

文章编号: 1001-3806(2019)01-0083-05

## 2-巯基苯并噻唑的太赫兹时域光谱定量研究

殷贤华<sup>1</sup>, 姜 燕<sup>1</sup>, 吕斌川<sup>2</sup>, 陈德勇<sup>2</sup>, 陈 涛<sup>1</sup>

(1. 桂林电子科技大学 电子工程与自动化学院, 桂林 541004; 2. 国家橡胶及橡胶制品质量监督检验中心(广西), 桂林 541004)

**摘要:** 为了减少由于橡胶促进剂 2-巯基苯并噻唑(MBT)掺假而导致橡胶制品质量不过关的问题, 提出利用太赫兹时域光谱技术对 MBT 的有效含量进行定量研究。利用太赫兹透射测量得到 MBT 和聚乙烯混合物在 0.3THz ~ 1.4THz 的吸收特征谱, 提出了一种基于最小二乘支持向量回归(LS-SVR)的 MBT 定量检测模型, 将 LS-SVR 模型分别与偏最小二乘模型和支持向量机回归模型进行比较, 得到模型预测集均方根误差分别为 1.1330%, 2.5583% 和 2.3869%。结果表明, LS-SVR 的定量模型可取得更好的效果, 其精度更高, 稳定性更好。本研究为 MBT 定量检测提供了新的快速且有效的方法。

**关键词:** 光谱学; 定量分析; 太赫兹时域光谱; 2-巯基苯并噻唑; 最小二乘支持向量回归

**中图分类号:** O433.4 **文献标志码:** A **doi:**10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2019.01.017

## Quantitative analysis of 2-mercaptobenzothiazole based on terahertz time-domain spectroscopy

YIN Xianhua<sup>1</sup>, JIANG Yan<sup>1</sup>, LÜ Binchuan<sup>2</sup>, CHEN Deyong<sup>2</sup>, CHEN Tao<sup>1</sup>

(1. School of Electrical Engineering and Automation, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China; 2. National Rubber and Rubber Products Quality Supervision and Inspection Center(Guangxi), Guilin 541004, China)

**Abstract:** The serious adulteration of the rubber accelerator 2-mercaptobenzothiazole (MBT) will lead to the failure quality of rubber products. Aiming at this problem, a method which uses terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS) was proposed for quantifying the effective content of MBT. The absorption characteristic spectrum of the mixture of MBT and polyethylene in 0.3THz ~ 1.4THz was obtained by terahertz transmission measurement. A MBT quantitative detection model based on least squares-support vector regression (LS-SVR) was proposed. LS-SVR model was compared with partial least squares model and support vector regression model respectively. The results show that, the root mean square errors of the model prediction sets are 1.1330%, 2.5583% and 2.3869% respectively. The quantitative model of LS-SVR can achieve better results with higher accuracy and better stability. This study provides a new fast and effective method for quantitative detection of MBT.

**Key words:** spectroscopy; quantitative analysis; terahertz time-domain spectroscopy; 2-mercaptobenzothiazole; least squares-support vector regression

## 引 言

橡胶是国民经济的重要基础原材料之一。橡胶制品大多要经过硫化加工制得, 而橡胶促进剂是橡胶硫化加工中的重要材料, 对橡胶的性能有重要影响。其中, 2-巯基苯并噻唑(2-mercaptobenzothiazole, MBT; 分子式为  $C_7H_5NS_2$ ) 是橡胶工业的一种重要硫化促进剂, 对改善橡胶的增塑性、硫化特性、焦烧特性<sup>[1]</sup>具有不可替代的作用。但是一些不法商家在橡胶添加剂中掺假, 更甚者直接用外观相似的物质代替正品, 导致近年来轮胎龟裂、橡胶制品喷霜问题的不断出现。通常

