

Zernike 矩在橡胶添加剂太赫兹光谱定量分析中的应用研究

殷贤华^{1,2}, 郭超^{1,2}, 李安³, 莫玮^{1*}

1. 桂林电子科技大学电子工程与自动化学院, 广西 桂林 541004
2. 广西自动检测技术与仪器重点实验室, 广西 桂林 541004
3. 国家橡胶及橡胶制品质量监督检验中心(广西), 广西 桂林 541004

摘要 近年来,“绿色轮胎”发展备受关注。在绿色轮胎制造过程中需要多种橡胶添加剂,而橡胶添加剂的含量与绿色轮胎能否达标密切相关,因此,对轮胎橡胶中相关橡胶添加剂的定量检测具有重要意义。太赫兹时域光谱(THz-TDS)技术已经成功应用于物质定量分析领域,但当定量分析对象为多组分混合物时,由于混合物光谱出现重叠和失真等原因,会导致定量分析结果不理想。针对此问题,将 Zernike 矩作为一种光谱预处理技术引入到橡胶添加剂多组分混合物的太赫兹光谱定量分析中,提出了基于 Zernike 矩结合支持向量回归(Zernike moment-support vector regression, ZM-SVR)的太赫兹光谱定量分析方法。首先,以影响绿色轮胎质量能否达标的三种橡胶添加剂氧化锌、白炭黑和 2-巯基苯并噻唑(MBT)为定量检测对象,将 3 种橡胶添加剂与丁腈橡胶构成多组分混合物实验样本,并通过太赫兹时域光谱系统测得样本的太赫兹光谱;然后,对太赫兹光谱进行分析与处理,得到其吸收系数、消光系数和折射率 3 种光学参数后,将 3 种光学参数构建为样本的太赫兹三维光谱,并利用 Zernike 矩提取太赫兹三维光谱灰度图的特征信息;最后,利用支持向量回归建立样本太赫兹三维光谱灰度图特征信息和目标成分含量之间的定量模型,从而对混合物样本中目标成分含量进行分析。利用该方法得到的定量模型预测集相关系数均大于等于 0.952 2,均方根误差均小于等于 2.267 2%。为进一步验证该方法的有效性,将定量分析结果与常规方法 PLS 和 SVR 的结果进行了对比。对比发现,相比常规方法得到的定量分析结果,Zernike 矩结合支持向量回归方法所得结果的准确性和稳定性均得到了明显提升。因此,Zernike 矩结合支持向量回归方法为橡胶添加剂多组分混合物的太赫兹光谱定量检测提供了新思路,在绿色轮胎及橡胶的质量检测领域具有广阔应用前景。

关键词 太赫兹时域光谱; 定量分析; Zernike 矩; 橡胶添加剂; 多组分混合物

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)09-2725-07

引言

《绿色轮胎技术规范》中将绿色轮胎定义为环保、节能、安全的轮胎产品,其生产过程应践行绿色制造理念,应用过程倡导绿色使用^[1]。丁腈橡胶(nitrile butadiene rubber, NBR)在汽车、航空和石油等行业中具有广泛应用。氧化锌(Zinc oxide, ZnO)是轮胎制造过程中不可或缺的添加剂,但其过量释放对人体、环境、尤其是对锌元素较为敏感的水生动植物会造成不良影响^[2],其含量的多少将影响“绿色轮胎”是否达标^[3]。白炭黑(Silica)是制造绿色轮胎的重要添加剂,其含量的多少对绿色轮胎的性能具有重要影响。2-巯基苯并

噻唑(MBT)是轮胎橡胶制造过程中最常用的橡胶硫化促进剂,对橡胶的质量起重要作用。因此,对白炭黑、氧化锌和 MBT 的定量分析具有重要的意义。常用的橡胶添加剂含量检测方法有热空气老化实验法、红外光谱法、高效液相色谱法^[4]等,这些方法具有一定局限性,比如处理步骤繁琐、具有破坏性等。太赫兹时域光谱(Terahertz time-domain spectroscopy, THz-TDS)技术是一种新型的光谱分析技术。太赫兹(THz)波是频率在 0.1~10 THz 之间的电磁辐射^[5],具有很强的穿透特性和“指纹”特性,使得太赫兹光谱技术可以很好地应用于物质的定量分析。

目前,太赫兹光谱技术已经在混合物的定量分析领域得到应用。有研究利用 THz-TDS 和化学计量学方法对多组分

收稿日期: 2019-04-15, 修订日期: 2019-06-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(61841502, 11574059), 广西自然科学基金项目(2018GXNSFAA281314)资助

