

太赫兹时域光谱用于橡胶添加剂的定量分析*

殷贤华 陈晶溪 王强 姜燕

(桂林电子科技大学电子工程与自动化学院 桂林 541004)

摘要: 在利用太赫兹时域光谱(THz-TDS)技术对丁腈橡胶中的添加剂进行定量分析时,将偏最小二乘法(PLS)推广到多维偏最小二乘法(N-PLS),解决了高维数据的建模问题,并且具有良好的模型预测能力。为验证本算法的有效性,分别采用 PLS 算法和 N-PLS 算法对样本进行建模分析,得出 N-PLS 模型的均方根误差为 2.04%,相关系数为 0.98。PLS 模型的均方根误差为 2.71%,相关系数为 0.97,结果表明,两种方法都可以对丁腈橡胶中添加剂的含量进行预测,而 N-PLS 算法具有更好的预测效果。

关键词: 太赫兹时域光谱技术;橡胶;定量分析;多维偏最小二乘回归

中图分类号: O433.4; TN209 **文献标识码:** A **国家标准学科分类代码:** 510.20

Research on quantitative analysis of rubber additives
detection based on terahertz spectroscopy

Yin Xianhua Chen Jingxi Wang Qiang Jiang Yan

(College of Electrical Engineering and Automation, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: When using terahertz time-domain spectroscopy(THz-TDS) technology to perform quantitative analysis of nitrile rubber additives, the paper extending the partial least squares(PLS) to multidimensional partial least squares method(N-PLS), which can solve the problem of high dimensional data modeling effectively and improve the model accuracy. To verify the effectiveness of the proposed algorithm above, PLS method and N-PLS method are used respectively on sample modeling and analysis. Which obtained the root mean square error and the correlation coefficient of N-PLS model is 2.04% and 0.98. While The root mean square error and the correlation coefficient of PLS model is 2.71% and 0.97. The results show that both methods can forecast the content of some components in the mixture, but the prediction effect of N-PLS model is better.

Keywords: terahertz time-domain spectroscopy; rubber; quantitative analysis; N-way partial least squares method

0 引言

橡胶在人类的生产生活中起着举足轻重的作用,主要用于制造轮胎、各种绝缘材料及医疗器械、人工脏器等等,但是在我国的橡胶制品质量检测还处于初级阶段,由于对橡胶材料质量要求越来越高,所以橡胶材料的检测水平也越来越受到了人们的重视。橡胶是一种高弹性、易老化、电绝缘性良好的高分子聚合物^[1]。而橡胶工业中重要的辅助材料橡胶添加剂对于胶料性能的改变很重要,已有研究证明当胶料中加入的某种添加剂的量不同时,会导致其结构的变化而使其综合性能有很大改变^[2]。人们对橡胶产品性能的要求越来越高,而寻找一种快速检测橡胶质量的方法至关重要。

由于物质的 THz 光谱都存在明显的指纹性,包含着大量的物理以及化学信息,且具有较好的稳定性和快速性^[3],物质处于 THz 波段的光谱能够反映物质结构的“指纹”特征^[4],这使得利用太赫兹时域光谱技术对物质进行成分及含量的分析成为了可能。

在本文中,以具有良好的耐油性和耐腐蚀性的丁腈橡胶(NBR)^[5]及添加剂秋兰姆硫化促进剂(TMTD)作为研究对象进行太赫兹光谱检测实验,NBR 是最具代表性的合成橡胶,它广泛应用于橡胶工业制品的生产中,而 TMTD 作为添加剂对橡胶的性能有重要影响。结合多维偏最小二乘回归(N-PLS)预测模型对吸收光谱和折射率光谱的数据进行了分析研究,从而实现对 NBR 中 TMTD 量的快速测定,

收稿日期:2017-05

*基金项目:桂林电子科技大学研究生教育创新计划(YJXCS201560,2016YJXC27)、广西自动检测技术与仪器重点实验室基金(YQ17102,YQ14113)、广西自然科学基金(2015GXNSFBA139252)项目资助

