对羟基苯甲酸酯类物质的太赫兹光谱特性研究*

孙 然，赵国忠**，郭姣艳，李文宇

（首都师范大学物理系，北京市太赫兹波谱与成像重点实验室，北京 100048）

摘要：利用太赫兹时域光谱(THz-TDS)技术检测了对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丙酯和对羟基苯甲酸丁酯的时域光谱，通过傅里叶变换获得其在0.30～2.40 THz频段的频域光谱和透射光谱，进而得到这4种物质的折射率谱、吸收谱和介电函数谱.同时，检测了对羟基苯甲酸甲酯和对羟基苯甲酸乙酯以不同比例混合的样品光谱特性，为THz-TDS技术用以鉴别混合物质中的特定物质方法奠定基础，也为安全检测防腐剂提供了重要依据.

关键词：太赫兹；时域光谱；对羟基苯甲酸酯类；光谱特性

中图分类号：O433.1；O439 **DOI**：10.19789/j.1004-9398.2021.03.004

0 引 言

对羟基苯甲酸酯类是常见的化妆品、药品和食品的防腐剂，其稳定性强，能够有效抑制微生物的侵入，使物品能够保存更长时间.对羟基苯甲酸甲酯(methyl p-hydroxybenzoate)，白色结晶粉末，主要用于有机合成、食品、化妆品和医药方面的杀菌防腐剂，也用于饲料防腐剂；对羟基苯甲酸乙酯(ethyl p-hydroxybenzoate)，白色结晶性粉末，杀菌性很强，对霉菌、酵母与细菌有广泛的抗菌作用，且毒性极低；对羟基苯甲酸丙酯(propyl p-hydroxybenzoate)，白色结晶粉末，常在食品、药剂和化妆品中用于防腐剂、抗氧化剂和杀菌剂；对羟基苯甲酸丁酯(butyl p-hydroxybenzoate)，白色结晶性粉末，广泛应用于医药、食品及工业防腐剂.为了使化妆品和食品等能够长期保存，生产时会加入防腐剂防止其变质.但当过量使用防腐剂时，会对人体健康造成损害[1].对羟基苯甲酸酯类是一种弱的内分泌干扰物，其可以与雌激素受体结合，干扰内源性激素的功能，类似于雌激素[2].此外，一些研究强调了这类物质存在于乳腺癌组织中[3]，可能会导致皮肤炎症的发生[4].因此，对羟基苯甲酸酯类的检测与鉴别至关重要.

目前，对羟基苯甲酸酯类的检测方法主要有：液相色谱法、色谱-质谱联用法和毛细管电泳法等.Chuto等[5]利用液相色谱法测定了3种对羟基苯甲酸酯类，利用快速超高效液相色谱使目标物质分离，电化学检测物质浓度，优点是分离效能高、灵敏度高，缺点是有损检测且溶剂消耗量大；Djatmika等[6]采用基质固相分散法从海产品中萃取4种对羟基苯甲酸酯类，进行在线衍生，利用气相色谱-质谱联用法测定，优点是精确度高、可以量化目标物质，缺点是仪器昂贵，不能直接检测极性或不稳定的物质；Alshana等[7]对样品进行萃取、反萃取，利用毛细管电泳法测定食品中4种对羟基苯甲酸酯类的含量，优点是分离效率高，缺点是灵敏度低、应用范围受到限制.

太赫兹时域光谱(terahertz time domain spectroscopy，THz-TDS)技术，是近年发展的新技术，其通过检测时域光谱，进行快速傅里叶变换，得到物质的振幅和位相频域光谱信息，提取物质的透过率、吸收系数、消光系数、折射率和介电函数等太赫兹光学参数，可以多维度反映物质的光电信息，鉴别不同物质[8].THz-TDS技术具有很多优势，如检测速度快、精度高、无污染且无损检测[9]，其为检测对羟基苯甲酸酯类提供了新的途径.

本文利用THz-TDS技术检测了4种对羟基苯甲酸酯类，获得其光谱特性，可用于太赫兹波段该类物质的识别，为建立光谱数据库以及物质识别奠定

收稿日期：2020-09-03

* 国家自然科学基金项目(61575130)

