

基于太赫兹光谱的固体粉末含水率检测方法研究

田珊珊¹, 李晓霞², 段勇威¹, 孙景欣², 刘泉澄^{1*}, 张正文², 付春², 邓琥^{1,3**}¹西南科技大学信息工程学院, 四川 绵阳 621010;²甘肃银光化学工业集团有限公司理化检测中心, 甘肃 白银 310027;³西南科技大学四川天府新区创新研究院, 四川 成都 610299

摘要 本文以炸药奥克托今(HMX)为例,开展了基于太赫兹光谱的固体粉末含水率检测方法的研究。首先,设计了适用于含水试样的预处理模具,避免预处理和测量过程中HMX粉末水分流失。其次,采用太赫兹时域光谱系统测量了HMX脱水过程的太赫兹光谱,获得了不同含水率HMX的太赫兹折射率和吸收系数。最后,研究了基于支持向量机回归(SVR)的含水率分析方法。提出了融合试样质量和太赫兹折射率的建模方法,解决了基于折射率或吸收系数的回归模型泛化性差的问题。在此基础上,采用遗传算法(GA)和粒子群算法(PSO)对SVR建模过程的正则化参数和核函数进行寻优。结果表明,基于PSO-SVR的模型最优,建模决定系数(R^2)为0.996,均方根误差(RMSE)为0.009%,外部验证 R^2 为0.991, RMSE为0.015%。

关键词 太赫兹光谱技术; 固体粉末含水率; 数据融合; 定量分析

中图分类号 O436 **文献标志码** A

DOI: 10.3788/AOS231377

1 引言

固体粉末(如面粉、火药、药品等)是工业生产原料的一种普遍形态。原料组分比例的一致性保障生产工艺和产品合格率的重要指标。其中,固体粉末含水率是导致组分比例失调的重要因素^[1-2]。在实际生产前,固体粉末经历运输、存储等环节,不可避免地与环境发生水分交换,导致含水率发生未知变化。因此,固体粉末含水率快速检测技术对工业生产工艺和产品质量控制具有重要意义。

烘箱法通常作为含水率测量的标准方法,其原理是通过测量烘干前后试样质量的变化计算含水率(质量含水率)。烘箱法测量比较耗时,无法满足快速检测需求。目前,常用的含水率快速测量方法主要有微波和近红外光谱技术^[3]。微波技术利用水分子对微波的吸收和散射特性,通过测量信号强度和相位变化计算含水率。微波技术需要经常进行校准和维护,不适用于易燃易爆物质的测量。近红外光谱技术利用水分的近红外吸收特性,通过测量特征吸收峰强度计算含水率。近红外光谱技术穿透性较差,仅能反映表面含水率,通常不适用于低含水率的测量^[3]。总之,现行技术手段由于测量原理的不同各具局限性,发展新型含水

率快速检测技术具有重要的实际意义。

太赫兹光谱技术是近年发展起来的新型检测技术,具有快速、无损、非接触等特点^[4-6]。水分子在太赫兹频段具有高折射和高吸收性质^[7],因此太赫兹光谱技术是一种具有独特潜力的含水率检测技术。目前,国内外报道了基于太赫兹光谱技术的木材^[8]、食品^[9]、热性树脂^[10]等物质含水率的检测,在固体粉末中的应用多集中于组分含量检测^[11-12],含水率检测较少。不仅如此,太赫兹光谱技术应用于固体粉末含水率检测还存在以下问题需要解决:其一,目前太赫兹光谱技术多采用压片的预处理方式,并在干燥环境下测量。上述预处理方法与测量过程必然发生水分流失,导致测量结果不准确;其二,含水试样的太赫兹光谱响应复杂,是固体、液态水和空气三相介质复合作用的结果^[13-14],需要深入研究普适性的含水率分析方法。

奥克托今(HMX)是一种高性能炸药,是导弹、固体推进剂器件的能源材料。HMX粉末含水率快速检测对相关器件的质量控制具有重要意义,尤其是在低含水率情况下。本文以HMX为例,从太赫兹光谱测量方法和含水率分析方法两个方面,开展了基于太赫兹光谱技术的固体粉末含水率检测方法的研究。

收稿日期: 2023-08-08; 修回日期: 2023-09-14; 录用日期: 2023-10-07; 网络首发日期: 2023-10-23

基金项目: 国家自然科学基金(62105271, 62241304)、四川省科技厅重点研发计划(2023YFG0224)、西南科技大学博士基金(21ZX7143)

通信作者: *Liuqc@swust.edu.cn; **DengHu@swust.edu.cn

2 基本原理

2.1 样品预处理

本文所用的 HMX 固体粉末由甘肃银光化学集团有限公司提供。如引言所述,首先设计了适用于太赫兹光谱测量的含水试样预处理方法。预处理模具设计原理图如图 1 所示,模具包括 3 个部分,分别为壳体和上下 2 个密封盖。预处理方法如下:将底部密封盖装入壳体,然后通过开口装入待测 HMX 粉末,装满后盖上顶部密封盖。模具材质为聚四氟乙烯(PTFE),PTFE 在太赫兹频段近似透明,同时具有易于成形、耐腐蚀等优点。壳体 PTFE 厚度设计为 3 mm,内部装药空间大小为 35 mm×35 mm×5 mm。

