

基于近红外吸收光谱的西林瓶内氧气残留浓度反演研究

申 帅, 贺建军*, 罗旗舞*

(中南大学自动化学院, 湖南长沙 410083)

摘要: 利用一种基于 760.88 nm 处近红外吸收光谱的氧气浓度探测方法, 可以实现开放环境中西林瓶内氧气残留浓度在灯检机上的原位、非接触测量检测。该方法采用基于 TDLAS 的波长调制光谱技术(WMS), 在开放光路环境下利用主成分提取法(PCA)对 WMS 的二次谐波进行主特性提取, 在抑制噪声的同时可降低数据量, 提高了后期数据处理速度, 然后利用遗传算法(GA)优化的 BP 神经网络建立浓度反演模型。实验结果证明: 该方法相对利用半峰值面积的最小二乘拟合方法其平均相对误差从 8.32% 减少到 1.12%, 决定系数提升了 8.86%, 相比单独 PCA-BP 神经模型的平均相对误差从 3.80% 减少到 1.12%, 决定系数提升了 2.81%, 该方法有效地抑制了开放光路环境所致测量仪器的信号随机扰动, 提高了西林瓶内氧气残留浓度检测的准确度和稳定性。

关键词: 可调谐二极管激光吸收光谱; 波长调制光谱技术; 主成分提取; 神经网络; 遗传算法

中图分类号: O43 文献标识码: A

Inversion of oxygen residual concentration in vials based on near-infrared absorption spectroscopy

SHEN Shuai, HE Jian-Jun*, LUO Qi-Wu*

(School of automation, central south university, Changsha 410083, China)

Abstract: The oxygen concentration detection method based on near infrared absorption spectrum at 760.88nm was used to realize in-situ, non-contact detection of the residual oxygen concentration in the vial in the open environment on the lamp detector. The method based on Wavelength-modulated tunable diode laser absorption spectroscopy technology (TDLAS/WMS) uses the principal component extraction method (PCA) to extract the main characteristics of the second harmonic in the open light path, and then utilizes the genetic algorithm (GA) to optimize the BP neural network to build a concentration inversion model. This method can reduce the data required for calculation, suppress noise and improve the processing speed of post-processing data. The experimental results show that the average relative error of this method is reduced from 8.32% to 1.12%, and the coefficient of determination is increased by 8.86%, compared with the least square fitting method using semi-peak area. Compared with the average relative error of the single PCA-BP neural model, the mean relative error is reduced from 3.80% to 1.12%, and the coefficient of determination is increased by 2.81%. This method can effectively suppress the signal random disturbance caused by the open light path environment and improve the accuracy and stability of the detection of oxygen residual concentration in the vial.

Key words: TDLAS, WMS, PCA, BP neural network, GA

PACS: 42.62.Fi, 33.20.Ea, 42.55.Px

收稿日期: 2019-11-12, 修回日期: 2020-01-07

Received date: 2019-11-12, Revised date: 2020-01-07

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、自控控制、机器学习. E-mail: shen_shuai@csu.edu.cn

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

引言

在制药行业中,西林瓶在全球市场的年需求量巨大,且呈逐年攀升的趋势,而氧气是影响药品保质期的决定性因素,由于加塞及轧盖不稳定、包材自身破损及人为因素等原因,西林瓶的密封完整性受到破坏,容器内外发生气体交换,造成氧气进入,与瓶内药品发生化学反应。西林瓶内的氧气含量如果超出行业标准会加速药品变质,给药品生产和医疗安全带来严重威胁^[1-2]。因而西林瓶中氧气残留的检测成为保证药品质量的重要环节之一。

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^[3]、电化学氧气分析仪^[4]等,以上检测手段都是接触式测量,会使抽取的样品遭到破坏。上述仪器的传感器老化速度快,长时间测试容易出现误判,且无法实现高速在线检测。随着激光技术的不断发展,TDLAS技术,由于其高分辨率、高灵敏度、高稳定性以及良好的选择性、实时性、动态性等特点^[5-7],越来越受到人们的重视,并逐渐应用到痕量气体监测上,成为检测气体温度、浓度、压力、流速的有效方法之一^[8-9]。TDLAS技术的这些优势使其在氧气浓度探测方面具有巨大的潜力,非常适合于实时氧气浓度的在线探测。