作者简介: 殷贤华, 1974 年生, 桂林电子科技大学电子工程与自动化学院副教授 e-mail: yxh4417@guet.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: cpxu_ck@163.com

药物混合物进行了定量测定;Komatsu 等^[6]利用 THz-TDS 对三元乙丙橡胶中滑石粉与氢氧化镁的含量进行了检测;有研究针对 THz-TDS 系数作为建模参量难以解决微量物质定量分析的问题,将吸收线型理论应用于三聚氰胺浓度定量分析,为解决混合物中微量物质的含量分析提供了新思路;Lu 等^[7]提出了利用 THz-TDS 和 Tchebichef 矩对混合物进行定量分析的方法,对以谷物为基底的三元氨基酸进行了测定,得到了较为理想的结果。目前,常规的定量分析方法是利用化学计量学方法[例如,偏最小二乘回归(partial least squares regression, PLS)]对由太赫兹光谱得到的吸收系数或吸光度建立定量模型,但当混合物较为复杂,得到的光谱发生重叠和失真时,往往不能得到理想的分析结果^[7]。

为减小光谱重叠和失真对定量分析结果造成的不利影响,本文将吸收系数、消光系数和折射率构建为混合物样本的太赫兹三维光谱,利用 Zernike 矩具有特征提取能力强、分辨能力高、正交性和图像旋转不变性^[8]等优点,从三维光谱灰度图中提取混合物样本中目标成分的特征信息,并利用支持向量回归(support vector regression, SVR)建立定量模型,对丁腈橡胶、氧化锌、白炭黑和 MBT 的四组分混合物的目标成分含量进行分析。

1 实验部分

1.1 仪器及参数

实验系统由美国 Zomega 公司的 Z-3 太赫兹时域光谱系统和德国 TOPTICA Photonics AG 公司的波长为 780 nm,脉宽小于 100 fs,重复频率为 80 MHz 的超快飞秒光纤激光器组成,系统原理图如图 1 所示。系统频谱分辨率为 5 GHz,信噪比大于 70 dB。为了避免水份对太赫兹波的吸收^[9],使用除湿机对测量环境进行干燥,使测量环境湿度控制在 1% 以下。

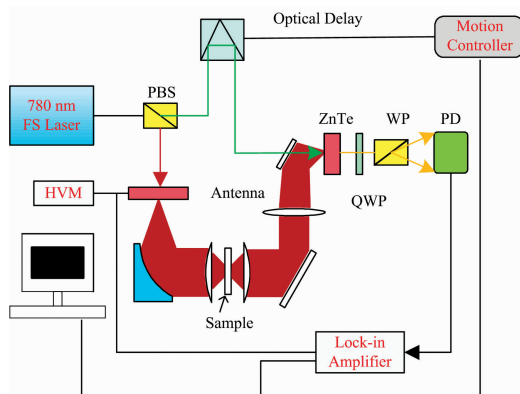


图 1 太赫兹时域光谱系统原理图

Fig. 1 Schematic diagram of THz-TDS system

1.2 样品制备

实验对象为由丁腈橡胶、氧化锌、白炭黑和 MBT 按照不同比例构成的四组分混合物。丁腈橡胶是纯度为 93.75% 的工业用丁腈橡胶粉末,白炭黑、氧化锌和 MBT 均为纯度大于 99.5% 的固体粉末。实验材料均由国家橡胶及橡胶制品

质量监督检验中心(广西)提供。实验样本的制备采用压片法。首先,按照预设比例将四种物质称量好,然后在研钵中充分研磨混合,最后用压片机和模具在 4 t 的压力下压片。每个样片厚度约 1.2 mm,半径约 6.5 mm,质量为 180 mg,每个样片中橡胶的含量均为 50%,另外 50%则由白炭黑、氧化锌和 MBT 按照 16 种比例混合而成,每种比例制作了 6 个样品,共计 96 个样本。另外还分别制作了四种单一物质的实验样本。为减少实验样本中水分对太赫兹波的吸收,在压片前和压片后分别将样片放于真空恒温干燥箱中干燥 1 h。混合物中各成分含量的比例如表 1 所示。

表 1 实验样本配制比例

Table 1 Percentage of each component in the sixteen samples

Number	NBR/%	ZnO/%	Silica/%	MBT/%
1	50	5	15	30
2	50	5	20	25
3	50	5	25	20
4	50	5	30	15
5	50	10	10	30
6	50	10	30	10
7	50	10	5	35
8	50	10	35	5
9	50	15	15	20
10	50	15	20	15
11	50	15	25	10
12	50	15	5	30
13	50	20	10	20
14	50	20	20	10
15	50	20	25	5
16	50	20	5	25

