的水分含量传感器,在时域和频域都具有丰富的吸收响应特性^[11]。然而,在水分含量检测过程中,样品的平面度、提高高度和测量噪声都会影响时域测量结果。因此,我们采用方波激励和频谱分析的方法对肚痛丸水分含量信息进行特征量提取,以实现水分含量的精确测量。

1 实验部分

1.1 装置

近红外 LED 光源与钨丝灯和激光 LED 相比,具有成本低、功耗低、瞬态响应快等优点。水分子在 1 450 nm 附近具有较强的吸收强度,因此采用 1 450 nm 近红外 LED 作为水分子吸收光谱的光源。中药水分测量传感器由 LED、光电二极管、传感器外壳、数据采集和存储等组成,如图 1 所示。

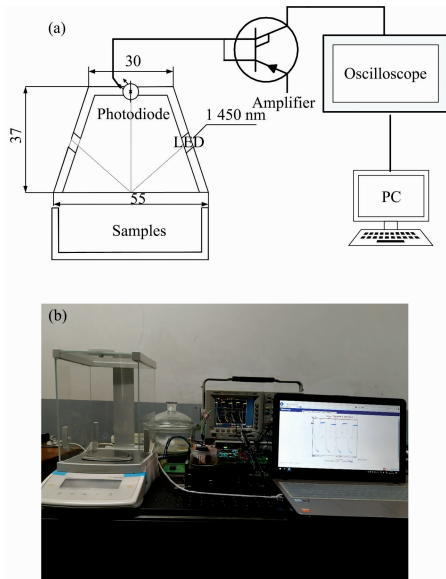


图 1 传感器装置

(a): 原理框图; (b): 实验照片

Fig. 1 The sensor setup

(a): Schematic diagram; (b): Photo of experimental setup

传感器外壳采用黑色聚乳酸材料通过 3D 打印技术打印成型,上端直径 30 mm,下端直径 55 mm,高度 37 mm。光电二极管安装在传感器壳体顶部,两个 LED 对称安装在传感器壳体的两侧,以 45°角和 25 mm 固定距离射向样品,使 LED 发出的光束聚焦在同一平面上,与样品相互作用后,携带水分含量信息的光信号被反射进入光电二极管。光电二极管的光敏面对入射光具有很大的响应角度。实验中无 LED 一次出射光直接进入光电二极管。光电二极管将接收的光信号转化为微弱电流信号,经过跨阻放大电路后与入射光强成正比的电压信号输出。示波器采集到放大后的电压信号后通

过 RJ45 接口传至 PC 端,采用小波滤波算法进行数据滤波处理,提取滤波后信号的特征量。

1.2 样品

实验使用的肚痛丸样品由中国云南白药集团有限公司提供,每 20 粒重 1 g,主要成分为豆蔻(去壳)、干姜、砂仁(乙酸龙脑酯)、荜茇、厚朴(姜制)、肉桂(桂皮醛)、枳实(麸炒)等^[12]。

表 1 实验样品

Table 1 Experimental samples

编号	水分/%	编号	水分/%
1	0	5	8.38
2	3.33	6	15.51
3	4.83	7	21.73
4	6.36	8	26.79

准备了多组不同水分含量的肚痛丸,如表 1 所示。这些样品含水率根据《中国药典》水分测定烘干法(通则 0832 第二法)测定^[13]。肚痛丸样品被研磨成粉末并使用 80 目筛网过滤,以保证药丸具有均匀的粒径分布^[14]。

2 方波激励的响应信号特征分析

根据傅里叶变换原理,方波激励与恒流源、三角函数信号激励源等相比,可以获得水吸收光谱信号丰富的时域和频域响应信息。然而,方波激励响应信号在时域中的特征信息易受到各种噪声干扰,信噪比低。因此,采用快速傅里叶算法将时域响应信号转换到频域中进行特征量提取。

近红外 LED 被方波信号直接电流调制,图 2 为经过放大器后的方波响应信号时域波形。从图 2 中可以得出,水分含量越大,其入射光的吸收越强,那么反射信号幅值就越小,信号下降沿的斜率和到达峰值的时间也随着水分含量不同表现出了不同特征。通过提取信号的特征信息并进行主成分分析,得到与水分含量具有相关性的特征量,进而对水分含量定量检测。