本文取得了较好的定量分析效果,为橡胶的太赫兹光谱分析提供了一定参考价值。

1 实验部分

1.1 实验仪器装置

实验装置采用美国 Zomega 公司研制的 Z-3 透射式太赫兹时域光谱系统,并采用德国的 TOPTICAPhotonicsAG 公司研发的超快飞秒光纤激光器作为太赫兹激发光源^[6]。系统装置原理如图 1 所示。首先,激光器产生波长为 780 nm 的飞秒激光脉冲,飞秒激光脉冲经过 1/2 波片(HWP)后被分束棱镜(CBS)分成了两束光:一路是探测光,一路是泵浦光。探测光聚焦在探测晶体(ZnTe)上,以此来对太赫兹探测装置进行驱动;泵浦光通过时间延迟系统后聚焦到检测样本上,这样携带了样本信息的 THz 波再聚焦在 ZnTe 上^[7],调制后的 THz 信号通过一个光电探头(Detector)接锁相放大器(lock-in amplifier)后利用计算机进行采集,这样就得到了样品的太赫兹波谱信息了。

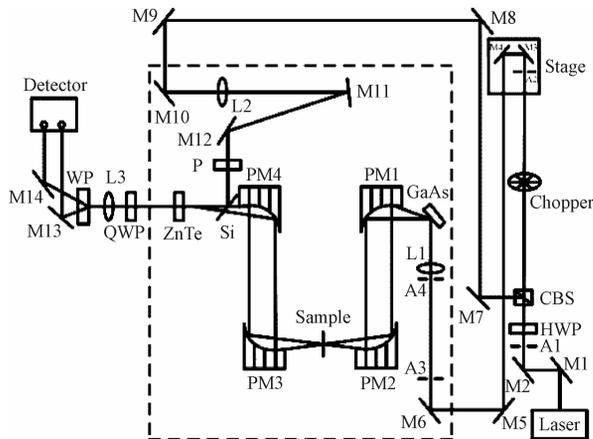


图 1 透射式 THz-TDS 系统原理

1.2 样品制备

实验所用的橡胶样品为丁腈橡胶(nitrile butadiene rubber, NBR)和添加剂(TMTD)的混合物。在实验中,橡胶样品的厚度对光学参数的获取有重要影响,样本的厚度会影响检测的精确度,橡胶样品的厚度会造成 THz-TDS 系统产生的太赫兹波与很多分子发生相互作用^[8],橡胶样品过厚,在一定程度上会因为太赫兹的吸收作用,降低信噪比,而橡胶样品过薄则会造成参考信号与橡胶样品信号的区分难度增加,这些因素的存在都与橡胶材料本身的吸收性能有关^[9]。所以为了保证实验的准确性,需将实验中橡胶样本的厚度控制在 1.5 mm 左右的范围。

由于本次实验样品均为固体粉末,所以利用压片法制备样品,将购置回的 NBR 粉末和 TMTD 粉末混合,以 TMTD 所占质量分数为标准按照质量比为 5%~40% 的 8 种比例进行称量混合,每种质量分数的样本为 6 个,总共 48 组数据,为了减少样本中水分对太赫兹波的吸收,粉末

在压片前在真空恒温干燥箱中干燥半小时,最后置于压片机上压成厚度为 1~2 mm 薄的橡胶薄片,经过电子千分尺测量,每种质量分数的厚度分别为 1.70、1.66、1.56、1.53、1.51、1.51、1.48 和 1.45 mm。获得 8 种混合物共 48 个样本,将样品分成两组,分别为 data1 和 data2,其中 data1 作为训练集,data2 作为测试集,对样品进行 THz-TDS 测试。

1.3 数据处理

样品光学参数的提取采用 Duvillaret 等人提出的方法,当利用 THz-TDS 技术对物质的光谱进行测量时,测得通过自由空间的 THz 时域信号为参考信号 $E_{ref}(t)$,测得穿透过样本的太赫兹时域信号为样本信号 $E_{sam}(t)$ 。然后分别对获得的两种信号进行时域到频域的转换^[10-11],即得到频域信号 $E_{ref}(\omega)$ 和 $E_{sam}(\omega)$ 。然后根据频域信号 $E_{ref}(\omega)$ 和 $E_{sam}(\omega)$ 就可以获取被测样品的光学参数等。通过 $E_{ref}(\omega)$ 和 $E_{sam}(\omega)$ 可以获得传递函数 $H(\omega)$:

$$H(\omega) = \frac{E_{sam}(\omega)}{E_{ref}(\omega)} = \frac{4\tilde{n}}{(1+\tilde{n})^2} e^{-j\frac{\omega d}{c}} (\tilde{n}-1) = \rho(\omega) e^{-j\varphi(\omega)} \quad (1)$$