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11574059); 广西自然科学基金资助项目(2015GXNSFBA139252); 桂林电子科技大学研究生教育创新计划资助项目(2016YJXC27); 桂林电子科技大学广西自动检测技术与仪器重点实验室基金资助项目(YQ14113); 桂林电子科技大学研究生科研创新基金资助项目(YJXCS201560)

作者简介: 殷贤华(1974-), 男, 副教授, 主要研究领域为太赫兹检测技术。

E-mail: yxh@guet.edu.cn

收稿日期: 2018-03-05; 收到修改稿日期: 2018-04-07

MBT 主要采用高效液相色谱法和气相色谱法<sup>[2-3]</sup>等化学方法测定。但这些方法对设备和外界环境要求高,步骤多并且花费时间较长,结果不稳定<sup>[4]</sup>。因此,探索新的、快速准确的无损检测橡胶添加剂的方法是非常必要的。

太赫兹时域光谱(terahertz time-domain spectroscopy, THz-TDS)技术作为一种新型的光谱分析技术,有其独有的特征。其波段处于微波和红外之间,相对于 X 射线,太赫兹(terahertz, THz)光子能量仅为 X 射线的  $1/10^7$ ,可以忽略不计,因此 THz 适用于物质的无损检测<sup>[5-6]</sup>。此外,THz 波具有很强的穿透能力,且很多物质在该波段对应着特有的指纹特性。基于以上特性,THz 技术已经在医学、食品、安全、质量控制<sup>[7-11]</sup>等领域被应用于物质的定性和定量检测和分析。

目前,THz 光谱技术在橡胶及其添加剂领域的研究也有相关报道,HIRAKWA 等人利用 THz 时域光谱技术对橡胶化合物进行研究,发现 THz 波主要是被橡胶的补强填充剂炭黑所吸收,且能清楚地观察到炭黑的分布情况<sup>[12]</sup>。IZUSTSU 等人利用 THz 光谱测得了三元乙丙橡胶中添加的滑石粉和氢氧化镁的吸收光谱,进而判断滑石粉的含量<sup>[13]</sup>。XU 通过 THz 折射率谱区分 3 种常用橡胶<sup>[14]</sup>。

本文中拟利用 THz-TDS 技术对橡胶促进剂 MBT 和聚乙烯所组成的混合物进行研究,获得其吸收光谱,然后建立定量分析模型,预测混合物中 MBT 的含量,旨在为橡胶添加剂的定量检测提供新的途径。

## 1 实验

### 1.1 实验装置

实验中使用的 THz-TDS 装置由 Z-3 太赫兹时域光谱系统(美国 Zomega)和超快飞秒光纤激光器(德国 TOPTICA Photonics AG)组成,实验装置原理图如图 1 所示。图中,  $A_1 \sim A_3$  是准直器。飞秒激光器的中心波长为 780nm,脉冲宽度 100fs,重复频率为 80MHz,输出平均功率为 140mW。飞秒激光器产生脉冲后经过半波片(half-wave-plate, HWP)后被分束镜(beam splitter, BS)分成两束光——抽运光和探测光。抽运光经过由斩波器和两个反射镜  $M_1, M_2$  组成的延时装置后照射在发射晶体砷化镓(GaAs)上,砷化镓光天线在光整流效应下激发出 THz 脉冲。THz 脉冲经过一对抛物面镜(parabolic mirror, PM)后照射在样品上,穿透样品后带着样品信息经过  $PM_3$  和  $PM_4$  后被聚集到探测晶体碲化锌(ZnTe)。探测光经过一系列反射镜