** 通信作者：guozhong-zhao@126.com

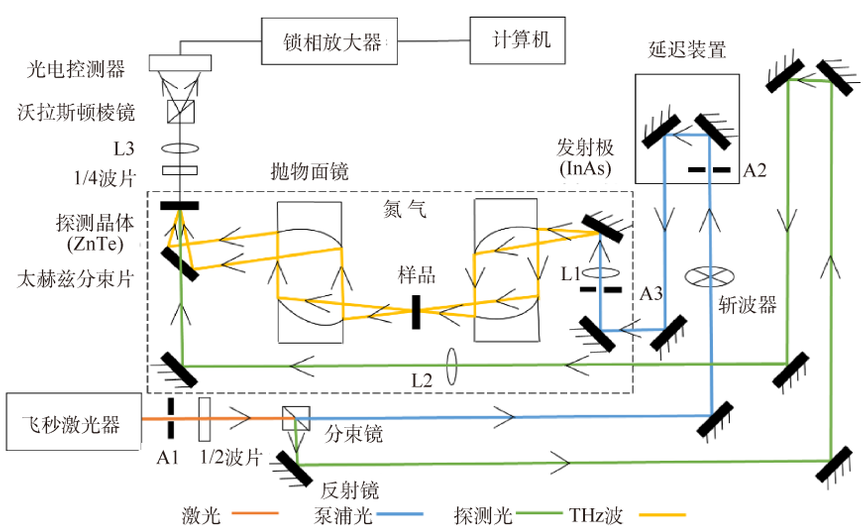
基础;检测不同比例混合的对羟基苯甲酸甲酯与对羟基苯甲酸乙酯样品,对其光谱特性进行比较分析,为THz-TDS技术用以鉴别混合物质中的特定物质方法奠定基础,也为安全检测防腐剂的实际应用提供重要依据.

1 实 验

1.1 实验系统及工作原理

采用透射式THz-TDS实验系统,主要由飞秒激光器、THz脉冲探测光路、THz脉冲产生光路以及数据采集和处理等部分构成.THz脉冲产生光路应用半导体表面辐射太赫兹波的机理.THz脉冲探测光路,采用相干探测方法中的自由空间电光取样探测法.THz信号检测利用锁相放大技术,获得相干探测实验结果.太赫兹时域光谱实验系统如图1所示.实验过程中,由于水分子对太赫兹波的吸收非常强烈,会对测量结果造成不可忽略的干扰[10-11].因此,一般将太赫兹辐射通过的光路密封,将其充以氮气,以便排净水分,本实验控制湿度在1% 左右.

主要工作原理:飞秒激光器发射激光脉冲,经过1/2波片调制激光脉冲的偏振方向,利用分束镜将其分为2束,透射的一束光较强作为泵浦光,反射的一束光较弱作为探测光.泵浦光通过斩波器,被调制成周期脉冲光束,再入射到发射极砷化铟(InAs<100>)的表面,激发出光生载流子在半导体内加速运动,产生瞬态光电流从而辐射出THz脉冲[12].经由抛物面镜准直汇聚到样品上,THz脉冲携带样品信息,经抛物面镜聚焦到太赫兹分束片,然后反射至探测晶体碲化锌(ZnTe<110>)上.与此同时,探测光经过多次反射后与THz脉冲共线汇合照射在探测晶体上.由于THz电场通过电光效应调制,使探测晶体的折射率发生各向异性改变,探测脉冲会产生双折射现象,由线偏振光变为椭圆偏振光,并产生相位延迟[13].由于探测光的椭圆偏振度与太赫兹电场成正比[14],因而可检测出探测光的椭圆偏振度的变化,其中包含THz辐射脉冲信息.随后,被沃拉斯顿棱镜分成偏振方向相互垂直的2束线偏振光,由光电探测器进行差分探测,差分电流值与太赫兹电场强度成正比,获得THz脉冲电场的时域波形.经由锁相放大器进行锁相放大处理,提高信噪比[15],再由计算机检测系统进行数据采集,处理后获得样品的光谱信息.



注:虚线方框中是充氮气部分.

图1 太赫兹时域光谱实验系统示意

1.2 样品制备

样品制备分为2部分.第1部分,制备对羟基苯甲酸的4种酯类.制备样品时,先清洁仪器.为了保证测量结果的准确性,使用卫生棉蘸取酒精擦拭药匙、镊子、压片机磨具、研钵及研磨棒等,称取样品.由于纯粉末样品难以成型,故将其与其他材料混合压片.本实验选择聚乙烯粉末作为混合材料,原因是其在该波段基本上是透明的[16].打开电子天平,放入称量纸后清零,称取纯样品150 mg、聚乙烯100 mg,将其放入研钵中混合,研磨后再称取200 mg.为防止研磨过程中样品损失导致压片时质量不足,接着研磨样品,研磨至均匀粉末状.利用压片

机进行压片,减小样品内部颗粒之间的空隙,因为空隙过大会导致散射增大,进而导致样品的光谱误差增大[17]. 在温度为18.6 ℃、相对湿度为1%、压力为5.886×10^4 N下获得对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丙酯和对羟基苯甲酸丁酯制成的质量为200 mg,质量比为60%的薄片,厚度分别为1.483、1.425、1.443和1.447 mm.

第2部分,制备对羟基苯甲酸甲酯和对羟基苯甲酸乙酯不同比例的混合物. 分别称取3组不同质量的对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯和聚乙烯样品:第1组,40、120和40 mg;第2组,80、80和40 mg;第3组,120、40和40 mg. 分别按照上述实验中的样品制备过程制成薄片. 在温度为18.6 ℃、相对湿度为1%,获得对羟基苯甲酸甲酯与对羟基苯甲酸乙酯质量比分别为1∶3、1∶1和3∶1的样品薄片,其质量均为200 mg,厚度分别为1.352、1.326和1.381 mm.