式中: \tilde{n} 是样本的复折射率, ω 为频率, d 是样本厚度, $\rho(\omega)$ 是幅值, $\varphi(\omega)$ 是相位。样本的折射率 $n(\omega)$ 和吸收系数 $\alpha(\omega)$ 的表达式为:

$$\begin{cases} n(\omega) = \varphi(\omega) \frac{c}{\omega d} + 1 \\ \alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} \kappa(\omega) = \frac{2}{d} \ln \left\{ \frac{4n(\omega)}{\rho(\omega) [n(\omega) + 1]^2} \right\} \end{cases} \quad (2)$$

式中: c 表示空气中的光速, $k(\omega)$ 为消光系数。

1.4 多维偏最小二乘建模方法

偏最小二乘回归(PLS)是一种常用的光谱定量分析方法,为了对该方法进行改进,提高其预测的效果,采用最近发展起来的多维偏最小二乘(N-PLS)方法来建立太赫兹光谱定量校正模型。N-PLS 算法是 Bro 等人提出的一种三线性质分解法,是基于 PLS 的三维矩阵算法,PLS 算法在解决多维数据的问题时,将多维数据拉直为向量,这样会导致一些信息的损失^[12],因此对模型的精度会有所影响。而 N-PLS 算法将样本数据划分成了多个线性化的有效模型,这样多维数据中的全部信息就能够被充分利用了,因而具有较高的预测效果^[13]。

N-PLS 算法原理是将三维的立体光谱矩阵 $\underline{\mathbf{X}} = (x_{ijk})_{IJK}$ 分解成为三线性模型,N-PLS 回归模型可由式(3)表示。

$$\underline{\mathbf{X}}_{ijk} = \sum_{j=1}^F t_{ij} \mathbf{w}_{jf}^j \mathbf{w}_{kf}^k + \mathbf{e}_{ijk} \quad (3)$$

式中: $\underline{\mathbf{X}}$ 是立体矩阵 $\underline{\mathbf{X}}$ 的二维展开式,其大小是 I 行 JK 列, \mathbf{T} 是得分矩阵,大小是 I 行 F 列,而 F 是模型的主成分数, \mathbf{W}^j 和 \mathbf{W}^k 分别是 J 方向以及 K 方向的权重矩阵,大小分别为 J 行 F 列和 K 行 F 列, \mathbf{e}_{ijk} 为残差矩阵。

为了评估模型的质量,引人相关系数 R 、均方根误差

(RMSE)相关参数作为模型的性能评价指标,表达式分别如下:

$$R = \sqrt{1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y_i^p)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \times 100\% \quad (4)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - y_i^p)^2} \quad (5)$$

式中: n 是待测样本数, y_i 是第 i 个样本的参考值, y_i^p 是第 i 个样本的预测值。 \bar{y} 是样本的参考值的平均值。相关系数 R 代表了样本的参考值跟预测值之间的相关程度,均方根误差 $RMSE$ 衡量了参考值跟预测值的离散性程度^[14-15]。当所建样本模型的相关系数 R 越接近 1,同时,其均方根误差 $RMSE$ 越接近 0 时,则可以判断所建模型的精度越高,且稳定性越好。

2 实验结果与分析

2.1 橡胶的 THz 光谱

利用太赫兹时域光谱系统对所制样本进行测量时,为了消除仪器所造成的系统误差,每种样本测量 6 次然后再取平均值,由于样本对太赫兹的饱和吸收性,样本的太赫兹光谱在高频段的信噪比非常低,光谱也比较杂乱,所以本文选择 0.3~1.6 THz 的数据来进行分析研究,经过处理后得到 NBR 的吸收系数和折射率光谱图与 TMTD 的 THz 光谱图如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出 NBR 的吸收系数随着频率的提高而增加,折射率系数谱的曲线比较平缓,吸收率在 1.28、1.4 以及 1.5 THz 附近存在 3 个较为明显的吸收峰,而在折射率上相对应的位置也发生了变化,则表明存在异常的色散,并且吸收峰越强,折射率的变化幅度是越明显。从图 2(b)中可以发现 TMTD 在 0.3~0.8 THz 收曲线比较平缓,在 0.93 THz 处有非常明显的吸收峰,在 1.52 THz 处有较弱的吸收峰,在相应的吸收峰处能看到折射率也会有对应强弱的突变。表明该物质在 1.4 THz 附近分子内或者分子间可能有相互作用。