2.2 太赫兹光谱测量

本文采用 Zomega 公司的 Z-3 型太赫兹光谱系统,如图 2 所示,飞秒激光器为 Spectra-Physics 公司的 MaiTai HP。偶极子型光电导天线(间隙为 200 μm)和光电平衡探测器分别作为太赫兹发射源和探测器,飞秒激光中心波长为 800 nm,重复频率为 80 MHz,泵浦光和探测光能量分别为 100 mW 和 20 mW。为了准确

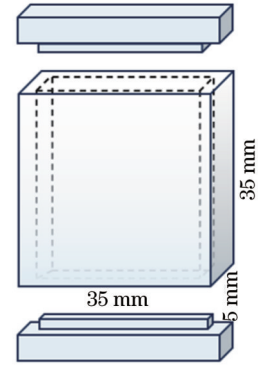


图 1 预处理模具结构图

Fig. 1 Structure diagram of pre-treatment mold

测量试样整体水分分布,将传统聚焦太赫兹波束(直径约为 5 mm)调整为平行波束,刀口法测定波束直径约为 33 mm。采用空气压缩机(MZB1.2H-180,浙江美洲豹工贸有限公司)和空气干燥机(TYWD-0.3,中国杭州天源气超滤设备工程有限公司)向太赫兹光路持续输入干燥空气,保证系统内部相对湿度 $\leq 3\%$ RH(相对湿度单位)。此条件下,系统的有效带宽为 0.3~2.5 THz。

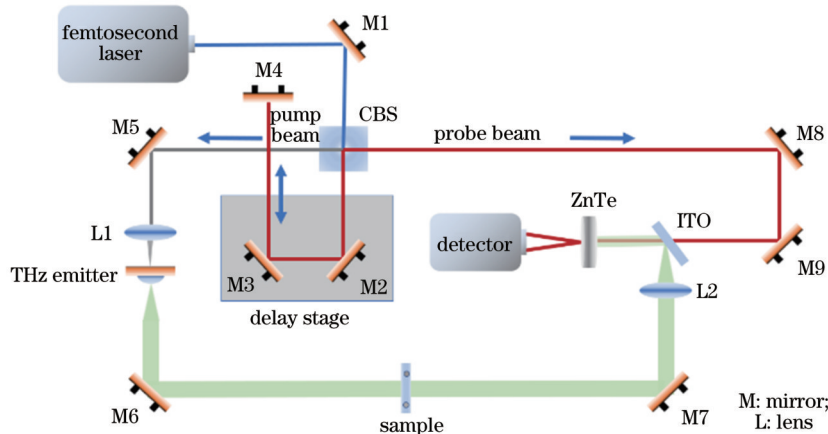


图 2 太赫兹时域光谱系统原理图

Fig. 2 Schematic diagram of terahertz time-domain spectroscopy system

干燥 HMX 固体粉末的太赫兹光谱测量采用压片法,具体如下:1)称量 30 mg HMX 和 200 mg 聚乙烯(PE)粉末;2)采用自动混合仪将两者均匀混合后,放入自动压片机进行压片,得到直径为 13 mm、厚度为 1.86 mm 的压片,同样方法制备 200 mg 的 PE 粉末压片;3)分别测量 HMX 和 PE 压片的太赫兹时域信号,以 PE 压片的时域信号作为参考信号,计算 HMX 固体粉末的折射率和吸收系数。

液态水太赫兹光谱测量采用的模具包括:PE 密封袋(长宽尺寸:40 mm×40 mm)、2 个高阻硅片(Si,厚度为 2 mm)和一个可调行程控制台(APS13-1AT,卓立汉光),测量原理如图 3 所示:1)将液态水装入 PE 密封袋,排除密封袋中空气并密封;2)将 2 个 Si 片分别固

定在可调行程控制台两端;3)将装入液态水的 PE 袋放入 2 个 Si 片中间,缩短 Si 片间距离 L 夹紧 PE 密封袋,确保密封袋与 Si 片贴合,将控制台放入太赫兹波传输路径中,测量当前状态下的太赫兹时域信号,计为液态水样品信号;4)调节控制台,将 L 缩短 100 μm,测量当前状态下的太赫兹时域信号,计为参考信号;5)按照如上步骤,样品信号相比于参考信号多了 100 μm 行程的液态水,因此,样品厚度为 100 μm。上述测量的好处在于:可调谐控制台精度较高,降低了液态水厚度不准确对计算折射率和吸收系数的影响。

不同含水率 HMX 的太赫兹光谱测量流程如图 4 所示:1)将含水 HMX 粉末装入模具中,采用 0.01 mg 精度天平(岛津,AWU120D)称量其质量计为 m_1 ,将模

