

文章编号: 2095-4980(2017)05-0728-05

奶粉中山梨酸钾的太赫兹光谱检测

肖春阳, 李鹏鹏*, 葛宏义

(河南工业大学 信息科学与工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 采用太赫兹时域光谱(THz-TDS)技术测量了奶粉、山梨酸钾及其混合物在 0.2~2.0 THz 波段的光谱特性, 得到了样品在室温氮气环境下的吸收谱和折射率谱。结果表明山梨酸钾在 0.98 THz 处存在明显的特征吸收峰。采用简单一元线性回归模型(SLR)对奶粉中山梨酸钾的含量进行了定量分析, 结果表明吸收系数随着混合物中山梨酸钾含量的增大而增大。该研究对于食品质量安全检测具有重要意义。

关键词: 山梨酸钾; 太赫兹波; 太赫兹数据处理

中图分类号: TN29

文献标志码: A

doi: 10.11805/TKYDA201705.0728

Terahertz spectral detection of potassium sorbate in milk powder

XIAO Chunyang, LI Pengpeng*, GE Hongyi

(College of Information Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan 450001, China)

Abstract: Terahertz Time-Domain Spectroscopy(THz-TDS) combined with Simple Linear Regression (SLR) is utilized for the detection of potassium sorbate in milk powder. The THz spectra of potassium sorbate in milk powder are measured in time domain; and the absorption and index spectra are obtained in the frequency domain of 0.2–2.0 THz. The results show that potassium sorbate exhibits an obvious characteristic absorption peak at 0.98 THz. The SLR model is applied to identify the content of potassium sorbate in milk powder. The results indicate that the THz spectroscopy combined with SLR is efficient for detection of potassium sorbate content in milk powder.

Keywords: potassium sorbate; THz wave; terahertz data processing

太赫兹(terahertz, THz)波是频率位于 0.1~10 THz 的电磁波, 属于远红外波段。透射式太赫兹时域光谱(THz-TDS)技术是具有代表性的 THz 技术, 其检测原理是根据不同物质对 THz 波所产生的独有的吸收特征来分析物质的组成和结构等相关信息。由于该技术相对于目前一些诸如红外技术、超声波技术等具有信噪比高、处理便捷、检测速度快等独特优势, 因此到目前为止, THz 波的应用技术已经掀起一股研究热潮^[1-5]。

当下食品安全问题日益严重, 食品安全也成为人们生活中无法忽视的问题。尤其是近年来诸多关于食品添加剂的问题被曝光出来, 例如苏丹红鸭蛋、三聚氰胺奶粉、瘦肉精猪肉、皮革奶、地沟油等, 都对人们的身体健康造成了极大的危害。添加剂是食品生产加工中不可缺少的材料, 不论是超量或违规使用食品添加剂都会危害人类健康。因此食品添加剂的可靠检测与鉴别备受关注, 是确保食品安全的有效措施。而常规的分析技术往往具有费时、费力、操作繁琐等缺点。相较于常规检测技术, THz 光谱检测技术具有很多独特的优势。

山梨酸钾是一种无色至白色鳞片状结晶或结晶性粉末, 无臭或稍有臭味, 主要用作食品防腐剂^[6]。本文利用 THz 光谱检测技术测量了样品在 THz 波段的光谱特性, 得到其指纹谱, 并对该指纹谱进行理论分析和对比确认。实验结果表明, THz-TDS 技术可以得到山梨酸钾的特征吸收谱, 该技术对于物质的识别研究具有重要意义。

1 材料与方 法

1.1 实验装置及原理

实验装置采用透射式 THz-TDS 系统, 如图 1 所示。THz-TDS 的工作原理是利用钛蓝宝石飞秒锁模激光器产

生脉冲宽度为 100 fs、中心波长为 800 nm 的激光, 激光经过半波片(Half Wave Plate, HWP)之后被分束器(Beam Splitter, BS)分为泵浦光(pump light)和探测光(probe light), 泵浦光经过锁相环和透镜之后打在砷化镓(GaAs)光导天线上, 产生 THz 波。THz 波经过离轴抛物面镜(PM1-4)和透镜之后聚焦到被测样品上, 之后带有样品信息的 THz 波和探测光被一起聚焦到碲化锌(ZnTe)晶体上, 被 THz 调制后的探测光经过 1/4 波片(Quarter Wave Plate, QWP)、沃拉斯顿棱镜(Wollaston Prism, PBS)和差分探测器(detector), 通过锁相放大器放大之后, 最终将数据传入到计算机中^[7]。