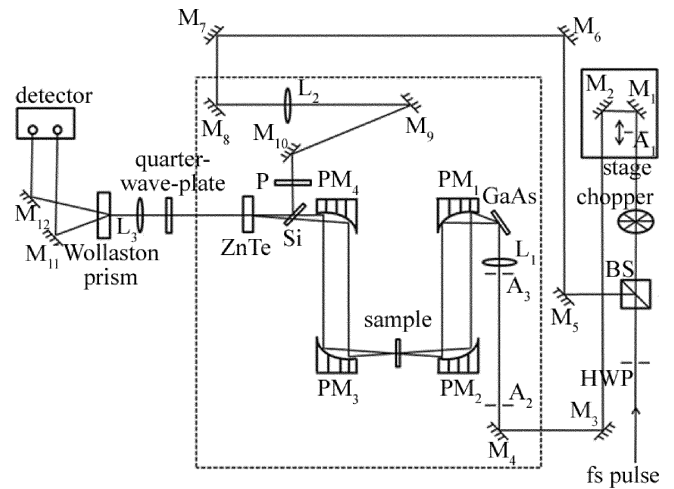


Fig. 1 Schematic of terahertz time-domain spectroscopy system

M5-M10 后照射在探测晶体上与带有样品信息的 THz 波汇聚。探测晶体在 THz 电场作用下产生光电效应使探测光偏振态发生改变。最后经过差分探测器检测和锁相放大器放大后获得样品的 THz 信号。由于 THz 波容易被空气中的水分所吸收,因此将 THz 光路部分用一个封闭的黑色箱体罩住,实验过程中不断向箱体内充入干燥的空气使其湿度低于 2% 并保持室温,实验数据的采集时间约为 1min。

### 1.2 样品制备

实验中所用样品 MBT 和聚乙烯(polyethylene, PE),均为固体粉末。MBT 是无毒味微苦的淡黄色粉末,购买于中国舜尚化工控股公司,纯度为 97%。实验用聚乙烯代替 MBT 的掺假杂质,购买于 SIGMA 公司。实验前把样品放在 YB-1A 型真空恒温干燥箱中,在 50℃ 下干燥 1h ~ 2h,以减小水分对 THz 波的影响。实验中采用压片法制作样品,首先用电子天平分别称取 MBT 和聚乙烯粉末,然后将两者粉末倒入玛瑙研钵中不断研磨直到混合均匀,最后将混合后的粉末置入专用模具中,放在压片机下压成薄片。制作成功的样片为表面光滑、厚度均匀的圆形薄片。实验中分别制备 MBT 纯净物样品和不同质量分数的 MBT 和聚乙烯

Table 1 Sample parameters of MBT and PE mixture

number	MBT/mg	PE/mg	mass fraction
1	15	135	0.1
2	45	105	0.3
3	75	75	0.5
4	105	45	0.7
5	120	30	0.8
6	135	15	0.9
7	150	0	1.0

混合物样品,其中 MBT 的质量分数分别为 0.1,0.3,0.5,0.7,0.8 和 0.9,每种含量的样品制作 3 个样品为一组,一共 7 组 21 个样品。样片具体参量如表 1 所示,第 7 组是纯的 MBT 样品。

## 2 理论介绍

支持向量回归 (support vector regression, SVR) 以统计学为理论基础,即使用于学习的数据量较小,仍然能够建立较为准确的预测模型<sup>[15]</sup>。SUYKENS 等人在 SVR 的基础上引进了最小二乘法 (least squares, LS),提出了最小二乘支持向量回归 (least squares-support vector regression, LS-SVR)<sup>[16]</sup>,它的优化指标采用平方项,并把支持向量机的不等式约束变为等式约束,也就是说,把二次规划问题转变为求解一个线性方程组。降低了求解的难度,提高了求解效率<sup>[17]</sup>。

假设学习样本  $(\mathbf{x}_i, y_i)$ ,其中  $\mathbf{x}_i$  是第  $i$  个样本输入,  $y_i$  第  $i$  个样本的期望输出,  $i = 1, 2, \dots, n$ ,则线性回归函数为:

$$y(\mathbf{X}) = \mathbf{w}^T \mathbf{X} + b \quad (1)$$

式中,  $\mathbf{w}$  为 LS-SVR 的权值向量,  $b$  为偏置量。根据结构风险最小 (structural risk minimization, SRM) 准则,优化问题转换为:

$$\min \left( \frac{1}{2} \|\mathbf{w}\|^2 + \frac{c}{2} \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 \right) \quad (2)$$