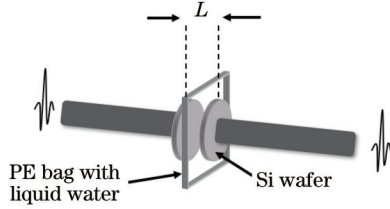


图 3 液态水太赫兹光谱测量原理图

Fig. 3 Schematic diagram of terahertz spectroscopic measurement of liquid water

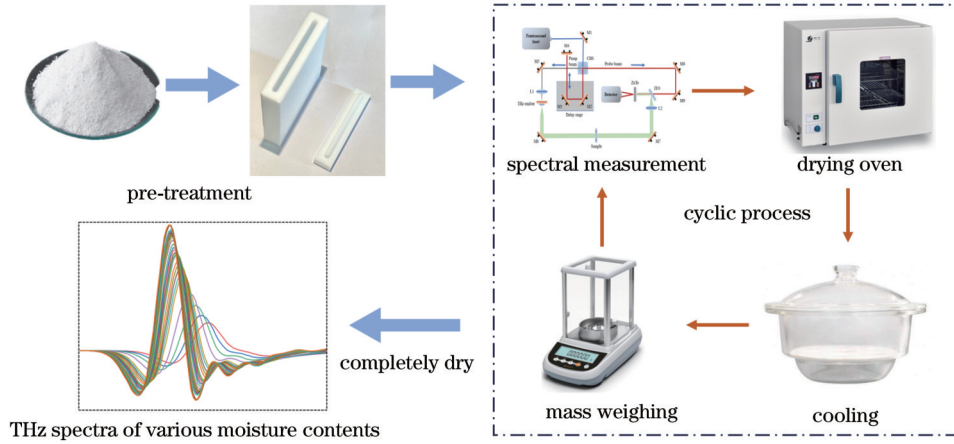


图 4 不同含水率 HMX 太赫兹光谱测量流程

Fig. 4 Terahertz spectral measurement process for HMX with various moisture contents

HMX 粉末含水率的计算方法为

$$v_i = \frac{m_i - m_{\text{HMX}}}{m_i} \times 100\%, \quad (1)$$

式中: v_i 和 m_i 分别表示第 i 个 HMX 试样的含水率和试样的质量; m_{HMX} 表示最终完全干燥的 HMX 粉末的质量。

太赫兹折射率 $n(\omega)$ 和吸收系数 $\alpha(\omega)$ 的计算采用如下公式:

$$n(\omega) = \frac{\phi(\omega)c}{\omega d} + 1, \quad (2)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2}{d} \ln \left\{ \frac{4n(\omega)}{\rho(\omega)[n(\omega) + 1]^2} \right\}, \quad (3)$$

式中: ω 为角频率; $\phi(\omega)$ 为样品信号和参考信号的相位差; $\rho(\omega)$ 为样品信号和参考信号的振幅比(不同含水率 HMX 对应的参考信号为空模具信号); c 为光在真空中的速度; d 为样品厚度, 本文中 d 为 5 mm。计算后的太赫兹折射率和吸收系数采用 Savitzky-Golay 方法进行平滑处理, 多项式阶数为 4, 窗口点数为 49。

2.3 多元回归方法

本文采用支持向量机回归(SVR)结合太赫兹光谱建立回归模型。SVR通过核函数(本文选择高斯径向基核函数)将光谱数据映射到高维空间, 寻求最优超平面学习含水率的变化规律。SVR寻优过程中最重

要的两个参数是正则化参数 C 和核函数 γ , C 又称惩罚系数, 决定模型的拟合程度, γ 决定了支持向量的个数。在 SVR 的基础上, 本文引入了遗传算法(GA)和粒子群算法(PSO)对建模过程中的正则化参数 C 和核函数 γ 进行寻优。GA 模拟自然选择和遗传中发生的复制、交叉和变异, 通过群体进化在搜索空间寻找最优解。PSO 模拟鸟类群觅食行为, 通过评价当前 n 个粒子在搜索空间的适应度, 寻找最优解。

对于建立的回归模型引入了评价参数(相关系数 R^2 , 均方根误差 RMSE), R^2 越大证明模型预测越准确, RMSE 越小模型越稳定。 R^2 和 $\text{RMSE}(E_{\text{RMSE}})$ 的表达式为

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^k (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^k (y_i - \bar{y})^2} \times 100\%, \quad (4)$$

$$E_{\text{RMSE}} = \sqrt{\frac{1}{k} \sum_{i=1}^k (y_i - \hat{y}_i)^2}, \quad (5)$$

式中: y_i 是预测值; \hat{y}_i 是真实值; \bar{y} 是真实值的平均值; k 是样本个数。

3 分析与讨论

3.1 不同含水率 HMX 的太赫兹光谱

首先测量了粉末 HMX 压片和液态水的太赫兹光

谱,如图 5 所示。HMX 粉末的太赫兹光谱有效带宽为 0.3~2.0 THz,吸收系数随着频率的增加而增大,中心频率 1.78 THz 处存在一处吸收峰。HMX 折射率约为 1.67,折射率随频率的增加略微增大,在 1.78 THz 处存在吸收导致的非正常色散现象。液态水对太赫兹

吸收强烈,有效带宽为 0.3~1.2 THz。液态水在此频段吸收系数随频率增加逐渐增大,且显著高于 HMX 粉末,但无明显吸收峰。与 HMX 粉末不同,液态水折射率随频率增大呈指数下降。