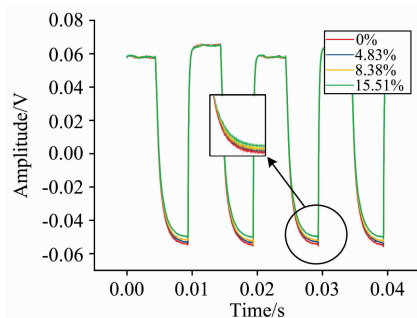


图 2 水分吸收时域响应

Fig. 2 The time domain response signals of H₂O absorption

3 方波激励参数的优化

为了提高传感器的灵敏度和准确度,激励参数选取起着决定性作用,因此在肚痛丸水分含量测量之前,需要对激励

参数进行优化。优化的激励参数主要有激励信号的频率、占空比和幅值。

3.1 激励方波频率

保持激励方波占空比 50%，激励幅值 1.5 V 不变，改变激励频率，采集不同激励频率下方波响应信号进行研究分析。在 10~100 Hz 范围内，对相同水分含量的样品采样了 5 组时域信号，然后将响应信号从时域转换到频域，提取一次、三次和五次谐波的频率成分幅值，如图 3 所示。

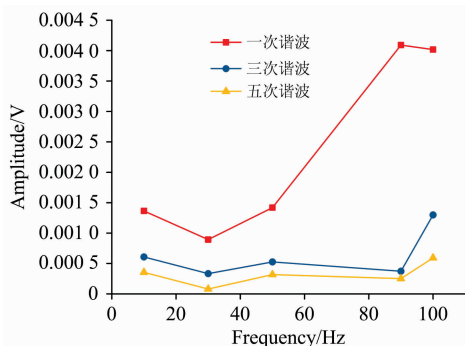


图 3 不同激励频率下的响应信号的频率成分

Fig. 3 The frequency components of response signals under various excitation frequencies

从图 3 中可以看出，激励频率越高得到的谐波分量幅值越大，同一激励频率的基频（一次谐波）分量幅值最大。基频分量幅值在激励频率为 90 Hz 左右时达到最大，三次谐波和五次谐波分量幅值在激励频率为 100 Hz 时最大。因此根据 LED 光源激励频率参数，选择激励频率为 100 Hz。

3.2 激励方波占空比

保持激励方波频率 100 Hz、激励幅值为 1 V 不变，对相同水分含量样品，采集了占空比为 10%，30%，50% 和 70% 的时域信号，然后利用 FFT 变换，并提取基频分量、三次谐波分量、五次谐波分量和七次谐波分量幅值，如图 4 所示。

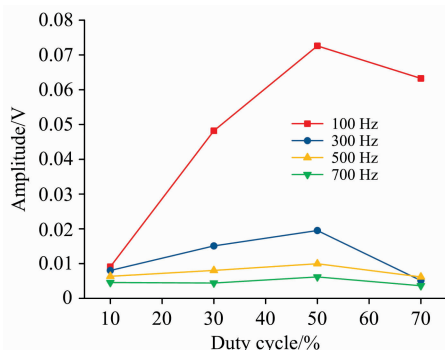


图 4 不同占空比的检测信号

Fig. 4 The frequency components of response signals under various duty cycles

从图 4 中可以看出，占空比从 10% 增大到 50%，谐波分量幅值呈变大的趋势，50% 占空比时信号幅值达到最大，10% 占空比时幅值最小，当占空比超过 50% 后，频域信号的幅值开始减小。在 50% 激励占空比时，得到的信号幅值最

大，反射光携带的水分含量信息最丰富，利于水分含量反演和重构。

3.3 激励方波幅值

保持激励方波频率和占空比不变，改变激励方波信号的幅值为 600, 1 000, 1 500 和 2 000 mV，利用 FFT 变换提取频率信号中基频分量、三次谐波分量、五次谐波分量和七次谐波分量的幅值，如图 5 所示。