约束方程为  $y_i = \mathbf{w}^T \mathbf{X}_i + b + \varepsilon_i$ ,其中  $c$  为惩罚因子,  $\varepsilon_i$  为松弛因子,  $i = 1, 2, \dots, n$ 。利用拉格朗日函数对上述问题进行求解,得到 LS-SVR 的回归函数模型为:

$$f(x) = \sum_{i=1}^n \alpha_i K(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) + b \quad (3)$$

式中,  $\alpha_i$  为拉格朗日乘子,  $K(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j)$  为核函数,  $\mathbf{x}_j$  是第  $j$  个样本的期望输入,  $j = 1, 2, \dots, n$ 。为了简化求解过程,本文中选择了径向基函数 (radial basis function, RBF) 为核函数,表达式为:

$$K(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) = \exp \left( - \frac{\|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j\|^2}{2\sigma^2} \right) \quad (4)$$

式中,  $\sigma$  为核函数的宽度参量。

## 3 实验结果分析

### 3.1 光学参量提取

用 THz-TDS 装置对 MBT 和聚乙烯两者混合物样品进行测量,每个样品扫描 6 次,每 3 组数据取其平均值以降低随机误差的影响,整理后分别得到空气和混合物的时域光谱信号。时域光谱信号可通过快速傅里

叶变换转变为相对应的频域信号,即  $E_{\text{ref}}(\omega)$  和  $E_{\text{sam}}(\omega)$ 。为了避免样品的厚度对光谱分析产生影响,采用相对量、无纲量的吸光度来处理实验数据。吸光度表示光波被材料吸收的程度,计算公式为<sup>[18]</sup>:

$$A = - \lg \left[ \frac{E_{\text{sam}}(\omega)^2}{E_{\text{ref}}(\omega)^2} \right] \quad (5)$$

式中,  $A$  表示材料的吸光度,  $\omega$  表示太赫兹波振动的角频率。

### 3.2 光谱分析

本文中使用了太赫兹透射系统对 MBT 纯净物以及不同质量分数的 MBT 和聚乙烯混合物样品进行检测,由于实验仪器光谱两端信噪比较低,选取包含吸收峰的 0.3 THz ~ 1.4 THz 波段进行分析。将检测的数据进行处理后得到 THz 吸收光谱,如图 2 所示。图 2a 为 MBT 纯净物样品的吸光度谱,从图中可以看出,纯的 MBT 在 0.88 THz 处有明显的吸收峰。吸光度谱在 0.4 THz 左右出现小波浪的震荡,可能是太赫兹光谱反射作用而产生<sup>[19]</sup>,另外,1.3 THz 附近的震荡则是由于系统信噪比降低所致。