利用 THz-TDS 装置分别对 8 种混合物样本进行检测,同样,对每个被测样本扫描 6 次,取平均值,因样本对太

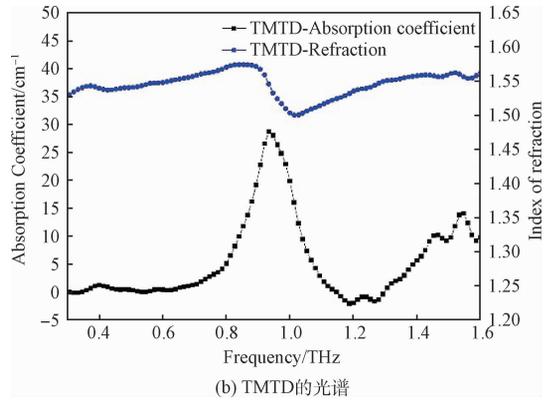


图 2 NBR 和 TMTD 的吸收系数谱和折射率谱

赫兹的饱和吸收,经过处理后得到 THz 吸收谱如图 3 所示。

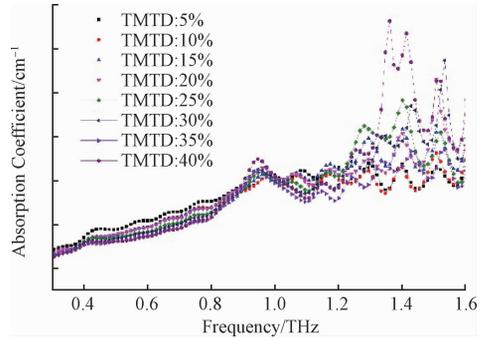


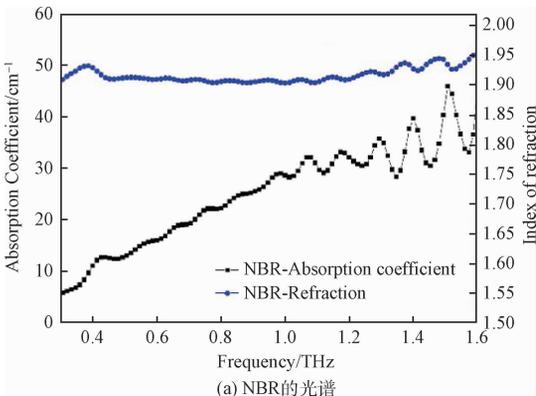
图 3 NBR 中掺杂不同含量的 TMTD 的 THz 吸收光谱

从图 3 中可以看出,由于 TMTD 的比例较小,它的吸收峰已经消失在 NBR 的吸收光谱中,随着 NBR 中 TMTD 的质量分数的增大,样本的 THz 吸收系数也在逐步的增加,在 1.3 THz 波段以前有一定的吸收峰,但是吸收峰都不是很明显,比较微弱,而在 1.2~1.55 THz 这 8 种混合物的吸收峰的峰值能够明显的被观察到,而且它们的变化差异是呈递增形式的,说明混合样品的吸收系数与浓度是存在一定关系的,通过这种关系能够利用 THz-TDS 对不同含量的混合物建立定量回归分析模型。

2.2 定量分析结果

采用 PLS 和 N-PLS 方法建立定量回归预测模型,对预测集进行预测,确定 PLS 和 N-PLS 回归的频段,然后对吸收系数的预测值和参考值进行拟合,线性拟合如图 4 所示,样本参考值的质量分数用 Y Prediction 表示,样本预测值的质量分数用 Y Reference 表示,零误差线是斜率为 1 的直线,当数据越接近于零误差线时说明预测值越接近参考值。得到 PLS 和 N-PLS 模型的校正集与预测集的评价结果如表 1 所示。

从图 4 可知,PLS 算法与 N-PLS 算法的预测值跟参考值之间的误差都较小,但是 N-PLS 模型的各项数据点比 PLS



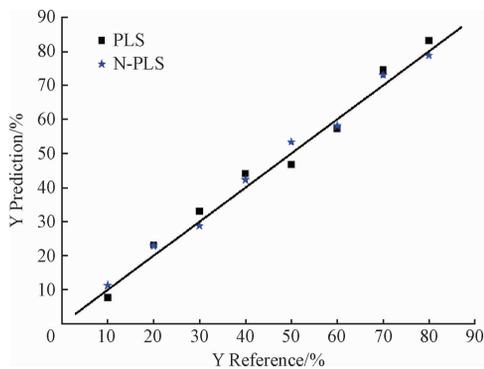


图4 PLS和N-PLS的预测值与参考值的对比

表1 PLS和N-PLS方法建模结果

方法	校正集		预测集	
	R_c	$RMSE_C/\%$	R_p	$RMSE_P/\%$
PLS	0.974 2	1.64	0.960 3	2.71
N-PLS	0.983 3	1.21	0.970 0	2.04