1.3 光学参数提取

用 THz-TDS 系统对不同实验样本分别进行测量,获得样本信号 $[E_s(\omega)]$;对空气进行测量,获得参考信号 $[E_r(\omega)]$ 。为减少测量误差,对每个样本测量 3 次后取平均值。所采用的数据处理和参数提取方法为 Dorney 和 Duvillaret 等提出的模型^[10]。在获得参考信号和样本信号后通过快速傅里叶变换得到频域信号,如式(1)

$$\frac{E_s(\omega)}{E_r(\omega)} = A(\omega) e^{i\varphi(\omega)} \quad (1)$$

其中, $A(\omega)$ 为振幅, $\varphi(\omega)$ 为相位差。样本的吸收系数 $n(\omega)$,消光系数 $\alpha(\omega)$ 和折射率 $k(\omega)$,计算公式如下

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

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

$$k(\omega) = \frac{c}{\omega d} \ln \frac{4n(\omega)}{A(\omega)[n(\omega) + 1]^2} \quad (4)$$

其中, ω 是角频率, d 是实验样品厚度, c 为真空中的光速。

1.4 模型评价方法

采用相关系数(r)和均方根误差(RMSE)作为模型评价指标,相关系数越大,均方根误差越小,说明模型性能越好。其公式如下

$$R = \sqrt{1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \times 100\% \quad (5)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (6)$$

其中, n 是样本数, y_i 表示第 i 个样本的参考值, \hat{y}_i 表示第 i 个样本的预测值。 \bar{y} 表示 n 个样本参考值的平均值。

2 结果与讨论

2.1 光谱分析

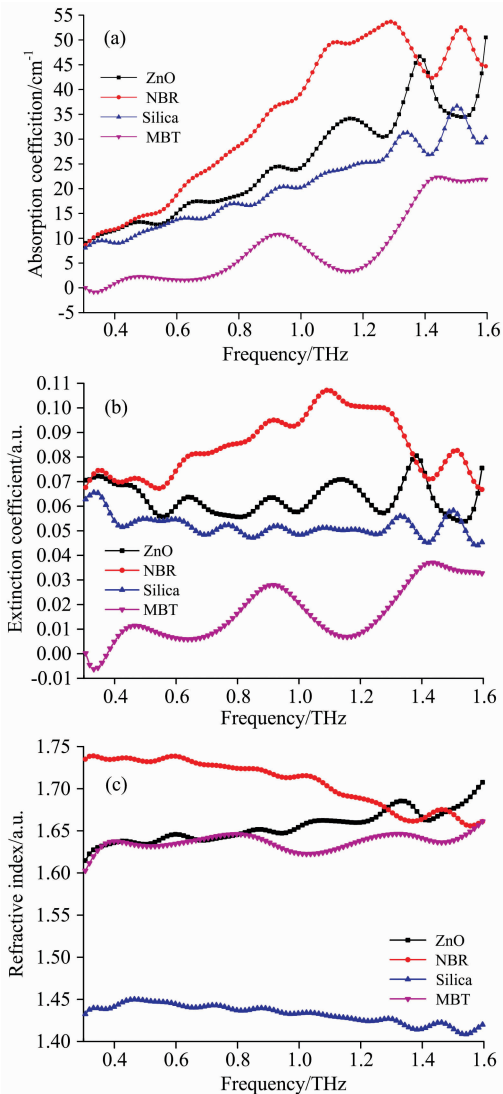


图 2 丁腈橡胶、氧化锌、白炭黑和 MBT 3 种单一物质的光学参数图谱

(a): 吸收系数; (b): 消光系数; (c): 折射率

Fig. 2 Optical parameters of nitrile-butadiene rubber, zinc oxide, silica and MBT

(a): Absorption coefficient; (b): Extinction coefficient; (c): Refractive index

通过计算, 得到的丁腈橡胶、氧化锌、白炭黑和 MBT 四种单一物质实验样本的吸收系数、消光系数和折射率如图 2 所示。

由于不同分子具有独特的振动模式, 特定分子在 THz 波段内具有其特有的吸收峰。由图 2(a)可知, 丁腈橡胶在 1.516 THz 处有明显吸收峰, 氧化锌在 1.383 THz 处有明显吸收峰, 白炭黑在 1.330 和 1.503 THz 处有较为明显的吸收峰。MBT 有两个较为明显的吸收峰, 分别在 0.91 和 1.42 THz 处, 但是其强度明显小于氧化锌、白炭黑和丁腈橡胶的吸收峰强度。丁腈橡胶和白炭黑在 1.50 THz 左右都有吸收峰, 氧化锌和白炭黑在 1.30 THz 左右都有吸收峰, 这就可能导致由氧化锌、白炭黑、MBT 和丁腈橡胶组成的四组分不同比例混合物的太赫兹光谱出现重叠。