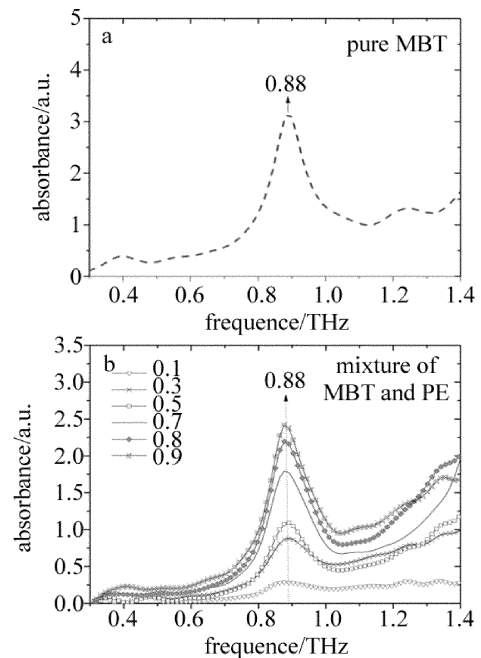


Fig. 2 Absorbance spectra in 0.3 THz ~ 1.4 THz

图 2b 中给出的是混合物中 MBT 的质量分数, MBT 和聚乙烯的质量分数总和为 1,因此聚乙烯的质量分数没有在图中标出。箭头所指方向是混合物中 MBT 质量分数增加的方向。从图中可以看出,混合物的吸收峰跟纯样品的吸收峰位置吻合,均在 0.88 THz 处,这说明系统的稳定性较好。且随着混合物中 MBT 质量分数的增加,其吸光度也呈现递增的变化趋势,在

吸收峰 0.88THz 处尤其明显,初步说明可以利用 THz 光谱来预测混合物中 MBT 的含量。另外,因为样品的散射现象,混合物的吸收光谱在高频处都而呈现一定的上升趋势。

### 3.3 定量分析

为了更好地对混合物中的 MBT 进行定量分析,本文中分别使用支持向量回归、偏最小二乘 (partial least squares, PLS) 和最小二乘支持向量回归法来建立 MBT 的定量分析模型。将不同质量分数的 MBT 与聚乙烯的混合物样品分为 6 组,共 18 个样品,每个样品测 6 次,每 3 次取平均值,得到每组样片 6 组数据,一共 36 组数据。从每组样片的 6 组数据中随机选取 3 组作为校正集用于模型的建立,剩余的 3 组作为预测集用于模型的检验。模型分别以相关系数  $R$  和均方根误差 (root mean square error, RMSE) 作为模型性能的评价指标,相关系数  $R$  衡量了样本的校正集与预测集的相关程度,均方根误差 RMSE 评价测试数据建立模型的好坏和所建模型的预测能力。相关系数越高,预测均方根误差越低,模型的精度越高,模型也就越稳定<sup>[20]</sup>。

由于 MBT 在 0.88THz 处有吸收峰,且吸光度值随 MBT 含量增加而增大,因此将 0.88THz 处的吸收峰值与 MBT 含量进行线性拟合,线性拟合结果如图 3 所示。拟合直线的截距对应着聚乙烯在 0.88THz 处的吸光度,截距为 0.0003,说明聚乙烯几乎不吸收 THz 波,在太赫兹谱上几乎透明。两者相关系数为 0.986,相关度较高,因此选择在 0.88THz 处建立定量分析模型。经多次实验发现,选用 0.7THz ~ 1.1THz 范围的吸光度数据建立模型能得到最好的预测效果。

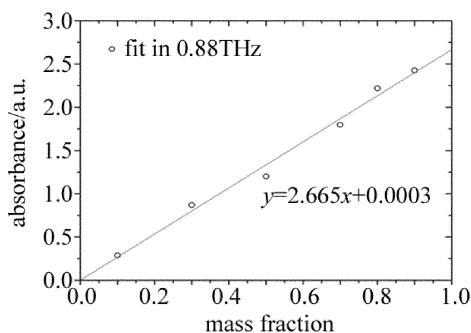


Fig. 3 Linear fitting at absorption peaks in 0.88THz

图 4 分别为使用 PLS,SVR 和 LS-SVR 3 种方法得到的 MBT 和聚乙烯混合物的预测集回归拟合曲线。其中实线为零误差线,预测值越接近零误差线表明预测越准确。图中对比可以看出,LS-SVR 的回归数据点较 SVR 和 PLS 的更接近零误差线,说明 LS-SVR 回归