1.2 样品制备

实验所用样品为固体粉末, 故采用压片法来制备样品。将不同比例称量好的奶粉和山梨酸钾充分混合后倒入模具当中, 利用粉末压片机在一定压强下(一般为 5 MPa)压成圆形薄片, 即做成样品。压片时间为 2 min, 压成型后的样品厚度为 1.1 mm 左右, 直径为 13 mm, 前后表面光滑平行无破损, 见图 2。本次试验一共制备了 10 种不同质量比的山梨酸钾与奶粉的混合物样品, 其中山梨酸钾的含量分别为 0%、1%、2%、5%、10%、20%、30%、40%、50%、100%。

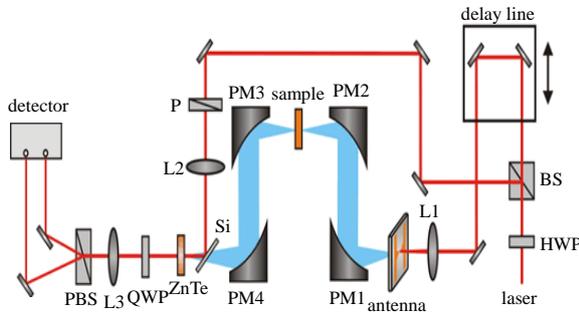


Fig.1 THz-TDS transmission system
图 1 THz-TDS 系统原理图

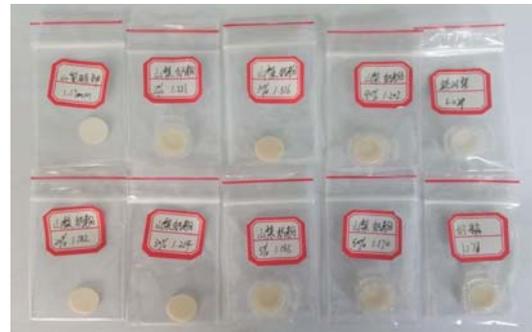


Fig.2 Prepared samples
图 2 制备好的样品

1.3 光学参数获取

光学参数的获取根据 Dorney 等提出的光学参数提取模型^[8]。折射率和吸收系数这 2 个光学参数是非涅耳模型的主要提取对象, 这 2 个光学参数分别描述了样品的吸收和色散特性^[9]。THz 波入射信号为 $E_0(\omega)$, 透过样品后的 THz 波信号为 $E_s(\omega)$, 样品信号的强度相对于入射信号有一定的衰减, 同时携带了样品的特征信息; d 为样品的厚度, n 为样品的折射率。

非涅耳模型的原理是^[10], 当 THz 波由介质 a 传到介质 b 时, 这一过程的透射系数可以表示为:

$$T_{ab} = \frac{2N_a}{N_a + N_b} \tag{1}$$

式中: 介质 a 和介质 b 的复折射率分别以 N_a 和 N_b 表示, 按照该公式的理论, 在使用 THz 波对固体进行检测的过程中, 总透射系数 T_s 可以表示为:

$$T_s = \frac{2N_1}{N_1 + N} \times \frac{2N}{N_1 + N} = \frac{4NN_1}{(N + N_1)^2} \tag{2}$$

式中: THz-TDS 系统中氮气的复折射率是 $N_1(N_1 \approx 1)$; N 是样品的复折射率。因为参考信号是对氮气环境的空样品架进行测量, 所以 THz 波在透过样品后的传递函数可以表示为:

$$\frac{E_s(\omega)}{E_r(\omega)} = T_s \exp\left(\frac{j\omega d(N - N_1)}{c}\right) = \frac{4N}{(N + 1)^2} \exp\left(\frac{j\omega d(N - 1)}{c}\right) \tag{3}$$