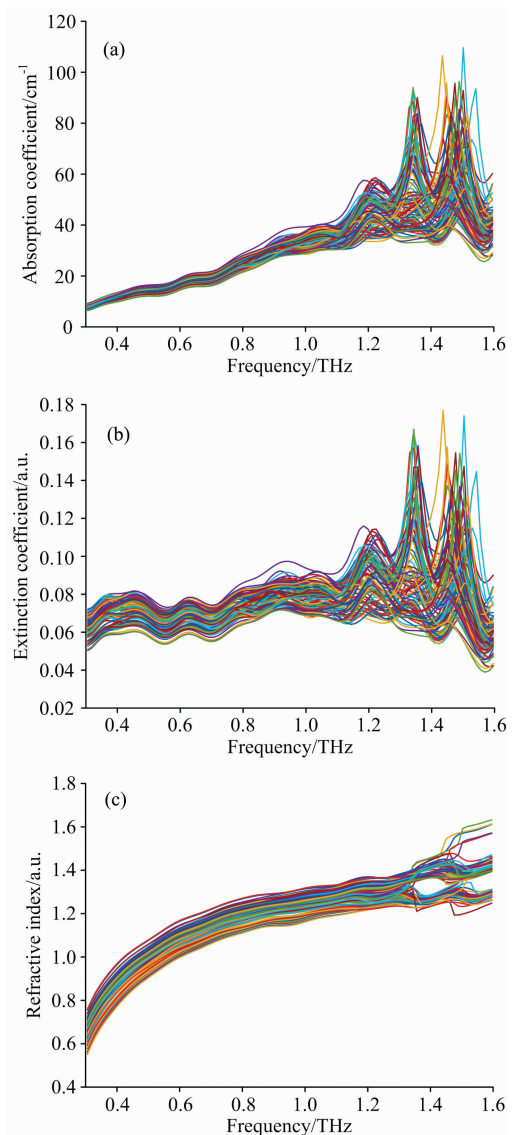


图 3 4 组分混合物的光学参数图谱

(a): 吸收系数; (b): 消光系数; (c): 折射率

Fig. 3 Optical parameters of four-component mixtures

(a): Absorption coefficient; (b): Extinction coefficient; (c): Refractive index

得到的 96 个四组分混合物样本的吸收系数、消光系数和折射率如图 3(a,b,c) 所示。

从图 3 中可以看出, 四组分混合物的 3 种光学参数均随着混合物中目标含量的变化而变化, 说明三种光学参数和混合物中目标成分的含量存在相互依赖关系, 初步说明了利用太赫兹光谱对混合物中目标成分含量分析的可行性。从图 3(a) 中同样可以看出, 四组分混合物在 1.2~1.6 THz 频段内出现了三个较为明显的吸收峰, 且不同混合物样本的光谱出现了重叠。

2.2 定量分析

从混合物的太赫兹光谱可以同时计算出吸收系数、消光系数和折射率三个参数。通常, 利用太赫兹光谱技术对物质进行定量分析时往往只是利用化学计量学方法对吸收系数或者由吸收系数得到的吸光度单一参数进行建模, 而消光系数和折射率这两个参数没有利用。这种方法对于单一的物质(例如, 以聚乙烯作为基底)进行分析时, 结果比较准确, 但当分析对象为复杂的混合物时, 由于存在光谱重叠和失真, 会导致分析结果不准确。从图 3 可以看出, 随着混合物中目标成分含量的变化, 消光系数和折射率也随之变化, 这说明除吸收系数外, 消光系数和折射率与混合物中目标成分含量也存在一定关系。因此, 为了能够更为准确地分析混合物中目标成分的含量, 充分利用得到的样本信息, 采用吸收系数、消光系数和折射率三个参数构建样本的太赫兹三维光谱, 引入 Zernike 矩对三维光谱的灰度图像进行特征提取, 将提取的特征信息作为建模参量建立 SVR 定量分析模型。

由于吸收系数、消光系数和折射率三个参数具有相同的数据格式, 可以将每个样本的三个参数排列为 3(参数数目) × 98(THz 频率点) 的二维矩阵, 该二维矩阵可以表示为样本的三维光谱, 同样可以表示为三维光谱的灰度图像^[7]。实验样本的太赫兹三维光谱如图 4 所示。