目前,很少有报道使用这种技术对氧气进行定量检测。在测量二氧化碳、水蒸气等气体方面,Li-juan Lan等利用一、二、四次谐波测量气体浓度和压力^[10-11],Hangauer A等在二次谐波的基础上采用线性最小二乘曲线拟合算法进行气体浓度的反演^[12-14]。Y. WANG等,提出一种基于多元线性回归的丙烷、丁烷浓度预测方法^[15-16],但这些气体本身吸收谱线就相对较强,且这些方法大都是将待测气体导入气体吸收池或者吸收光程较长,吸收较为明显。对于本研究聚焦的玻璃药瓶氧气浓度在线检测课题,由于西林瓶内待测空间有效吸收光程仅2~3cm,氧气吸收本身相对较弱,以5%氧气浓度标准瓶为例,其吸收率仅0.00015,更有甚者,为确保灯检过程的安全间隙,瓶外空气(氧气浓度约21%)的有效光程长达8~10cm。而西林瓶随灯检机以200~300瓶/分钟的速度公转且自身以40~60周/分钟的速度自转。因此,西林瓶背景和工作条件变化引起的光谱变形以及玻璃瓶壁的标准具效应^[17],使同一瓶药品在不同时刻的谐波曲线出现一定程度的变化,致使谐波的特征信息会受到较大的影响。因而

在灯检机这种复杂工业环境中很难对不同浓度的西林瓶进行区分。

朱高峰等利用半波峰面积的最小二乘线性拟合对西林瓶内氧气吸收光谱进行浓度反演^[18],这种方法对噪声干扰有一定的容错性,但该方法未考虑检测过程中玻璃瓶公转、自转以及现场环境实时变化带来的吸收光谱的非线性。针对这一问题,本文因而提出利用PCA对WMS解调出的吸收信号的二次谐波的主要特征进行提取,利用GA-BP网络对二次谐波的主要特征值进行学习,从而建立了高容错、高精度的浓度反演模型。

1 理论基础

1.1 二次谐波检测原理

在TDLAS-WMS中,当激光被低频斜坡和高频正弦信号调制时,频率表示为:

$$\nu(t) = \bar{\nu} + \alpha \cos(\omega t) \quad (1)$$

其中 $\bar{\nu}$ 表示激光发射中心频率, α 表示调制深度,调制指数 $m = \alpha/\gamma$,其中 γ 吸收线型的半宽, ω 是调制角频率。

当激光二极管被注入电流调制时,激光的出光频率及强度同时受到调制,并且光强调制和频率调制之间产生相位差。此时的人射光强可以表示为:

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

\bar{I}_0 表示无限正弦调制时的中心频率和光强, I_1 表示调制强度, φ 是频率和强度调制之间的相移。

Beer-Lambert定律是吸收光谱学的基本定律。当一束频率为 $\nu(t)$ 的激光穿过待测气体区域后,透射光强 $I_D(t)$ 可以表示为:

$$I_D(t) = I_0(t) \exp[-\alpha(\nu)cL] \quad (3)$$

其中 $\alpha(\nu)$ 频率 ν 处,单位浓度、单位长度的介质对光的吸收系数, L 是光程长, c 是被测气体浓度, g 是气体吸收谱线线型函数。将通过气体吸收后的光强按傅里叶级数展开:

$$I_D(t) = \sum_{n=0}^{\infty} H_n(\nu(t)) \cos(n\omega t) \quad (4)$$

由于非线性调制幅值较小忽略之后,每个谐波分量 H_n 可通过锁相器相敏检波得到:

$$H_n(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} I_0(t) \exp[-\alpha(\nu)cL] \cos(n\omega t) d(\omega t) \quad (5)$$

在理想情况下, I_0 不是频率 ν 的函数,这就意味着,在不改变 I_0 的情况下,可以扫描得到吸收线,同时,调制不会给 I_0 带来幅度调制成分。在这种情况下,式(5)可以变为:

$$H_n(t) = \frac{2I_0}{\pi} \int_0^\pi \exp[-\alpha(\nu)cL] \cos(n\omega t) d(\omega t), \quad (6)$$