式中: 光在真空中的传播速度为 c ; 样品厚度为 d ; ω 是角频率。样品的复折射率为:

$$N = n + \frac{j\alpha c}{2\omega} \tag{4}$$

式中: n 为样品的实际折射率; α 是样品的吸收系数。将式(4)带入到式(3)中, 可以得到:

$$\frac{E_s(\omega)}{E_r(\omega)} = \frac{4n}{(1+n)^2} \exp\left(\frac{j\omega d(n-1)}{c}\right) \exp\left(-\frac{\alpha d}{2}\right) = \rho(\omega) e^{j\varphi(\omega)} \tag{5}$$

样品信号和参考信号的振幅比是 $\rho(\omega)$, 相位差为 $\varphi(\omega)$ 。因此样品折射率 n 和吸收系数可以表示为:

$$n = \frac{c\varphi(\omega)}{\omega d} + 1 \quad (6)$$

$$\alpha = \frac{2}{d} \ln \left(\frac{4n}{\rho(\omega)(1+n)^2} \right) \quad (7)$$

2 结果与讨论

利用 THz-TDS 系统对山梨酸钾奶粉混合物进行检测, 图 3 所示为实验所得的山梨酸钾和奶粉的混合物与参考信号的时域波形, 其中山梨酸钾在与奶粉的混合物中质量分数为 0%、1%、2%、5%、10%、20%、30%、40%、50%、100%。由图可见, 参考信号和样品信号的时域峰值相差很大。样品信号的峰值衰减十分明显, 这是由于大多数的分子在 THz 波段有丰富的吸收特性所造成。由于样品有一定的厚度, 因此 THz 波需要一定的时间穿透样品, 在图中表现为参考信号的主值出现在山梨酸钾和奶粉混合物样品的主峰之前。假如样品越厚, 那么主峰位置的延迟越大。

由于大多数物质的时域光谱图形状相似, 但是其中携带的信息却大不相同, 因此为了获得各物质独特的信息, 需要利用傅里叶变换公式 $X(j\Omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} x(t)e^{-j\omega t} dt$ 将 THz-TDS 转变为频域光谱。用傅里叶变换将样品信号和参考信号转变后的频域光谱如图 4 所示。