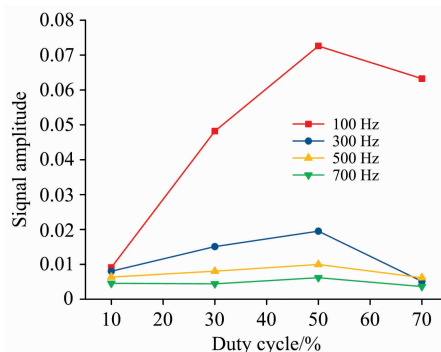


图 5 不同激励幅值下的响应信号的频率成分

Fig. 5 The frequency components of response signals under various driving amplitudes

从图 5 中可以看出，激励幅值为 600 mV 时得到响应信号频率成分幅值最小，2000 mV 的激励幅值得到的响应信号频率成分幅值最大。因此，大的方波幅值能够降低传感器的探测极限，提高传感器的性能。但在实际实验过程中，要根据选用的光源器件选择合适的激励幅值，不能超过器件的额定参数。为了平衡功率和探测强度，采用的激励幅值为 1 500 mV。

4 肚痛丸水分定量检测

制备了 8 组已知水分含量肚痛丸样品用于传感器的标定。传感器标定后，采用基于近红外光谱吸收的方波激励法和烘干法同时测量 4 组水分含量未知的样品，验证传感器的稳定性。

根据第 3 节分析结果，选取的最优激励信号参数为：频率 100 Hz，占空比 50%，幅值 1 500 mV。图 6(a) 为传感器标定过程中采集的方波时域响应信号，通过 FFT 变换，将时域信号转换到频域以便提取特征量，图 6(b) 为传感器的频域分布。

从响应信号的频域可以看出，如图 6(b)，在同一谐波分量位置，水分含量为 27.67% 的信号幅值最小，随着水分含量减少，方波响应信号幅值变大，水分含量为 0% (完全烘干) 的信号频域幅值最大。相同水分含量的各谐波分量信号中，基频分量幅值最大，随着频率增加，响应信号幅值减小。谐波频率分量 ≥ 1.9 kHz 后，信号幅值最小，且趋于平缓，因此提取 < 1.9 kHz 谐波分量的幅值，然后采用最小二乘法进行线性拟合。由于五次谐波分量 (500 Hz) 及大于五次谐波分量拟合后线性度差，故选取基频分量 (100 Hz) 和三次谐波分量 (300 Hz) 作为水分含量的特征量，并通过线性拟合定量