由 e^x 指数的性质可知,当 $|x| \ll 1$ 时, $e^x = 1 - |x|$, 考虑到封装玻璃药瓶内氧气浓度很低 $|\alpha(\nu)cL| \ll 1$, 可得:

$$H_n(t) = \frac{2I_0cL}{\pi} \int_0^\pi -\alpha(\nu) \cos(n\omega t) d(\omega t). \quad (7)$$

因此,每个谐波分量是直接和痕量气体的浓度 c 成正比,但背景和工作条件变化引起的光谱变形以及玻璃瓶壁的标准具效应,使得浓度与谐波的严格线性关系消失,且同一瓶药品在不同时刻的谐波曲线出现一定程度的变化,因而无法直接用使用正比关系进行浓度反演。提出首先利用PCA技术对二次谐波信号的主要特征进行提取,去除部分背景以光学噪声的干扰,之后利用GA-BP网络对二次谐波的主要特征值进行学习,从而建立高容错、高精度的浓度模型。

1.2 浓度反演原理

在对密闭西林瓶内氧气浓度建模时,测试样品选取具有代表性,并涵盖所有可能的状态的西林瓶。因此选取瓶内氧气浓度为0%至21%的样瓶进行测试,以1%为梯度,从0%递增至21%。

气体浓度反演过程如图1所示。光谱产生过程如图1(a)所示,通过电流调制和解调器提取得到WMS的二次谐波分量;通过主成分提取方法对二次

谐波的主要特征进行提取图1(b)所示;采用GA-BP神经网络训练的模型如图1(c),模型验证过程如图1(d)所示。

1.2.1 PCA提取二次谐波主特征

为了实现低浓度氧气的高精度测量,使用PCA方法,提取不同波长处二次谐波的强度值,减小光谱数据的维数,去除了部分二次谐波中的噪声干扰,避免了多重共线性问题,且能提高后期数据处理速度^[19]。

二次谐波矩阵 X 由不同浓度氧气的二次谐波组成,并由下式给出:

$$X = \begin{bmatrix} I_{11} & I_{12} & \cdots & I_{1m} \\ I_{21} & I_{22} & \cdots & I_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ I_{n1} & I_{n2} & \cdots & I_{nm} \end{bmatrix}, \quad (8)$$

其中 m 是每个浓度二次谐波的点数(此处为1000), n 是样品浓度的数目(这里是22), $I_{11}, I_{12}, \dots, I_{1m}$ 是0%浓度氧气的1000个样本点的值,同理 $I_{n1}, I_{n2}, \dots, I_{nm}$ 是21%浓度氧气的1000个样本点的值。通过计算 X 的协方差矩阵的特征值和特征向量可以确定载荷矩阵 P , 除去方差为零或近似为零的特征值,共有6个典型特征值得以保留,如图2,选取相应的特征向量构成加载矩阵 P :