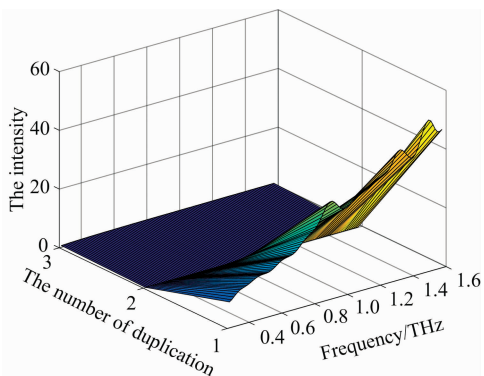


图 4 实验样本的太赫兹三维光谱(一个样本)

Fig. 4 THz three-dimensional spectra of experimental samples (a sample)

Zernike 矩是描述图像特征的一种方法, 具有计算简单、正交性和图像旋转不变性等特性^[8], 低阶的 Zernike 矩提取的是包括目标信息在内的全部图像轮廓信息, 而高阶 Zernike 矩包含噪音信号等高频次信息^[11]。近几年, Zernike 矩已经成功应用于化学定量分析中, 用于提取灰度图像的特征信

息, 其计算方法如下

$$Z_{n,m} = \frac{n+1}{\pi} \sum_x \sum_y f(x,y) V_{n,m}^*(\rho, \theta) \quad (x^2 + y^2 \leq 1) \quad (7)$$

$$V_{n,m}^*(\rho, \theta) = R_{n,m}(\rho) \exp(-jm\theta) \quad (j = \sqrt{-1}) \quad (8)$$

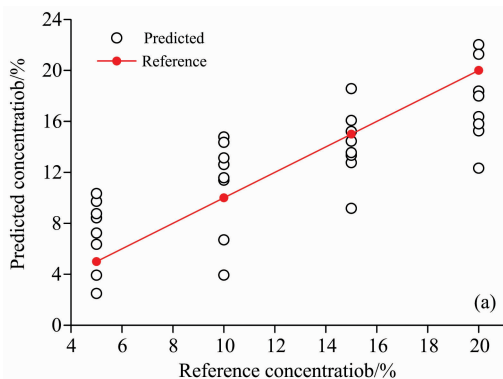
$$R_{n,m}(\rho) = \sum_{k=0}^{(n-|m|)/2} \frac{(-1)^k (n-k)!}{k! \left(\frac{n+|m|}{2} - k\right)! \left(\frac{n-|m|}{2} - k\right)!} \rho^{n-2k} \quad (9)$$

其中, n 为非负整数, m 为正整数或负整数, 且要满足 $n-|m|$ 为偶数并且 $|m| \leq n$; ρ 为原点到点 (x, y) 的向量长度, θ 为向量 ρ 与 x 坐标间逆时针方向夹角, $R_{n,m}(\rho)$ 为极坐标 (ρ, θ) 下 Zernike 径向多项式, $|Z_{n,m}|$ 即为 Zernike 矩^[12]。式(9)中的近似积分会引起计算误差, 并且该误差会随着阶数的增加而变大。因此, Zernike 矩阶数并非越大越好。当 Zernike 矩的最大阶数为 12 时, 是计算复杂度和图像描述能力之间的一个很好的折衷^[13]。本研究 Zernike 矩的最大阶数由定量分析模型的性能决定, 经过多次计算, 最终选择前 10 阶 Zernike 矩用于建立定量模型。

在建立定量分析模型之前, 将每种比例的 6 个混合物实验样本中随机选取 4 个, 共 64 个样本作为校正集, 剩余 32 个样本作为预测集, 校正集用来建立定量分析模型, 预测集用来验证模型的性能。

利用 Zernike 矩提取到实验样本太赫兹三维光谱的灰度图像特征值后, 将其作为独立变量, 实验样本中目标成分含量作为为因变量, 通过 SVR 建立特征值和样本中目标成分含量之间的定量分析模型, 用来描述两者之间的关系, 从而预测混合物实验样本中目标成分的含量。为进一步验证本方法的优越性, 使用常规的 PLS 和 SVR 方法对混合物中目标成分含量进行了定量分析。利用三种方法得到的预测集混合物实验样本中氧化锌、白炭黑和 MBT 含量的结果分别如图 5、图 6 和图 7 中(a,b,c) 所示。

在图 5、图 6 和图 7 中, 斜线表示零误差线, 数据点越接近零误差线, 结果越接近真实值。可以看出, 利用 ZM-SVR 方法建立的定量模型对预测集样本中氧化锌、白炭黑和 MBT 含量的分析结果比常规方法 PLS 和 SVR 的分析结果更接近零误差线, 且波动相对较小, 说明 ZM-SVR 方法得到的定量分析结果相比常规方法的结果更加准确和稳定。