模型拟合的数据点在整体上与零误差线更接近,并且有较小的波动,因此,N-PLS算法要比PLS算法更加优秀。从表1中看出,N-PLS的建模结果和预测结果均优于PLS,其中N-PLS预测集的均方根误差达到了2.04%,较之PLS的2.71%要低,说明N-PLS的定量模型预测效果要比PLS模型更好,证明太赫兹时域光谱技术结合这两种算法可以应用于NBR中添加剂TMTD的定量分析中。

3 结 论

本文利用THz光谱技术研究了丁腈橡胶及添加剂组成的8种不同含量的固体混合物的定量分析问题。以TMTD的共振吸收峰强度为定量标准,通过多维偏最小二乘回归法(N-PLS)获得的均方根误差为2.04%,能够实现比较准确的定量检测。与二维的PLS算法相比,N-PLS算法具有更多的优点,作为多维数据分析模型,N-PLS更加充分的利用了多维数据中的全部信息,提高了模型精度。本实验结果证实了THz-TDS技术结合多维偏最小二乘回归法建立定量分析模型在橡胶检测方面的应用有一定的可行性。

参考文献

[1] 宋义虎,杜森,杨红梅,等. 橡胶材料的结构与黏弹性[J]. 高分子学报, 2013(9):1115-1130.
 [2] 李松峰. 橡胶并用改性研究进展[J]. 河南科技, 2014(16):63-63.
 [3] 赵国忠,申彦春,刘影. 太赫兹技术在军事和安全领

域的应用[J]. 电子测量与仪器学报, 2015,29(8): 1097-1101.

[4] 王迎新,康克军,陈志强,等. 利用太赫兹光谱定量分析固体混合物[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2009(2):161-164.
 [5] 赵艳芳,王久模,赵银梅,等. 丁腈橡胶共混改性研究概况[J]. 弹性体, 2011, 21(1):89-97.
 [6] 陈涛,李智,莫玮,等. 太赫兹时域光谱的药物多组分同时定量测定[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 32(5):1220-1225.
 [7] ZHANG W, LIANG D, TIAN Z, et al. Optical generation, detection and non-destructive testing applications of terahertz waves[J]. Instrumentation, 2016, 3(1).
 [8] 殷贤华,王宁,陈晶溪. 基于太赫兹时域光谱系统的橡胶分类识别[J]. 国外电子测量技术, 2016, 35(6):19-23.
 [9] 王鹤,赵国忠. 几种塑料的太赫兹光谱检测[J]. 光子学报, 2010, 39(7):1185-1188.
 [10] PETERS O, SCHWERDTFEGER M, WIETZKE S, et al. Terahertz spectroscopy for rubber production testing[J]. Polymer Testing, 2013(32): 932-936.
 [11] 万福,杨曼琳,贺鹏,等. 变压器油中气体拉曼光谱检测及信号处理方法[J]. 仪器仪表学报, 2016, 37(11):2482-2488.
 [12] 丁浩,李军,商和龙,等. 基于最小二乘法的光纤互感器双路温补技术[J]. 电子测量技术, 2016, 39(6):190-195.
 [13] 杜树新,沈进昌,袁之报. 三维荧光光谱的多维偏最小二乘建模方法[J]. 激光杂志, 2012, 33(1):36-37.
 [14] 苏海霞,张朝晖,赵小燕,等. 太赫兹谱定量测试中朗伯比尔定律表征形式分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(12):3180-3186.
 [15] HADDAD J E, MIOLLIS F D, SLEIMAN J B, et al. Chemometrics applied to quantitative analysis of ternary mixtures by terahertz spectroscopy [J]. Analytical Chemistry, 2014, 86(10):4927.

作者简介

殷贤华,1974年出生,副教授,研究方向为太赫兹检测技术、集成电路测试理论和技术等。

E-mail:8455890@qq.com

陈晶溪(通信作者),1991年出生,硕士研究生,研究方向为太赫兹检测技术、自动测试系统。

E-mail:614734513@qq.com