$$T = XP, \quad (9)$$

T 可以看作是二次谐波数据在负载矩阵上的投影。

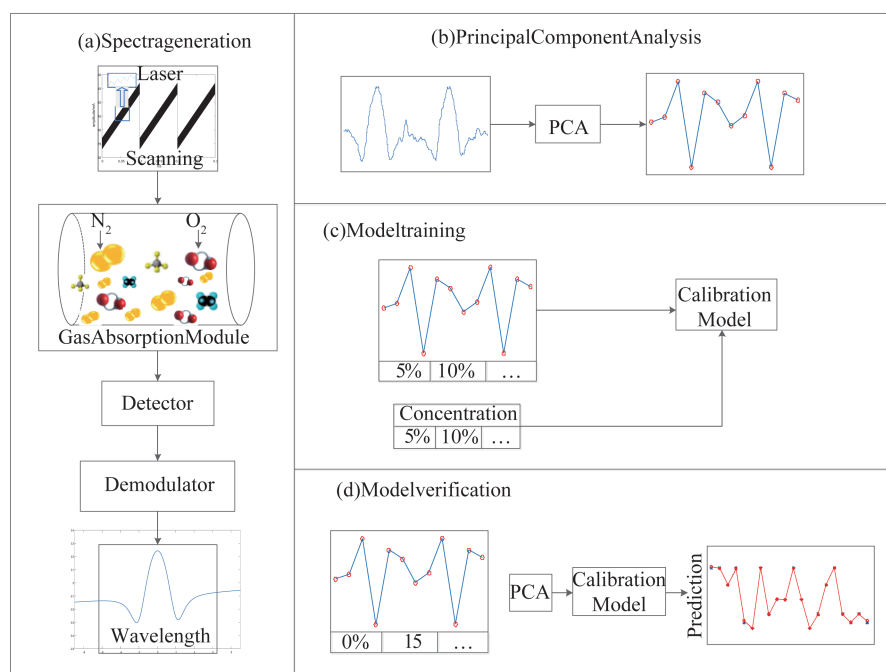


图1 气体浓度反演过程

Fig. 1 The process of gas concentration measurement

在矩阵T中几乎没有多重共线性,并且利用尽可能多的二次谐波信息来反演氧气的浓度。

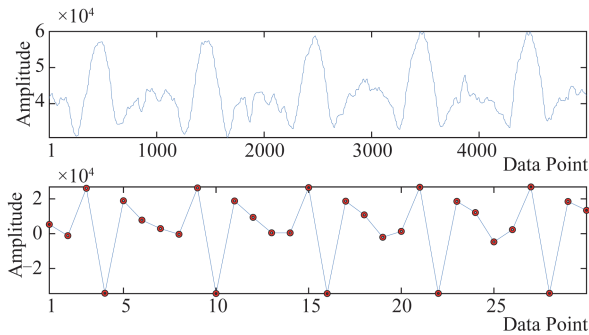


图2 二次谐波和PCA提取前后的特征点

Fig. 2 The second harmonic and the feature points after Principal Component Analysis

对取到的6个主成分求其占总成分的百分比,这里记作贡献率,如图3:

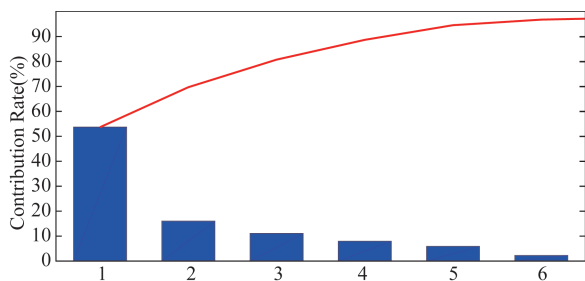


图3 主特征贡献率

Fig. 3 The contribution rate of Main feature

从图3中我们可以看到我们取出的这6个主要特征的贡献率达到96.77%,可以很好地代替原空间中的1000个特征点,因此,可以通过将矩阵T作为新光谱数据的来源建立浓度反演模型。

1.2.2 GA-BP浓度反演

BP神经网络是一种多层的前馈神经网络,其主要的特点是:信号前向传播,而误差反向传播。过程主要分为两个阶段,第一阶段是信号的前向传播,从输入层经过隐含层,最后到达输出层;第二阶段是误差的反向传播,从输出层到隐含层,最后到输入层,依次调节隐含层到输出层的权重和偏置,输入层到隐含层的权重和偏置^[20]。

然而,在BP神经网络实际应用中,其权值按误

差函数的负梯度方向进行调整,其优化计算经常容易陷入局部极小值,此外,BP网络采用迭代更新的方式确定权值,需要一个初始权值和阈值,初始值的选取对于BP神经网络十分重要,初始值会对性能产生很大的影响。

遗传算法是一种通过模拟自然界生物进化过程来搜索最优解的方法。按照所确定的适应度函数,采用选择、交叉、变异3个主要算子对种群中的个体进行操作,通过在个体间不断交换染色体信息,使种群得以进化,最终适应值好的个体得以保留,适应值差的个体在进化过程中被淘汰,种群个体经过不断进化,逐步逼近最优解,并且由于遗传算法既不关注设计变量与目标函数之间的数学关系,也不需要目标函数梯度等信息来确定搜索方向,故用遗传算法来对BP网络的权值和阈值进行优化改善^[21],算法流程如图4所示。