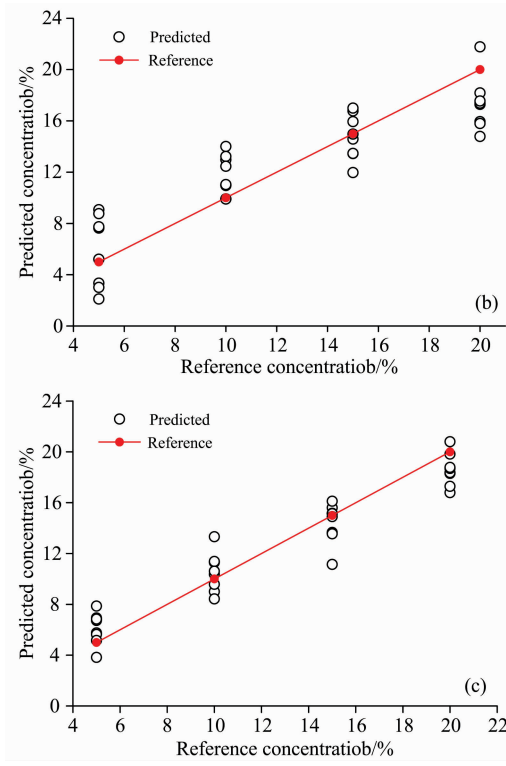


图 5 氧化锌预测集结果

(a): PLS; (b): SVR; (c): ZM-SVR

Fig. 5 Prediction set results of zinc oxide

(a): PLS; (b): SVR; (c): ZM-SVR

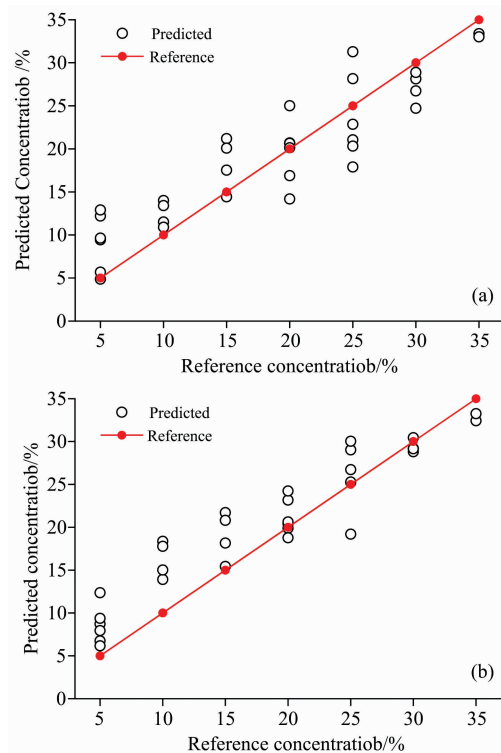


图 7 MBT 预测集结果

(a): PLS; (b): SVR; (c): ZM-SVR

Fig. 7 Prediction set results of zinc oxide

(a): PLS; (b): SVR; (c): ZM-SVR

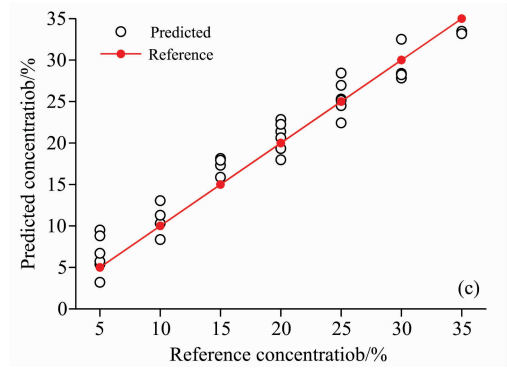
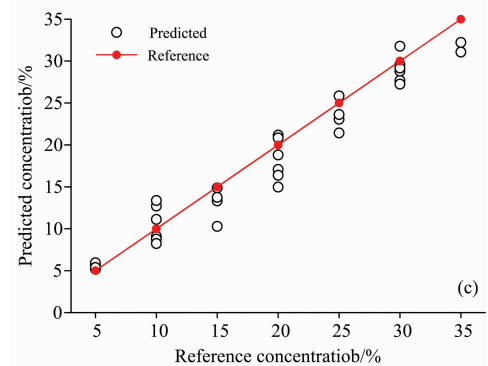
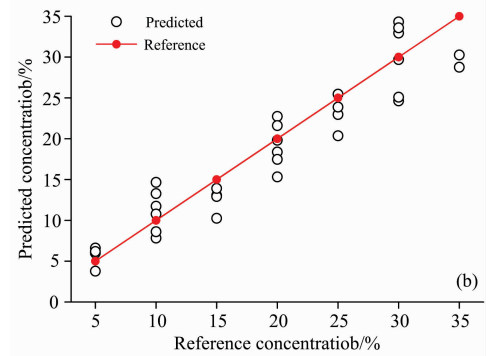
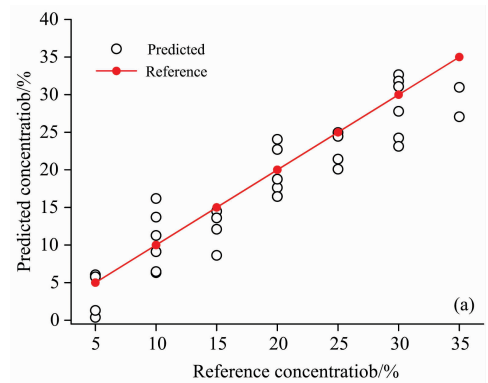