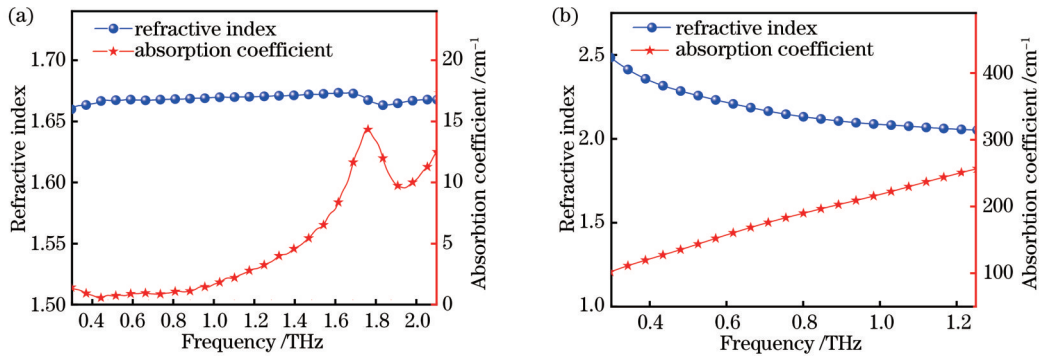


图 5 HMX 粉末和液态水的太赫兹折射率及吸收光谱。(a)HMX 粉末;(b)液态水

Fig. 5 Terahertz refractive indices and absorption spectra of HMX particles and liquid water. (a) HMX particles; (b) liquid water

以第一组脱水过程中 HMX 的太赫兹光谱为例,如图 6 所示(为了清晰,仅显示 30 个数据中的 15 个)。相比于压片制备方法,模具中 HMX 粉末质量较多,对太赫兹波吸收增强,同时模具内部颗粒不如压片紧密,对太赫兹波的散射作用较强,有效带宽为 0.3~1.4 THz。

由于液态水折射率和吸收系数远高于 HMX 粉末,脱水过程中 HMX 的太赫兹折射率和吸收系数随着含水率的降低逐渐减小。同时,含水 HMX 的太赫兹折射率随着频率的增加逐渐增大,这是由于研究中试样的含水率较低,折射率特性与 HMX 粉末一致。

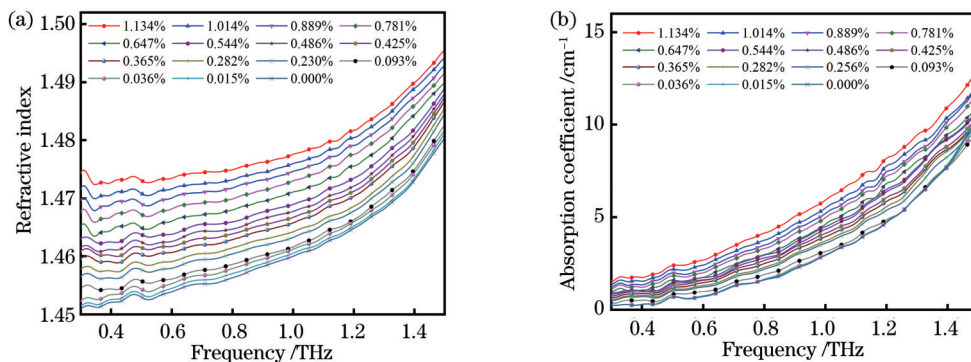


图 6 不同含水率 HMX 的太赫兹折射率光谱和吸收光谱。(a)折射率光谱;(b)吸收光谱

Fig. 6 Terahertz refractive index spectra and absorption spectra of HMX with various moisture contents. (a) Refractive index spectra; (b) absorption spectra

3.2 含水率与太赫兹光谱响应关系分析

目前,基于太赫兹光谱的物质含量分析主要采用多元回归方法结合吸收系数建立回归模型。由图 6 可知,含水率与太赫兹折射率和吸收系数均表现出显著相关性,本文首先采用 SVR 方法,结合前三组脱水 HMX 的太赫兹光谱建立了回归模型,结果如图 7(a) 所示。基于折射率建模的 R^2 为 0.689, RMSE 为 0.221%,基于吸收系数建模的 R^2 为 0.957, RMSE 为 0.072%。可以看出,基于折射率的回归模型准确度较差,从图 7(a)中也可以看出,三组光谱的折射率呈现分离状态,基于吸收系数的回归模型具有较好的准确度。为了验证上述模型的泛化性,采用第四组数据进

行外部验证,结果如图 7(b)所示。基于折射率的预测 R^2 为 0.597, RMSE 为 0.243%,基于吸收系数的预测 R^2 为 0.888, RMSE 为 1.120%。可以看出,两种模型外部验证结果精度较低,回归模型泛化性较差。

对于传统压片预处理方式,压片中孔隙率较低,太赫兹光谱的响应主要与组分含量相关。本文中含水试样未采用压片法,模具内部孔隙率较大。试样的太赫兹光谱响应复杂,是 HMX 粉末、水分和空气三相介质复合作用的结果。由于不同组间的 HMX 粉末质量和含水率均不同,这导致基于折射率或吸收系数建立的回归模型泛化性较差。因此,需要解决模型泛化性差的问题,提升外部验证精度。

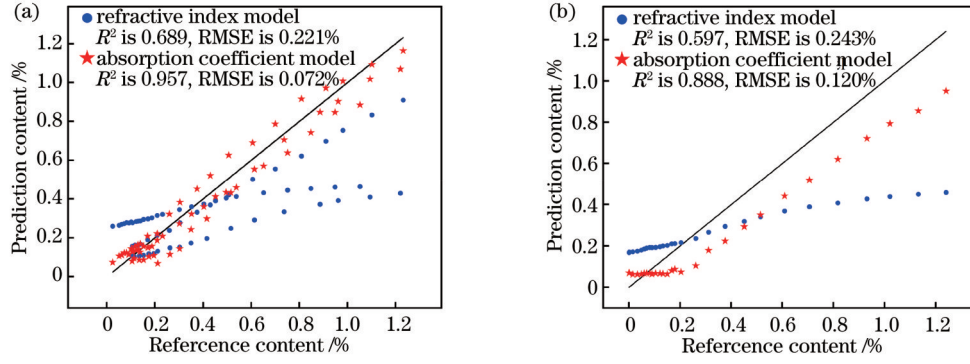


图 7 基于 SVR 的折射率和吸收系数建模结果。(a) 内部验证; (b) 外部验证

Fig. 7 Modeling results of refractive index and absorption coefficient based on support vector machine (SVR). (a) Internal validation; (b) external validation