经多次实验统计验证,最终选择预测误差最小的6-9-1网络模型拓扑结构,建立好的PCA-GA-BP神经网络模型结构如图5所示,W和b分别为网络的权值和阈值。

2 实验验证及分析

本系统的硬件平台结构如图6(a)所示,信号发生单元产生低频锯齿波信号和正弦波信号,经加法器产生波长调制信号,送往激光控制器,控制器一方面保证Vcsel激光器工作在301.4K的恒温条件下,一方面使激光器在调制信号下产生以760.885nm为中心的激光信号,信号经西林瓶后被探测器接收,经调制信号放大、采集、锁相后得到经氧气吸收的二次谐波信号。最后进入信号处理模块经PCA-GA-BP模型对西林瓶内的氧气浓度进行反演。实验现场如图6(b),①为自动灯检机,②是氧气浓度探测的光路包括激光器、接收器和西林瓶,③是设备的整体电路,④是波形检测的示波器⑤是浓度监测的软件界面。

2.1 随机实验测试

采用交叉验证的方法对训练好的PCA-GA-BP模型进行实验验证,在已知浓度的样瓶中,随机抽取20个样本进行模型验证。选用平均相对误差E和决定系数 R^2 两个性能指标对模型进行判别。

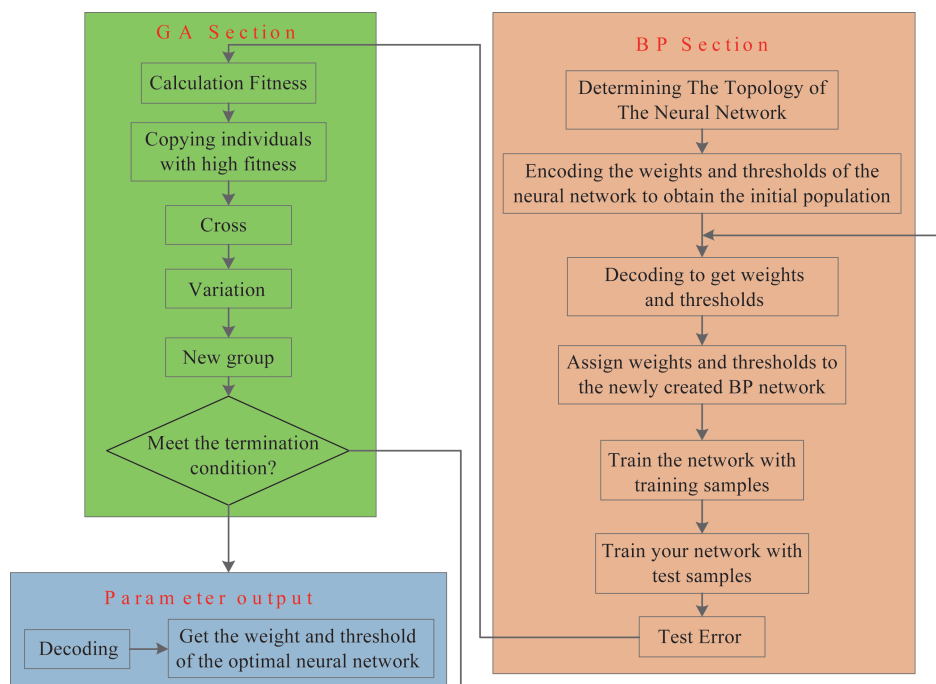


图4 遗传算法优化的BP神经网络流程图

Fig. 4 The flow chart of BP neural network Optimized by genetic algorithm

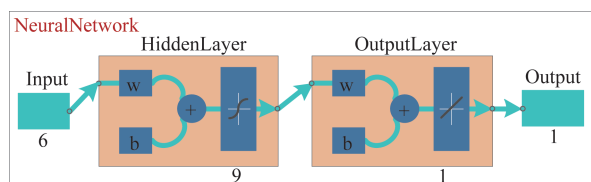


图5 神经网络模型结构图

Fig. 5 Neural network model structure

$$E = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|y_i^{\wedge} - y_i|}{y_i} \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

$$R^2 = \frac{\left(n \sum_{i=1}^n y_i^{\wedge} y_i - \sum_{i=1}^n y_i^{\wedge} \sum_{i=1}^n y_i \right)^2}{\left(n \sum_{i=1}^n y_i^{\wedge 2} - \left(\sum_{i=1}^n y_i^{\wedge} \right)^2 \right) \left(n \sum_{i=1}^n y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n y_i \right)^2 \right)} \quad (10)$$