图 6 白炭黑预测集结果

(a): PLS; (b): SVR; (c): ZM-SVR

Fig. 6 Prediction set results of zinc oxide

(a): PLS; (b): SVR; (c): ZM-SVR



用三种方法所建立的混合物中氧化锌、白炭黑和 MBT 定量模型校正集的相关系数 R_c 和均方根误差 RMSEC 及预测集的相关系数 R_p 和均方根误差 RMSEP 如表 2 所示。

表 2 不同方法所建模型的评价指标
Table 2 Evaluation index of models modeled by different methods

对象	方法	校正集		预测集	
		R_c	RMSEC/%	R_p	RMSEP/%
氧化锌	PLS	0.879 0	2.665 5	0.778 1	3.511 4
	SVR	0.897 0	2.470 2	0.886 8	2.622 7
	ZM-SVR	0.992 4	0.689 2	0.952 2	1.708 5
白炭黑	PLS	0.947 1	2.988 1	0.901 5	4.027 2
	SVR	0.950 9	2.879 1	0.909 1	3.877 3
	ZM-SVR	0.995 8	0.849 9	0.973 5	2.127 9
MBT	PLS	0.953 0	2.794 4	0.920 9	3.559 5
	SVR	0.961 7	2.528 5	0.935 2	3.265 7
	ZM-SVR	0.989 9	1.305 3	0.969 3	2.267 2

从表 2 中可以看出, 在对橡胶添加剂四组分混合物中氧化锌的定量分析中, ZM-SVR 方法相比常规方法 PLS 和 SVR 将预测集相关系数从 0.778 1 提高到了 0.952 2, 将预测集均方根误差从 3.511 4% 降低到了 1.708 5%; 在对白炭黑的定量分析中, ZM-SVR 方法相比常规方法将预测集相关系数从 0.901 5 提高到了 0.973 5, 将预测集均方根误差从

4.027 2% 降低到了 2.127 9%; 在对 MBT 的定量分析中, ZM-SVR 方法相比常规方法将预测集相关系数从 0.920 9 提高到了 0.969 3, 将预测集均方根误差从 3.559 5% 降低到了 2.267 2%。实验结果表明, ZM-SVR 方法所建立的定量分析模型性能优于常规方法 PLS 和 SVR 方法所建定量分析模型性能。

综合以上分析可知, ZM-SVR 方法相比常规方法更适合橡胶添加剂多组分混合物的太赫兹光谱定量分析, 并且定量分析结果的准确性和稳定性相比常规方法均得到了提升。

3 结 论

利用太赫兹光谱技术对多组分混合物进行定量分析时, 光谱重叠和失真会造成分析结果不准确。针对此问题, 本论文提出基于 ZM-SVR 的太赫兹光谱定量分析方法, 将吸收系数、消光系数和折射率三个太赫兹光学参数构建为实验样本的三维光谱, 利用 Zernike 矩对三维光谱的灰度图像进行特征信息提取, 并通过 SVR 建立定量分析模型, 对混合物中氧化锌、白炭黑和 MBT 的含量进行了预测。实验结果表明, Zernike 矩可有效用于橡胶添加剂多组分混合物的太赫兹光谱定量分析中, 相比 PLS 和 SVR 方法, ZM-SVR 方法结果的准确性和稳定性均得到了提升。本研究为橡胶添加剂多组分混合物的太赫兹光谱定量分析提供了新方法, 为绿色轮胎的无损、快速检测提供了新的技术参考。