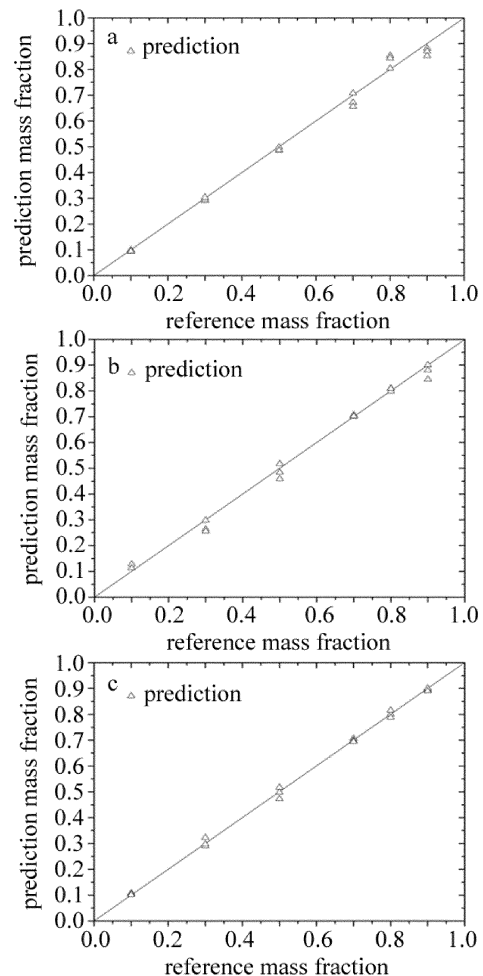


Fig. 4 Comparison of mass fraction between the predicted and the reference  
a—PLS b—SVR c—LS-SVR

方法的预测精度较高,稳定性好。而 PLS 回归数据点偏离零误差线较另两种方法多,可以看出 PLS 的回归效果在三者中较差。

定量预测结果中的相关系数及均方根误差的对比结果详见表 2。3 种定量模型预测的 MBT 含量的相关系数  $R$  均高于 0.99,说明样本的校正集与预测集的相关性较高。其中,SVR 的校正集和预测集的均方根误差分别为 1.0522% 和 2.3869%,PLS 的校正集和预测集的均方根误差分别为 0.4496% 和 2.5583%,SVR 的预测效果比 PLS 好,但是 PLS 的校正效果较好。三者中效果最优的是 LS-SVR 模型,校正集和验证集的相关系数达到 0.9998 和 0.9992,均方根误差分别为 0.2490% 和 1.1330%,均方根误差是 3 种模型中最小的。从表 2 中的数据可见,无论是相关系数还是均方根误差,LS-SVR 都是最优的,说明 PLS,SVR 和 LS-SVR 这 3 种方法都可以用来对橡胶添加剂 MBT 进行定量检测,而 LS-SVR 的回归模型效果最好。

Table 2 Results of regression analysis

method	calibration		prediction	
	R	RMSE/%	R	RMSE/%
PLS	0.9993	0.4496	0.9959	2.5583
SVR	0.9987	1.0522	0.9964	2.3869
LS-SVR	0.9998	0.2490	0.9992	1.1330

## 4 结 论

利用太赫兹时域光谱技术对橡胶添加剂 MBT 与聚乙烯的混合物进行光谱研究,得到了 0.3THz ~ 1.4THz 范围内的吸收光谱,且 MBT 在 0.88THz 处存在明显吸收峰,表明 MBT 在 THz 光谱上有指纹特征。根据 MBT 的吸收峰位置,分别用 PLS,SVR 和 LS-SVR 3 种方法对 MBT 和聚乙烯混合物建立定量分析模型,对混合物中的 MBT 含量进行预测,得到 3 种模型的预测集相关系数分别为 0.9959,0.9964,和 0.9992。均方根误差分别为 2.5583%,2.3869% 和 1.1330%。结果表明,LS-SVR 回归模型精度更高,稳定性更好。研究结果验证了 THz-TDS 技术在橡胶添加剂定量分析方面的可行性和优越性,为橡胶添加剂质量检测提供了一种新的有效方法。