其中, y_i^{\wedge} ($i = 1, 2, \dots, n$) 为第 i 个样品的预测值, y_i ($i = 1, 2, \dots, n$) 为第 i 个样品的真实值, n 为样品的数目。相对误差越小, 决定系数范围在 $[0, 1]$ 内, 且愈接近于 1 表明模型的性能越好。

图 7 为利用半峰值面积的最小二乘法拟合的预测结果, 图 8 为 PCA-BP 网络预测结果, 图 9 为 PCA-GA-BP 神经网络预测结果。表 1 记录了三个模型的相对误差和决定系数。

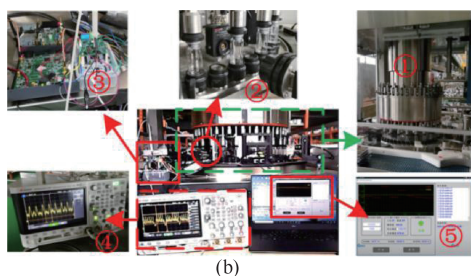
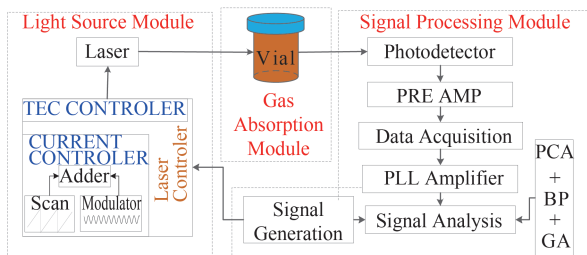


图6 (a)残氧量检测系统硬件平台结构,(b)设备整体图

Fig.6 (a)The hardware platform structure of residual oxygen detection system, (b)Overall equipment

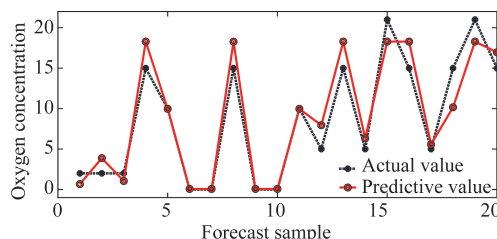


图7 最小二乘法线性拟合预测

Fig. 7 Prediction by least squares normal fitting

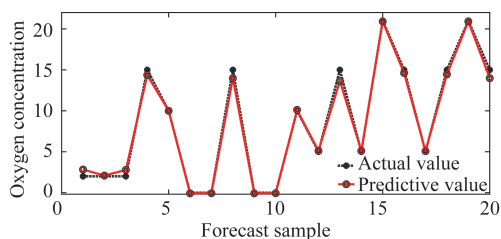


图8 PCA-BP神经网络预测

Fig. 8 Prediction by PCA-BP neural network

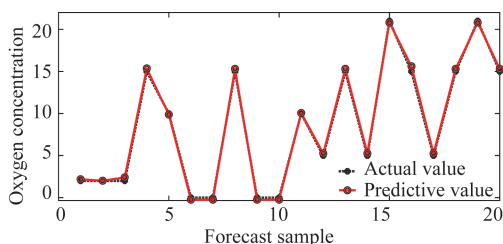


图9 PCA-GA-BP神经网络预测

Fig. 9 Prediction by PCA-GA-BP neural network

表1 三种模型预测精度对比

Table 1 Comparison of prediction accuracy of three models

拟合方法	平均相对误差E	决定系数 R^2
最小二乘	0.0832	0.910
PCA-BP	0.0380	0.962
PCA-GA-BP	0.0112	0.989