3.3 融合质量和太赫兹光谱的含水率分析方法

为了提高模型泛化性,首先分析了被测样品含水率和太赫兹光谱的关系。罗力川等^[15]基于有效介质理论和朗伯比尔定律描述了物质含水率和太赫兹折射率 $n_i(\omega)$ 、吸收系数 $\alpha_i(\omega)$ 的关系如下:

$$n_i(\omega) = n_{\text{HMX}}(\omega) \times \varphi_{\text{HMX}} + n_{\text{H}_2\text{O}}(\omega) \times \varphi_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{air}} \times (1 - \varphi_{\text{HMX}} - \varphi_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (6)$$

$$\alpha_i(\omega) = \alpha_{\text{HMX}}(\omega) \times \varphi_{\text{HMX}} + \alpha_{\text{H}_2\text{O}}(\omega) \times \varphi_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (7)$$

式中, φ 表示模具中的 HMX 和液态水的体积分数。同时,体积分数 φ 、被测样品质量 m_i 、含水率 v_i 与模具体积 V_{cell} 也存在如下关系:

$$\varphi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_i \times v_i}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} V_{\text{cell}}}, \quad (8)$$

$$\varphi_{\text{HMX}} = \frac{m_i \times (1 - v_i)}{\rho_{\text{HMX}} V_{\text{cell}}}. \quad (9)$$

将式(8)和式(9)代入式(6)和式(7)可得

$$\frac{n_i(\omega) - 1}{m_i} = \left\{ \frac{[n_{\text{HMX}}(\omega) - 1](1 - v_i)}{\rho_{\text{HMX}} V_{\text{cell}}} + \frac{[n_{\text{H}_2\text{O}}(\omega) - 1]v_i}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} V_{\text{cell}}} \right\}, \quad (10)$$

$$\frac{\alpha_i(\omega)}{m_i} = \frac{\alpha_{\text{HMX}}(\omega)(1 - v_i)}{\rho_{\text{HMX}} V_{\text{cell}}} + \frac{v_i \alpha_{\text{H}_2\text{O}}(\omega)}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} V_{\text{cell}}}. \quad (11)$$

式(10)和式(11)分别描述了被测试样折射率 n_i 、吸收系数 α_i 是由质量 m_i 、含水率 v_i 共同作用的结果。

在上述分析的基础上,考虑融合质量 m_i 与太赫兹光谱的方法,提升模型的泛化性。本文采用了两种方法进行融合:第一种,直接融合。即将 m_i 作为一个特征值和太赫兹光谱直接建模;第二种,比例因子融合。根据式(10)和式(11),将折射率和吸收系数分别按照 $[n_i(\omega) - 1]/m_i$ 、 α_i/m_i 进行运算后和含水率进行建模。

融合后模型回归结果如图 8 所示,基于折射率的直接融合建模 R^2 为 0.695, RMSE 为 0.219%, 基于吸收系数的直接融合建模 R^2 为 0.974, RMSE 为 0.059%。可以看出,直接融合方法略微提升了两种模型的回归准确度。基于折射率的比例因子融合建模 R^2 为 0.980, RMSE 为 0.048%, 基于吸收系数的比例因子融合建模 R^2 为 0.965, RMSE 为 0.054%。结果表明,比例因子融合折射率方法引入了试样质量 m 与折射率的物理模型,建模精度得到最显著的提升。进一步,采用比例因子融合模型对第四组数据进行了外部验证,如图 9 所示。可以看出,比例因子融合方法不仅提高了建模准确度,更有效地提升了泛化性。

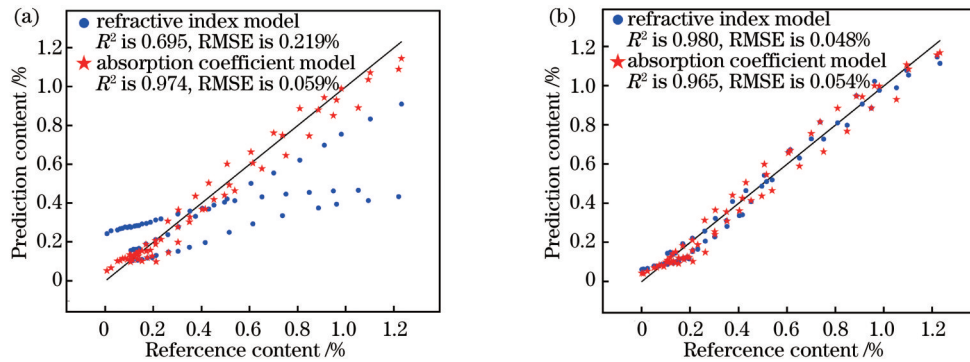


图 8 融合质量和折射率的 SVR 建模结果。(a) 质量直接融合; (b) 质量比例融合

Fig. 8 Modeling results of fusion of mass and refractive index based on SVR. (a) Direct mass fusion; (b) mass proportional fusion