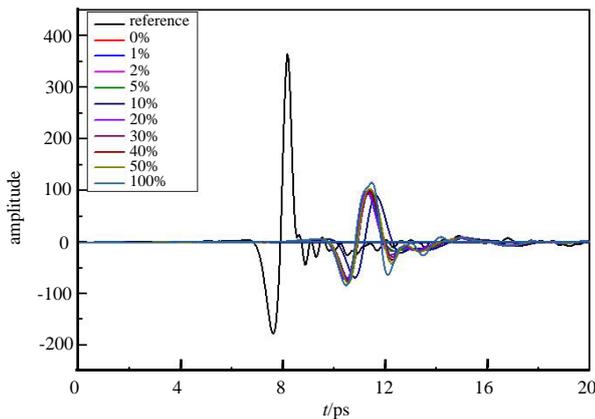


Fig.3 Time-domain spectroscopy of the sample and reference
图 3 样品的时域光谱

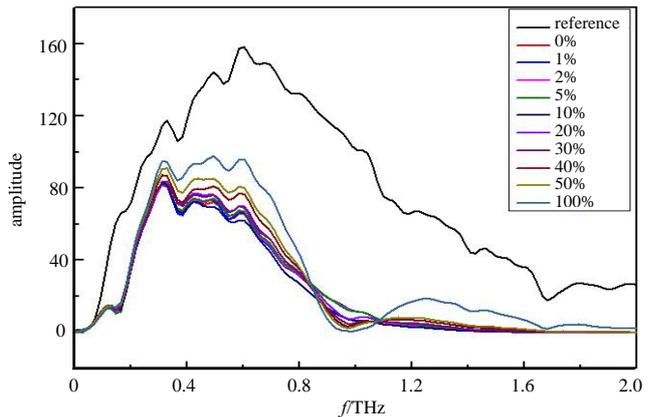


Fig.4 Frequency domain spectrum of the sample
图 4 样品的频域光谱

由图 4 可以看到, 山梨酸钾和奶粉混合物相对于参考信号对 THz 波有明显的吸收; 而且山梨酸钾和奶粉混合物的频率的有效范围到 1.8 THz 左右; 大于 1.8 THz 的信号噪声严重, 信号失真, 因此在此之后的吸收信号不可信。考虑样品的多重反射影响, 低于 0.2 THz 的数据没有采用。计算结果表明山梨酸钾在 0.2~2 THz 范围内折射率波动幅度在 1.96~2.15 之间, 折射率平均为 2 左右, 波动比较小, 在 0.98 THz 处有一个小的幅度跳动, 这和吸收谱中吸收峰所处的位置一致。

通过式(7)可以求出样品的吸收系数, 图 5 为样品的吸收系数谱。由图可见, 在 0.2~1 THz 频段内, 吸收系数谱存在着明显的线性关系。吸收系数随着频率增加而增大。在 0.98 THz 处存在明显的强吸收峰, 说明样品在该频率对太赫兹波的吸收特别显著。当频率在 1.6 THz 以后, 随着频率增加, 吸收谱曲线呈缓慢上升趋势。这一现象主要是由色散或样品的厚度所产生的无结构吸收引起^[11]。

通过一元线性回归(SLR)模型, 检验样品的吸收系数和样品中山梨酸钾含量是否存在关系。在定性分析中, 本次试验一共制备了 10 种不同质量比的山梨酸钾与奶粉的混合物样品, 其中取 6 个样品(5%~50%)作为校正集, 用来建立一元线性回归模型, 其余 4 个样品作为检验集, 用于模型的预测。图 6 是校正集样品的吸收系数谱。

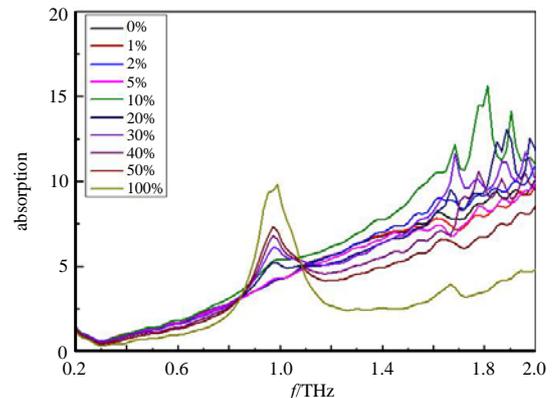


Fig.5 Absorption spectra of the sample
图 5 样品的吸收谱

由图6看出,吸收系数随着频率的增加而逐渐增大;在0.98 THz处存在明显的吸收峰;当频率在1.6 THz以上,吸收系数谱的质量开始明显下降;在1.8 THz之后,频谱出现巨大波动,山梨酸钾样品的色散现象反常。因此为了更准确地定性分析,本文将吸收谱的研究区间定为0.2~2 THz。

为了检测山梨酸钾和奶粉混合物的吸收系数和混合物中山梨酸钾的质量分数的关系,将所得的峰值与混合物中山梨酸钾的质量分数进行拟合。图7是线性拟合的结果,大部分的数据点差不多都在一条直线上,这说明了山梨酸钾的吸收系数和混合物中山梨酸钾的质量分数的确存在着线性关系。经计算,相关系数 $R=0.98$,线性拟合方程为: $y=0.06x+4.29$ 。 R 大于0,说明吸收系数随着混合物中山梨酸钾的含量增大而增大,与吸收图谱相符合。这进一步说明了THz-TDS系统对物质的成分分析效果良好。