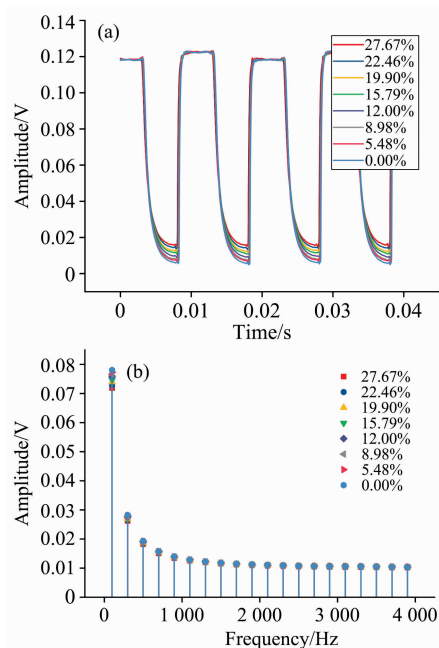


图 6 方波响应信号
(a): 时域; (b): 频域

Fig. 6 The square response signals

(a): Time-domain; (b): Frequency-domain

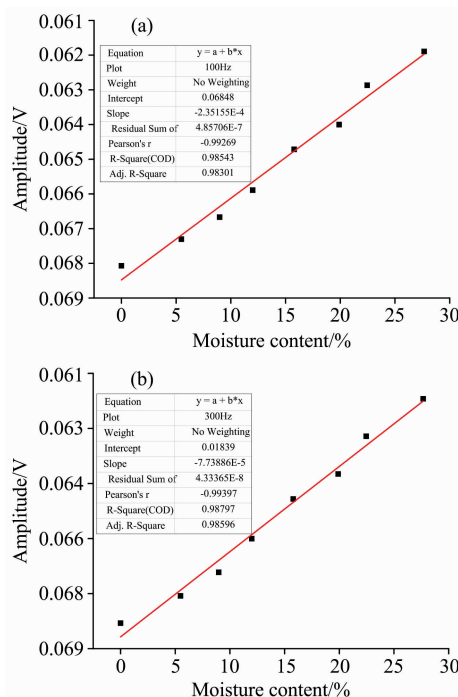


图 7 频域特征值线性拟合结果

(a): 100 Hz; (b): 300 Hz

Fig. 7 The fitting results by using the frequency features

(a): 100 Hz; (b): 300 Hz

测量肚痛丸水分含量。

图 7 为基频分量、三次谐波分量线性拟合结果。从图 7 可以看出，基频分量和三次谐波分量的线性拟合相关系数 r 值分别为 0.992 和 0.993，具有较高线性度。

采用基频和三次谐波的幅值作为特征，其最小二乘法拟合结果

$$y_{100\text{ Hz}} = -2.3515 \times 10^{-4}x + 0.0685$$

$$y_{300\text{ Hz}} = -7.7389 \times 10^{-5}x + 0.1839 \quad (1)$$

式中， y 表示频域的幅度值， x 表示水分含量。4 组水分含量未知的肚痛丸粉末样品的检测结果如表 2 所示。《中国药典》中规定的中药水分含量检测方法为烘干法，所以采用烘干法

表 2 检测结果
Table 2 Test results

编号	烘干法 /%	100 Hz /%	300 Hz /%	均值 /%	误差 /%
1	0	1.74	1.55	1.65	/
2	12	11.01	11.49	11.25	6.2
3	19.90	19.05	19.12	19.08	4.1
4	27.67	28.02	27.91	27.96	1.0

References

[1] Song X Y, Li Y D, Shi Y P, et al. Chinese Journal of Natural Medicines, 2013, 11(6): 596.
 [2] Hu Qingle, Calduch Ramón M. Pharmacological Research, 2017, 119: 371.
 [3] Aichholzer Andreas, Schubert Christian, Mayer Herwig, et al. European Journal of Wood and Wood Products, 2018, 76(1): 89.
 [4] Nie P C, Wu D, Yang Y, et al. Journal of Food Engineering, 2012, 109(1): 155.
 [5] HUANG Hua, WU Xi-yu, ZHU Shi-ping(黄 华, 吴习宇, 祝诗平). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018,

测量结果作为参考值。为了减小误差，对 100 和 300 Hz 的测量值进行平均，然后求出相对误差。检测结果表明该传感器具有较高的准确度，最大误差小于 6.5%，最小误差约为 1.0%，误差可能来源于传感器的标定、拟合处理、测量电子噪声等系统误差。

5 结 论

提出了基于近红外 LED 吸收光谱的频谱分析中药水分测量新型传感器，研究了方波激励法检测中药水分含量的参数优化，通过实验得出了最优化的激励参数，激励频率 100 Hz，50% 占空比和激励幅值 1 500 mV。该参数下，检测了肚痛丸的水分含量，最小误差约为 1.0%，最大误差小于 6.5%，检测结果表明该传感器具有较高的准确度和较好的应用前景。误差可能来源于传感器的标定、拟合处理、测量电子噪声等系统误差。在下一步的研究中，将优化电路布线、减小测量噪声、优化数字滤波算法等措施提高传感器的测量精度。