### 参 考 文 献

- [1] LI Sh J, SUN Q, FAN Sh Y. Instrumental analysis technology of rubber additives[J]. Rubber Science and Technology, 2013(11): 44-46 (in Chinese).
- [2] LI H B. Application of pyrolysis gas chromatography in rubber fertilizer quality management[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2016, 42(6): 60-61 (in Chinese).
- [3] LI Y, SUN X Y, LI Ch F, *et al.* Determination of 2-mercaptoimidazole in rubber products containing chlorine by gas chromatography [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2011, 30(10): 27-30 (in Chinese).
- [4] YIN M. Research on the authentication and adulteration detection of the edible oil by broadband terahertz spectroscopy and chemometrics [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2017: 5-6 (in Chinese).
- [5] ZHAO B Q, WEI X L, YANG Zh G, *et al.* Terahertz nondestructive inspection of heat shield[J]. Laser Technology, 2015, 39(2): 185-189 (in Chinese).
- [6] ZHOU Y, WANG T Y, LI W J, *et al.* Design of visualization systems for terahertz non destructive testing[J]. Laser Technology, 2017, 41(3): 351-355 (in Chinese).
- [7] QIN B Y, LI Zh, LUO Zh H, *et al.* Terahertz time-domain spectroscopy combined with PCA-CFSFDP applied for pesticide detection[J]. Optical and Quantum Electronics, 2017, 49(7): 244-256.
- [8] ZHAO G Zh, SHEN Y Ch, LIU Y. Application of terahertz technology in military and security field [J]. Journal of Electronic Measurement and Instrumentation, 2015, 29(8): 1097-1101 (in Chinese).
- [9] ZHANG W T, WANG S Y, ZHAN P P, *et al.* Method of identifying red wood based on terahertz time-domain spectroscopy[J]. Acta Optica Sinica, 2017, 37(2): 0230006 (in Chinese).
- [10] HUA Y F, ZHANG H J, ZHOU H L. Quantitative determination of cyfluthrin in n-hexane by terahertz time-domain spectroscopy with chemometrics methods[J]. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 2010, 59(5): 1414-1423.
- [11] CHEN T, LI Zh, MO W, *et al.* Simultaneous quantitative determination of multicomponents in tablets based on terahertz time-domain spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(5): 1220-1225 (in Chinese).
- [12] HIRAKWA Y, OHNO Y, GONDOH T, *et al.* Nondestructive evaluation of rubber compounds by terahertz time-domain spectroscopy [J]. Journal of Infrared, Millimeter and Terahertz Waves, 2011, 32(12): 1457-1463.
- [13] IZUTSU T, KOMATSU M, OHKI Y, *et al.* Estimation of talc contents in ethylene-propylene-diene copolymer by terahertz absorption spectroscopy [J]. IEEE Transactions on Fundamentals and Materials, 2016, 136(2): 81-85.
- [14] XU F. Research on terahertz spectrum used to detect different rubber materials[J]. Modern Electronics Technique, 2016, 39(8): 135-137 (in Chinese).
- [15] YANG L, GAO M T. Experimental study about measurement of optical parameters of biological tissue based on least square support vector machine [J]. Laser Technology, 2015, 39(3): 300-303 (in Chinese).
- [16] LI Y J, TANG X J, LIU J H. Application of least square support vector machine based on particle swarm optimization in quantitative analysis of gas mixture [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(3): 774-778 (in Chinese).
- [17] ZHANG Y Q, DONG W, ZHANG B, *et al.* Research on detection method of adulterated olive oil by raman spectroscopy and least squares support vector machine[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(6): 1554-1558 (in Chinese).
- [18] CHEN T. Qualitative and quantitative detection of materials based on terahertz time-domain spectroscopy[D]. Xi'an: Xidian University, 2013: 24-27 (in Chinese).
- [19] HUA Y F. Qualitative and quantitative detection of pesticides by terahertz time-domain spectroscopy[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010: 69-75 (in Chinese).
- [20] LI B, LONG Y, LIU H Sh, *et al.* The determination of glucose based on terahertz spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(7): 2165-2170 (in Chinese).