References

- [1] ZHAO Fei, HUANG Qi-wei, GAO Hong-na, et al(赵 菲, 黄琪伟, 高洪娜, 等), Chinese Science Bulletin(科学通报), 2016, 61(31): 3348.
- [2] CHEN Hui(陈 慧). China Rubber(中国橡胶), 2016, 32(10): 45.
- [3] CHEN Zhi-hong(陈志宏). Rubber Science and Technology(橡胶科技), 2013, 11(8): 5.
- [4] Rolere S, Liengprayoon S, Vaysse L, et al. Polymer Testing, 2015, 43: 83.
- [5] Zhang Huo, Li Zhi, Hu Fangrong, et al. Spectroscopy Letters, 2018, 51(4): 174.
- [6] Komatsu M, Izutsu T, Ohki Y, et al. Conference Proceedings of ISEIM, 2014, 2014: 338.
- [7] Lu Shaohua, Li Baoqiong, Zhai Honglin, et al. Food Chemistry, 2018, (246): 220.
- [8] Umur Konur. Biomedical Signal Processing and Control, 2018, (43): 18.
- [9] ZHANG Wen-tao, WANG Si-yuan, ZHAN Ping-ping, et al(张文涛, 王思远, 占平平, 等). Acta Optica Sinica(光学学报), 2018, (11): 3385.
- [10] Qin Binyi, Li Zhi, Luo Zhihui, et al. Optical Quantum Electronics, 2017, 49(7): 244.
- [11] Babkina L A, Garmai Y P, Lebedev D V, et al. Numerical Analysis & Applications, 2013, 6(2): 131.
- [12] Wang Xue, Li Baoqiong, Zhai Honglin, et al. Food Chemistry, 2016, 190: 1033.
- [13] WU Xi-jun, CUI Yao-yao, PAN Zhao, et al(吴希军, 崔耀耀, 潘 钊, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(8): 138.

Application of Zernike Moment in Terahertz Spectrum Quantitative Analysis of Rubber Additives

YIN Xian-hua^{1, 2}, GUO Chao^{1, 2}, LI An³, MO Wei^{1*}

1. School of Electronic Engineering and Automation, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China

2. Guangxi Key Laboratory of Automatic Detection Technology and Instrument, Guilin 541004, China

3. National Rubber and Rubber Products Quality Supervision and Inspection Center (Guangxi), Guilin 541004, China

Abstract In recent years, the development of “green tire” has attracted much attention. Many kinds of rubber additives are needed in the manufacturing process of green tires, and the content of rubber additives is closely related to whether green tires can meet the standards. Therefore, it is important to quantitatively detect the rubber additives in tire rubber. THz-TDS technology has been successfully applied in the field of quantitative analysis of substances. However, when the quantitative analysis object is a multi-component mixture, the results of quantitative analysis will not be satisfactory due to the overlap and distortion of the mixture spectrum. In order to solve this problem, Zernike moment is introduced as a spectral pretreatment technology into terahertz spectral quantitative analysis of multi-component mixtures of rubber additives. A quantitative analysis method of terahertz spectrum based on Zernike moment and support vector regression (ZM-SVR) is proposed. Firstly, three rubber additives, zinc oxide, silica and 2-Mercaptobenzothiazole (MBT), which affect the quality of green tires, were used as quantitative detection objects. Three rubber additives and nitrile-butadiene rubber were prepared as multi-mixture experimental samples, and the terahertz spectra of samples were measured by terahertz time-domain spectroscopy system. Then, terahertz spectroscopy was analyzed and processed. After obtaining the three optical parameters of absorption coefficient, extinction coefficient and refractive index, the three optical parameters were constructed into the THz three-dimensional spectrum of the sample, and the characteristic information of the THz three-dimensional spectral gray-scale image was extracted by Zernike moment. Finally, the quantitative model between the characteristic information of the THz three-dimensional spectral gray-scale image of the sample and the content of the target component was established by using support vector regression. The target component content in the mixture sample was analyzed. The correlation coefficients of the forecasting set of the quantitative model obtained by this method were greater than or equal to 0.952 2, and the root mean square error was less than or equal to 2.267 2%. To further verify the validity of this method, the results of quantitative analysis were compared with those of PLS and SVR. Compared with the quantitative analysis results obtained by conventional methods, the accuracy and stability of the results obtained by Zernike moment combined with support vector regression method have been significantly improved. Therefore, Zernike moment combined with support vector regression provides a new method for terahertz spectroscopy quantitative detection of multi-component mixture of rubber additives, and has broad application prospects in the field of quality detection of green tires and rubber.

Keywords Terahertz time-domain spectroscopy; Quantitative analysis; Zernike moment; Rubber additives; Multicomponent mixtures

(Received Apr. 15, 2019; accepted Jun. 30, 2019)

* Corresponding author