从图7、图8、图9以及表1中可以直观看出,三种方法预测值与期望值的变化趋势完全一致,但利用半峰值面积的最小二乘拟合方法与其他两个模型相比其拟合程度略显不足,PCA-GA-BP模型的预测精度更高,拟合程度更好。

2.2 稳定性测试

采用0%到21%的样瓶进行浓度分析,已知浓度的氧气以3%的增量递增(每个浓度进行10次测试)时,起始浓度从0%(样品1~10)增加到21%(样品71~80),如图10:

从图10中可以看出,采用GA-BP模型的数据

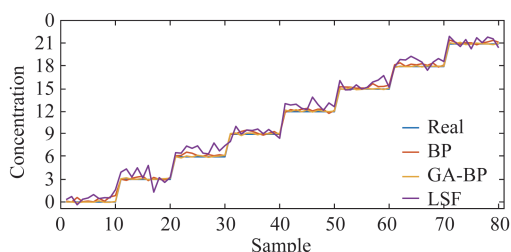


图10 不同浓度氧气的计算结果

Fig. 10 Results for different concentrations of oxygen

其浓度波动最小,其模型最稳定,最接近真实的样瓶浓度,其次是采用BP模型的数据,采用半峰值面积的偏最小二乘法拟合方法得到的数据波动最大,稳定性最差。与随机测试结果吻合。

2.3 反演速度测试

对每个谐波1000个数据点训练的GA-BP网络模型,与主成分提取后的6个数据点的训练的PCA-GA-BP网络模型进行浓度反演的速度比较,以20个测试样本为一组,总共测试10组,如图11:

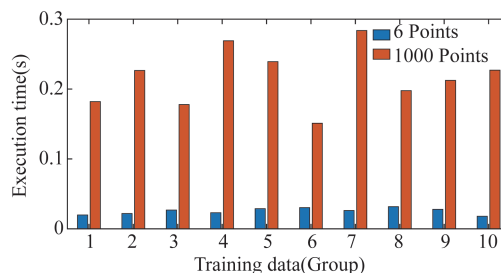


图11 运行时间图

Fig. 11 Running time picture

从图11中可以看出使用6个数据点训练的模型其运算速度平均在0.02 s左右,而使用1000点训练的模型其运算速度平均在0.2 s左右,主成分提取后模型的速算速度约提升了10倍左右。而灯检线主流瓶体流动速度是300瓶/分钟,留给每个西林瓶的检测和计算时间约0.2 s,PCA-GA-BP模型的运算时间足以支撑灯检机的运转速度。

3 结论

PCA-GA-BP模型利用TDLAS的WMS技术对开放环境中西林瓶内的氧气残留实现了无损原位反演检测。通过对标准测试样瓶进行实验对比发现,PCA-GA-BP神经网络模型的平均相对误差和决定系数分别为0.0112和0.989,相比单独PCA-BP神经网络模型的平均相对误差从3.80%减少到1.12%,决定系数提升了2.81%,相对利用半峰值面积的最小二乘拟合方法建立的模型其平均相对误差从8.32%减少到1.12%,决定系数提升了8.86%。实验结果表明,该方法在一定程度上抑制了检测系统中的光学干扰噪声和仪器误差造成的二次谐波信号的波动,且运算速度和反演精度满足现行主流制药厂玻璃药瓶封装完整性要求。为药品安全监测提供了一种安全可靠、且无损药品本身的检测技术,具有较大科研意义和应用价值。