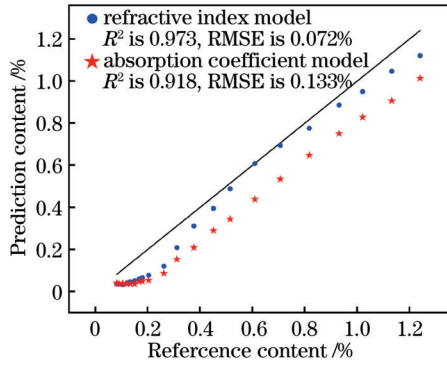


图9 比例融合的SVR外部验证结果

Fig. 9 External validation results of mass proportional fusion based on SVR

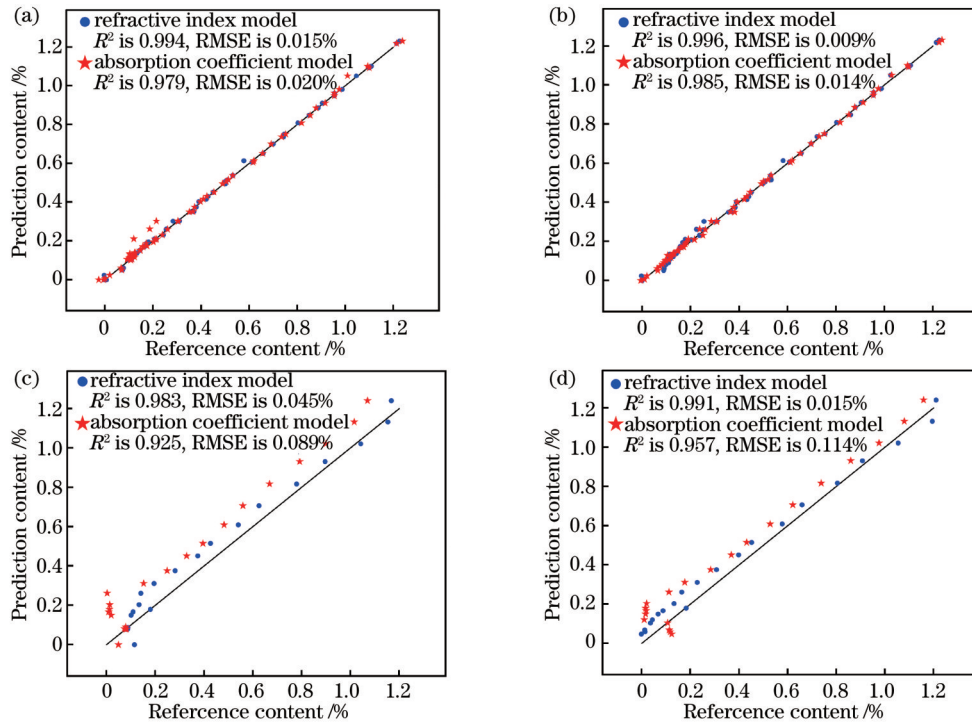


图10 两种优化算法的建模与预测结果。(a) GA建模结果;(b) PSO建模结果;(c) GA预测结果;(d) PSO预测结果

Fig. 10 Modeling and prediction results of two optimization algorithms. (a) GA modeling results; (b) PSO modeling results; (c) GA prediction result; (d) PSO prediction result

4 结 论

本文以HMX粉末为例,研究了基于太赫兹光谱的固体粉末含水率检测方法。研究采用PTFE材料设计了预处理模具,避免了粉末压片和光谱测量过程中试样水分流失导致的测量误差。结合烘箱脱水,获得了四组不同含水率HMX粉末的太赫兹折射率和吸收系数光谱,结果显示,由于液态水的光学系数远高于HMX粉末,含水试样的折射率和吸收系数均随着含水率的降低而逐渐减小。针对基于太赫兹光谱的含水率分析方法,首先采用SVR分别与折射率和吸收系数建立回归模型,外部验证表明,含水HMX粉末的太赫兹光谱响应是由HMX粉末、液态水和空气复合作用

在上述基础上,本文分别引入GA和PSO对正则化参数 C 和核函数 γ 进行寻优,建立了GA-SVR和PSO-SVR两种回归模型,结果如图10所示。图10(a)、10(b)表明,对于折射率和吸收系数模型,GA和PSO均能进一步提升建模准确度,其中基于比例因子融合折射率的PSO-SVR建模准确度最优。图10(c)、10(d)表明,GA-SVR和PSO-SVR均进一步提升了外部预测精度,基于比例因子融合折射率的PSO-SVR外部预测精度最高。GA通过种群的迭代进行寻优,容易造成先验信息丢失。PSO保存了每个粒子在空间位置的解并进行共享,优化过程信息完整。因此,PSO更好地提升了模型准确度和预测精度。

的结果,仅依据折射率或吸收系数的回归模型不具泛化性。在此基础上,提出了两种融合质量和折射率的建模方法,分别为直接融合和比例因子融合。结果显示,质量比例因子融合方法阐明了太赫兹波与含水试样相互作用的物理模型,显著提高了回归模型的准确性。进一步,引入了GA和PSO两种算法对SVR建模过程的正则化参数 C 和核函数 γ 寻优,结果显示,两种算法均进一步提高了回归模型的准确度和预测精度,其中PSO取得更优结果。采用PSO-SVR模型结合质量比例因子参数融合方法,建模 R^2 为0.996, RMSE为0.009%,外部验证 R^2 为0.991, RMSE为0.015%。本文研究成果可为基于太赫兹光谱的固体粉末含水率检测提供思路和方法。