- 38(4): 1070.
- [6] Rooney Jeremy S, McDowell Arlene, Strachan Clare J, et al. *Talanta*, 2015, 138: 77.
- [7] LI Sha, YU Chi, CHEN Ke-li, et al(李 莎, 余 驰, 陈科力, 等). *China Pharmacist(中国药师)*, 2018, 21(1): 159.
- [8] REN Xu-hua, SU Ting, JIANG Wen-yue, et al(任绪华, 苏 婷, 姜文月, 等). *China Pharmacy(中国药房)*, 2018, 29(2): 168.
- [9] ZHANG Ji-dan, LI Hua, KE Hua-xiang, et al(张继丹, 李 化, 柯华香, 等). *Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae(中国实验方剂学杂志)*, 2015, 21(22): 68.
- [10] Li W L, Cheng Z W, Wang Y F, et al. *Journal of Pharmaceutical & Biomedical Analysis*, 2013, 72(2): 33.
- [11] Qiu X B, Zhang B, Wei J L, et al. *Sensors & Actuators A Physical*, 2013, 203(12): 272.
- [12] National Medical Products Administration(国家药品监督管理局). Notice on the Publication of the Third Batch of Over-the-Counter Drug Catalogues(关于公布第三批非处方药目录的通知), 2002.
- [13] Chinese Pharmacopoeia Commission(国家药典委员会). *Pharmacopoeia of the People's Republic of China(中华人民共和国药典)*, 2015.
- [14] ZHANG Hui-mei(张会梅). *Journal of Tianjin University of Traditional Chinese Medicine(天津中医药大学学报)*, 2018, 37: 416.

Near-Infrared LED Moisture Content Sensor for Traditional Chinese Medicine Based on Square Wave Excitation

ZHANG En-hua¹, QIU Xuan-bing^{1,2*}, WEI Yong-bo¹, LI Ning¹, LI Jie¹, HE Xiao-hu¹, GUO Gu-qing¹, LI Chuan-liang^{1*}, WEI Ji-lin¹, ZANG Zhen-zhong², YANG Ming²

1. School of Applied Science, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China

2. Key Laboratory of Modern Preparation of TCM, Ministry of Education, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

Abstract Traditional Chinese medicines (TCMs) are in great demands around the world, and their popularity increased even more when Tu Youyou was awarded the 2015 Nobel Prize in Medicine. However, many key issues regarding the current quality standards remain and moisture content (MC) of TCM is one of the important elements of the quality control inspection. MC detection of TCM is usually implemented by using a voltage level or lock-in amplifier based on a Near-infrared Light-Emitting Diode (NIR-LED) absorption spectroscopy sensor. Square signal is frequently used as excitation source due to its abundant absorption features both in the time-domain and frequency-domain. However, the planeness, lift-off effect, and measurement noise negatively affect the time-domain features during MC measurement. A MC sensor has been developed to precisely measure the MC of Dutong pills based on NIR-LED spectrum analysis in this work. Firstly, a broadband NIR-LED with a central wavelength at 1 450 nm was adopted for the water absorption source. The spectrum features of the direct absorption signals were extracted by Fast Fourier Transform (FFT) algorithm. Secondly, the parameters of the excitation square signal were analyzed and optimized. The optimization results showed that the direct absorption spectrum signal was optimal when the excitation frequency, amplitude and duty ratio were set as 100 Hz, 1500 mV and 50% respectively. Finally, eight calibration groups with different MCs and four validation groups of Dutong pills were prepared. The linear relationship between the MC of the Dutong pills and the odd harmonic signal amplitude was established on the basis of the optimized square parameters of the excitation source. The calibration and validation results demonstrated the fundamental frequency components (100 Hz) and the 3rd harmonic components (300 Hz) have a high linear correlation with the MCs of the Dutong pills and the linear correlation coefficient R values were 0.992 and 0.993, respectively. The minimum measurement error and maximum error after averaging were 1.0% and less than 6.5%, respectively. The MC sensor took the square wave as excitation source. The noise of the water absorption spectrum signal was removed by wavelet filtering algorithm. The FFT algorithm was adopted to extract the feature of spectral signal. Therefore, the sensor has the advantages of high precision, wide applicability, real-time online measurement, and has the potential to be used for quality control and process analytical technology in TCM.

Keywords Moisture content detection of TCM; Near-infrared LED; Absorption spectrum; Square excitation; Spectrum analysis

* Corresponding authors

(Received Apr. 6, 2019; accepted Aug. 14, 2019)