References

- [1] Saravanakumar G, Kim J, Kim W J. Reactive Oxygen Species Responsive Drug Delivery Systems: Promises and Challenges[J]. *Advanced Science*, 2017, **4**(1): 1600124.
- [2] Man Zh L, Zhang T G, Qin P L. Scientific storage of medicines[J]. *Medicine Industry Information*, (满中兰,张体干,秦沛龙.药品的科学储存.医药产业资讯), 2005(18):89.
- [3] Amao Y. Probes and polymers for optical sensing of oxygen[J]. *Microchimica Acta*, 2003, **143**(1): 1-12.
- [4] Eiceman G A, Tadjikov B, Krylov E, et al. Miniature radio-frequency mobility analyzer as a gas chromatographic detector for oxygen-containing volatile organic compounds, pheromones and other insect attractants[J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, **917**(1-2): 205-217.
- [5] S. Hunsmann, K. Wunderle, S. Wagner, U. Rascher, U. Schurr, and V. Ebert, "Absolute, high resolution water transpiration rate measurements on single plant leaves via tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) at 1.37 μm [J], *Appl. Phys. B, Lasers Opt.*, 2006, **92**, 393 - 401.
- [6] Wang F, Chang J, Wang Q, et al. TDLAS gas sensing system utilizing fiber reflector based round-trip structure: Double absorption path-length, residual amplitude modulation removal[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2017, **259**: 152-159.
- [7] Cui X, Dong F, Zhang Z, et al. *Environmental Application of High Sensitive Gas Sensors with Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy* [M]. Green Electronics. IntechOpen, 2017.
- [8] Nei W, Kan R F, Yang Ch G, et al. Research progress on application of tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Lasers*(聂伟,阚瑞峰,杨晨光,等.可调谐二极管激光吸收光谱技术的应用研究进展.中国激光), 2018, 45(9): 0911001.
- [9] Lackner M. Tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) in the process industries—a review[J]. *Reviews in Chemical Engineering*, 2007, **23**(2): 65-147.
- [10] Lan L J, Ding Y J, Peng Z M, et al. Calibration-free wavelength modulation for gas sensing in tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. *Applied Physics B*, 2014, **117**(4): 1211-1219.
- [11] Lan L, Chen J, Zhao X, et al. VCSEL-Based Atmospheric Trace Gas Sensor Using First Harmonic Detection [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2019, **19**(13): 4923-4931.
- [12] Hangauer A, Chen J, Seemann K, et al. Compact VCSEL-based CO₂ and H₂O sensor with inherent wavelength calibration for safety and air-quality applications [C]CLEO/QELS: 2010 Laser Science to Photonic Applications. IEEE, 2010: 1-2.
- [13] Chen J, Hangauer A, Strzoda R, et al. VCSEL-based calibration-free carbon monoxide sensor at 2.3 μm with in-line reference cell[J]. *Applied Physics B*, 2011, **102**(2): 381-389.
- [14] Hangauer A, Chen J, Strzoda R, et al. Multi-harmonic detection in wavelength modulation spectroscopy systems [J]. *Applied Physics B*, 2013, **110**(2): 177-185.
- [15] Wang Y, Wei Y, Chang J, et al. Tunable diode laser absorption spectroscopy-based detection of propane for explosion early warning by using a vertical cavity surface enhanced laser source and principle component analysis approach[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2017, **17**(15): 4975-4982.
- [16] Wang Y, Wei Y, Liu T, et al. TDLAS Detection of Propane/Butane Gas Mixture by Using Reference Gas Absorption Cells and Partial Least Square Approach [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2018, **18**(20): 8587-8596.
- [17] Cassidy D T, Reid J. Harmonic detection with tunable diode lasers—two-tone modulation [J]. *Applied Physics B*, 1982, **29**(4): 279-285.
- [18] Zhu G F, Yang Ch H, Zhu H Q, et al. Oxygen Concentration Detection and Calibration Method Improvement in Pharmaceutical Vial Based on Wavelength Modulation Spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, (朱高峰,阳春华,朱红求,等. WMS 的玻璃药瓶内氧气含量检测及其标定方法改进.光谱学与光谱分析), 2017, 37(10): 3133-3137.
- [19] Dunteman G H. *Principal components analysis* [M]. Sage, 1989.
- [20] Chen M. MATLAB neural network principles and examples [M]. Tsinghua university press, (陈明. MATLAB 神经网络原理与实例精解.清华大学出版社), 2013: 156-195.
- [21] Zhang K, Liu S, Chen S, et al. Development of laser humidity sensor based on tunable diode laser absorption spectroscopy [C] Fifth International Symposium on Laser Interaction with Matter. International Society for Optics and Photonics, 2019, **11046**: 110461V