参 考 文 献

- [1] Tian G, Wei Y D, Zhao J, et al. Application of pulsed spray and moisture content control strategies on quality consistency control in fluidized bed granulation: a comparative study[J]. Powder Technology, 2020, 363: 232-244.
- [2] 何昭宇, 秦永军, 张玉旗, 等. 含水率影响下全风化泥质灰岩工程地质特性及桩孔稳定性分析[J]. 钻探工程, 2023, 50(4): 84-93.
He Z Y, Qin Y J, Zhang Y Q, et al. Engineering geological characteristics of completely weathered argillaceous limestone under the influence of water content and analysis of pile hole stability[J]. Drilling Engineering, 2023, 50(4): 84-93.
- [3] Vera Zambrano M, Dutta B, Mercer D G, et al. Assessment of moisture content measurement methods of dried food products in small-scale operations in developing countries: a review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2019, 88: 484-496.
- [4] 卢雪晶, 葛宏义, 蒋玉英, 等. 太赫兹技术在农产品检测中的应用研究进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42(11): 3330-3335.
Lu X J, Ge H Y, Jiang Y Y, et al. Research progress on application of terahertz technology in agricultural products detection[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2022, 42(11): 3330-3335.
- [5] 张彤, 黄昊翀, 张自力, 等. 基于太赫兹时域光谱技术的塑料检测[J]. 中国激光, 2022, 49(13): 1311001.
Zhang T, Huang H C, Zhang Z L, et al. Plastic detection based on terahertz time domain spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(13): 1311001.
- [6] 袁婷婷, 吴靖文, 薄艳华, 等. 基于太赫兹超表面传感器的硝基咪唑类药物痕量检测[J]. 光学学报, 2023, 43(7): 0717001.
Yuan T T, Wu J W, Bo Y H, et al. Trace detection of nitrofurans based on terahertz supersurface sensor[J]. Acta Optica Sinica, 2023, 43(7): 0717001.
- [7] 王国阳, 孟庆昊, 邵思雨, 等. 低温液态水的太赫兹吸收特性研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42(9): 2709-2713.
Wang G Y, Meng Q H, Shao S Y, et al. Terahertz absorption characteristics of low temperature liquid water[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2022, 42(9): 2709-2713.
- [8] Oh G H, Kim H S, Park D W, et al. In-situ monitoring of moisture diffusion process for wood with terahertz time-domain spectroscopy[J]. Optics and Lasers in Engineering, 2020, 128: 106036.
- [9] Ren Y Q, Lei T, Sun D W. In-situ indirect measurements of real-time moisture contents during microwave vacuum drying of beef and carrot slices using terahertz time-domain spectroscopy [J]. Food Chemistry, 2023, 418: 135943.
- [10] Kim S I, Park D W, Kim H S, et al. In-situ non-contact monitoring algorithm for PET crystallinity and moisture content using Terahertz time-domain spectroscopy[J]. Polymer Testing, 2023, 124: 108085.
- [11] 郭以恒, 燕芳, 赵渺钰, 等. 基于太赫兹光谱的三聚氰胺定量分析[J]. 光学学报, 2023, 43(19): 1930001.
Guo Y H, Yan F, Zhao M Y, et al. Quantitative analysis of melamine based on terahertz spectroscopy[J]. Acta Optica Sinica, 2023, 43(19): 1930001.
- [12] 马卿效, 李春, 李天莹, 等. 基于太赫兹光谱和机器学习算法的二元及三元混合物定量分析[J]. 激光与光电子学进展, 2022, 59(19): 1930003.
Ma Q X, Li C, Li T Y, et al. Quantitative analysis of binary and ternary mixtures based on terahertz spectroscopy and machine learning algorithm[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2022, 59(19): 1930003.
- [13] Kashima M, Tsuchikawa S, Inagaki T. Simultaneous detection of density, moisture content and fiber direction of wood by THz time-domain spectroscopy[J]. Journal of Wood Science, 2020, 66(1): 1-8.
- [14] Wang H, Inagaki T, Hartley I D, et al. Determination of dielectric function of water in THz region in wood cell wall result in an accurate prediction of moisture content[J]. Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, 2019, 40(6): 673-687.
- [15] 罗力川, 邓璇, 刘泉澄, 等. 基于太赫兹光谱的高氯酸铵含水率预测模型[J]. 光学学报, 2021, 41(11): 1130001.
Luo L C, Deng H, Liu Q C, et al. Ammonium perchlorate water content prediction models based on terahertz time-domain spectroscopy[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(11): 1130001.