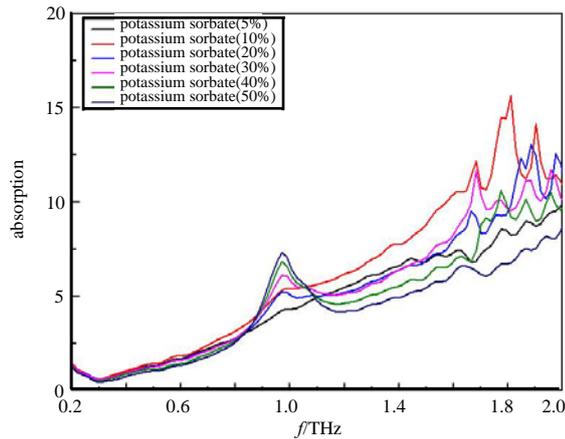


Fig.6 Absorption spectra of the calibration sample
图6 校正集样品的吸收谱

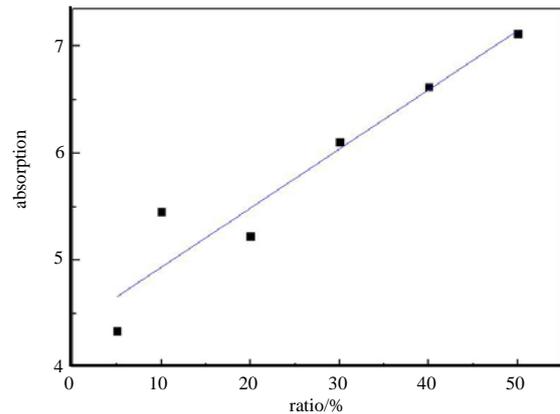


Fig.7 Fitting results
图7 线性拟合结果

3 结论

利用THz-TDS系统对山梨酸钾混合物的光谱进行分析,同时运用一元线性回归(SLR)对混合物样品中山梨酸钾的质量分数与其吸收系数进行数据拟合,结果说明了吸收系数随着混合物中山梨酸钾的含量增加而递增,两者之间确实存在明显的线性关系,也说明了THz-TDS系统有分析混合物成分的能力,并且在分析物质的成分上有很好的前景。

参考文献:

- [1] 胡颖,王晓红,郭澜涛,等. 一氧化碳的太赫兹时域光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006,26(6):1008-1011. (HU Ying, WANG Xiaohong, GUO Lantao, et al. Terahertz time domain spectroscopic study of carbon monoxide[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006,26(6):1008-1011.)
- [2] 汪景荣,张卓勇,张振伟,等. 偏最小二乘法和THz-TDS在正品大黄鉴别中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2016,36(2):316-321. (WANG Jingrong, ZHANG Zhuoyong, ZHANG Zhenwei, et al. Identification of official rhubarb samples by using PLS and terahertz time-domain spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016,36(2):316-321.)
- [3] 庄建兴,成立,洪伟,等. 基于时域光谱技术的材料特性研究[J]. 微波学报, 2016,32(2):6-10. (ZHUANG Jianxing, CHENG Li, HONG Wei, et al. Study of material property based on time-domain spectroscopy[J]. Journal of Microwaves, 2016,32(2):6-10.)
- [4] 郭小弟,王强,谷小红,等. 基于太赫兹时域光谱的玻璃纤维缺陷深度检测及数据分析[J]. 红外技术, 2016,38(7):602-606. (GUO Xiaodi, WANG Qiang, GU Xiaohong, et al. Defects depth inspection and data analysis of glass fiber based on THz-TDS[J]. Infrared Technology, 2016,38(7):602-606.)
- [5] 张磊巍,左剑,张存林. 葡萄糖溶液的太赫兹光谱观察[J]. 太赫兹科学与电子信息学报, 2015,13(5):707-711. (ZHANG Leiwei, ZUO Jian, ZHANG Cunlin. Observation of terahertz spectra of glucose solution[J]. Journal of Terahertz Science and Electronic Information Technology, 2015,13(5):707-711.)
- [6] 王刚,王文平,梁桂娟. 高效液相色谱法测定酱油及食醋中的苯甲酸和山梨酸[J]. 中国酿造, 2012,31(6):132-136. (WANG Gang, WANG Wenping, LANG Guijuan. Determination of benzoic acid and sorbic acid in soy sauce and vinegar by high performance liquid chromatography[J]. China Brewing, 2012,31(6):132-136.)
- [7] TONOUCHI M. Cutting-edge terahertz technology[J]. Nature Photonics, 2007,1(2):97-105.