Moisture Content Measurement Method of Solid Powder Based on Terahertz Spectroscopy

Tian Shanshan¹, Li Xiaoxia², Duan Yongwei¹, Sun Jingxin², Liu Quancheng^{1*},
Zhang Zhengwen², Fu Chun², Deng Hu^{1,3**}

¹School of Information Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China;

²Physical and Chemical Testing Center, Gansu Yinguang Chemical Industry Group Co., Ltd., Baiyin 310027, Gansu, China;

³Tianfu Institute of Research and Innovation, Southwest University of Science and Technology, Chengdu 610299, Sichuan, China

Abstract

Objective Solid powder (flour, gunpowder, pharmaceuticals, etc.) is the most common raw material for industrial production. The proportion consistency of raw material components is one of the most important indicators to guarantee the production process and product qualification rate. Among them, the moisture content of solid powder is an important factor for the disproportionate component ratio. Before actual production, solid powder undergoes transportation and

storage, which inevitably exchanges moisture with the environment, resulting in unknown moisture content changes. Therefore, the rapid detection technology of the moisture content of solid powder is significant for controlling industrial production process and product quality. Currently, methods adopted for moisture content testing include weightlessness method, microwave, and near infrared spectroscopy techniques. The weightlessness method is time-consuming and does not meet the needs for rapid testing, while microwave technology requires frequent calibration and maintenance, and is not suitable for measuring flammable and explosive substances. Near-infrared (NIR) spectroscopy is a less penetrating technique reflecting only surface moisture content and is usually not applicable to measurements of low moisture content. Terahertz spectroscopy is a new detection technology developed in recent years, and the detection method based on it features non-destructiveness, rapidness, and efficiency. Water molecules are highly refractive and absorptive in the terahertz bands, making terahertz spectroscopy a technique with unique potential for water content measurement. HMX is a high-performance explosive that is employed as an energy material for missiles, solid propellants, and other strategic weapons. The rapid moisture content detection of HMX powder is vital for the quality control of related weapons.

Methods Firstly, it is necessary to design a pretreatment method for water-containing specimens suitable for terahertz spectroscopic measurements and to design specimen molds applicable for transmission terahertz time-domain spectroscopy systems. The time-domain spectra of samples with different moisture content gradients are measured by the system, and the refractive indices and absorption coefficients of the samples with different moisture concentrations are obtained by preprocessing the time-domain spectral data. Meanwhile, the computed terahertz refractive indices and absorption coefficients are smoothed by the Savitzky-Golay method to reduce prediction errors. Secondly, a water content analysis method based on support vector machine regression (SVR) is investigated. A modeling method incorporating specimen mass and terahertz refractive index is proposed to solve the problem of poor generalization of regression models based on refractive indices or absorption coefficients. The correlation coefficient R^2 of the prediction set and the root mean square error (RMSE) of the set are utilized as model evaluation indices. On this basis, the genetic algorithm (GA) and particle swarm algorithm (PSO) are leveraged to optimize the regularization parameter (C) and kernel function (γ) for SVR modeling, which further improves the model accuracy.

Results and Discussions As shown in Fig. 5, water content shows a significant correlation with both terahertz refractive index and absorption coefficient. Additionally, we build different regression models based on terahertz spectra combined with quality parameters and employ the R^2 and RMSE of the prediction set as the model evaluation coefficients. The regression modeling results based on terahertz spectroscopy are shown in Fig. 6(a), with a refractive index-based modeling R^2 of 0.689 and RMSE of 0.221%, and an absorption coefficient-based modeling R^2 of 0.957 and an RMSE of 0.072%. A fourth set of data is adopted for external validation and the results are shown in Fig. 6(b) to verify the generalization of the above model. The predicted R^2 based on refractive index is 0.597 with RMSE of 0.243%, and the predicted R^2 based on absorption coefficient is 0.888 with RMSE of 1.120%. The results show that the accuracy of the external validation results is low, which proves that the above regression model has poor generalization. On this basis, we propose two kinds of regression models for the fusion of mass and terahertz spectral data. The first one is that the mass is directly fused with the terahertz spectral data as feature data, and the second is that the mass is fused with the terahertz spectral data as a scaling factor for scaling. The regression results of the fused model are shown in Fig. 7, with R^2 of 0.695 and RMSE of 0.219% for the direct fusion modeling based on refractive index, and R^2 of 0.974 and RMSE of 0.059% for the direct fusion modeling based on absorption coefficient. Scale factor fusion modeling based on the refractive index has an R^2 of 0.980 and an RMSE of 0.048%, and that based on absorption coefficient has an R^2 of 0.975 and an RMSE of 0.054%. Additionally, the model is externally validated, and the results are shown in Fig. 8, which indicates that the mass proportional fusion method not only improves the modeling accuracy but also enhances the generalization more effectively. Finally, two optimization algorithms are proposed to optimize the parameters of the SVR regression model based on the fusion model, and the optimized results are shown in Fig. 9. In the figure, both the GA and PSO can further improve the modeling accuracy, with the optimal accuracy of PSO-SVR modeling based on the fused refractive index.

Conclusions Taking HMX as an example, we investigate a moisture content detection method for solid powder based on terahertz spectroscopy. Currently, terahertz spectroscopy measurements require careful consideration of pre-processing methods to avoid moisture exchange during both the sample preparation and measurement processes. Although different moisture levels can lead to variations in refractive indices and absorption coefficients, models based solely on these parameters tend to exhibit limited generalization. This limitation arises from the fact that variations in HMX volume fraction can also influence terahertz refractive indices and absorption coefficients. Therefore, we propose a modeling approach that integrates mass with refractive indices to enhance the model generalization. Finally, our findings provide valuable insights into moisture content detection in solid powder based on terahertz spectroscopy.

Key words terahertz spectroscopy; moisture content of solid powder; data fusion; quantitative analysis