- [8] DORNEY T D, BARANIUK R G, MITTLEMAN D M. Material parameter estimation with terahertz time-domain spectroscopy[J]. Journal of the Optical Society of America: A, 2001, 18(7): 1562–1571.
- [9] WALTHER M, FISCHER B, JEPSEN P. Noncovalent intermolecular forces in polycrystalline and amorphous saccharides in the far infrared[J]. Chemical Physics, 2003, 288(3): 261–268.
- [10] 马凤英, 池泉, 苏建坡, 等. 超薄金属膜在太赫兹波段的光学特性研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(3): 610–613. (MA Fengying, CHI Quan, SU Jianpo, et al. Study on the optical properties of ultra-thin metal films in the THz band[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(3): 610–613.)
- [11] 王孝伟, 王强, 王花丽, 等. 噻菌灵的太赫兹时域光谱研究[J]. 安全与环境学报, 2011, 11(4): 117–120. (WANG Xiaowei, WANG Qiang, WANG Huali, et al. Terahertz time-domain spectroscopic investigation of thiabendazole[J]. Journal of Safety and Environment, 2011, 11(4): 117–120.)

作者简介:



肖春阳(1996–), 男, 河南省驻马店市人, 本科生, 主要从事太赫兹无损检测与应用研究. email: 553163076@qq.com.

李鹏鹏(1992–), 男, 河南省洛阳市人, 硕士, 主要从事太赫兹无损检测与应用研究.

葛宏义(1983–), 男, 合肥市人, 博士, 主要从事太赫兹无损检测与应用研究.

2017 全国电子战学术交流大会征文通知

电子战作为夺取控制信息权的主要手段, 成为当前军事科技最为活跃的领域之一。为探讨交流全球电子战的最新研究成果, 积极推进电子战技术的融合和跨越发展, 中国电子学会以“创新·融合·超越”为主题, 拟定于 2017 年 11 月 16 日在安徽合肥召开 2017 全国电子战学术交流大会。

主办单位: 中国电子学会

承办单位: 中国电子学会电子对抗分会

会议安排: 特邀专家报告; 优秀论文交流; 军民融合成果展示; 参观; 高端论坛活动

大会主席: 吕跃广院士

大会共主席: 凌永顺院士、张锡祥院士、包为民院士、陈志杰院士、费爱国院士、何友院士、杨小牛院士、于全院士、樊邦奎院士、周志鑫院士、电子对抗分会主任委员徐北巨、电子对抗分会副主任委员房金虎

支持媒体: 《电子学报》、《信号处理》、《电子信息对抗技术》、《舰船电子对抗》、《航天电子对抗》、《信息对抗学术》、《电子对抗》、《通信对抗》、《无线电工程》、《电光与控制》、《太赫兹科学与电子信息学报》、《安全与电磁兼容》、《声学技术》、《国防科技大学学报》、《国际电子战》以及相关网络媒体。

征文内容: 认知电子战与网电一体技术、精确电子侦察技术、智能电子干扰技术、先进电子防御技术、其他电子对抗技术。大会将印制论文集, 录用论文全部刊登在本届大会论文集中; 优秀论文将推荐到支持媒体发表。具体内容和征稿具体要求参见中国电子学会网站(www.cie-info.org.cn)或《太赫兹科学与电子信息学报》网站(www.iaeej.com)。**征文截止日期: 2017 年 9 月 20 日。**

纸质摘要和保密审查单邮寄地址: 安徽省合肥市黄山路 460 号电子对抗分会秘书处: 董莉、杜宇(收) 邮编: 230037。联系电话: 0581-926436(军线)、0551-65926436(民线)、13865999130; 0581-926420(军线)、0551-65926420(民线)、13956989266

论文电子版投稿网址: http://www.cie-info.org.cn/cieinfo/app/common/welcome_meeting

联系人: 中国电子学会总部 任小元

联系电话: 13716095952

中国电子学会
2017 年 3 月 30 日