1.3　数据处理方法

采用Dorney等[18]和Duvillaret等[19]提出的提取样品THz光谱参数的物理模型处理实验数据. 分别对参考波形和样品波形进行傅里叶变换,获得参考光谱($\tilde{E}_r$)和样品信号光谱($\tilde{E}_s$)公式分别为:

$$\tilde{E}_r(\omega) \equiv A_r(\omega)\exp\left[-i\phi_r(\omega)\right], \tag{1}$$

$$\tilde{E}_s(\omega) \equiv A_s(\omega)\exp\left[-i\phi_s(\omega)\right], \tag{2}$$

式中ω为频率,i是虚数单位,A_r、A_s和ϕ_r、ϕ_s分别为参考信号、样品信号的振幅和相位,计算出样品的折射率(n)和透射系数(T)分别为:

$$n(\omega) = 1 + \frac{\left[\phi_s(\omega) - \phi_r(\omega)\right]c}{\omega d}, \tag{3}$$

$$T(\omega) = \frac{\tilde{E}_s(\omega)}{\tilde{E}_r(\omega)} = \frac{A_s(\omega)}{A_r(\omega)}\exp\left\{-i\left[\phi_s(\omega) - \phi_r(\omega)\right]\right\}, \tag{4}$$

式中d为样品厚度,c为电磁波在真空中的传播速度. 利用样品的n,计算出样品的消光系数(κ)和吸收系数(α)分别为:

$$\kappa(\omega) = \ln\left[\frac{A_r(\omega)}{A_s(\omega)}\frac{4n(\omega)}{\left[n(\omega)+1\right]^2}\right]\frac{c}{\omega d}, \tag{5}$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2\kappa(\omega)\omega}{c} = \frac{2}{d}\ln\left[\frac{A_r(\omega)}{A_s(\omega)}\frac{4n(\omega)}{\left[n(\omega)+1\right]^2}\right]. \tag{6}$$

随频率变化的介电函数($\varepsilon(\omega)$)表示为

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_r(\omega) + i\varepsilon_i(\omega) = \left[n(\omega) + i\kappa(\omega)\right]^2, \tag{7}$$

式中ε_r和ε_i分别是介电函数的实部和虚部. 由式(7)可得:

$$\varepsilon_r(\omega) = n(\omega)^2 - \kappa(\omega)^2, \tag{8}$$

$$\varepsilon_i(\omega) = 2n(\omega)\kappa(\omega). \tag{9}$$

由此可提取被测样品的太赫兹光谱特性.

2　结果与分析

2.1　对羟基苯甲酸酯类的THz光谱特性

以系统不放置样品时的信号作为参考信号,将样品压片放入THz光路汇聚处测量至少3次,将所得数据进行傅里叶变换,获得频域谱,提取样品信号与参考信号振幅和相位,计算n、α和T,利用Origin软件绘制这4种物质的THz光谱特性. 多次测量结果相近,取其中1组进行比较说明.

实验所获4种对羟基苯甲酸酯类与参考信号的时域波形如图2所示. 由样品与参考信号的时域波形对比可知,样品信号的振幅出现一定程度的衰减,这是由于样品表面的反射、散射和吸收造成. 样品波形相对于参考信号时域波形明显向后推迟,这是由于样品的折射率与氮气的折射率不相同,导致透过样品的THz波相对于参考信号光程不同引起. 在THz脉冲主峰之后,观察到样品存在明显回波,在计算频域谱时将回波截去,否则不能得到有效光谱数据.

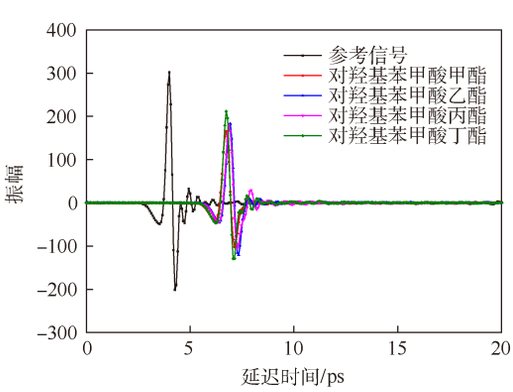


图2　4种对羟基苯甲酸酯类与参考信号的时域波形对比

对时域信号进行快速傅里叶变换,得到参考信号和样品信号的频域波形,再用Origin制成频域图(图3). 图3(a)显示参考信号的频域谱曲线并不光滑,约在1.67 THz处有小的凹陷,这是残留水分对THz波的吸收导致. 这些凹陷对应于吸收谱中的吸收峰位和折射率谱中反常色散的位置,由于氮气在

测量光谱范围内无特征吸收,因此,样品频域谱的凹陷均是由样品本身吸收引起的.样品有效频率范围是0.30~2.40 THz,截止频率以外的区域无效,见图3(b).

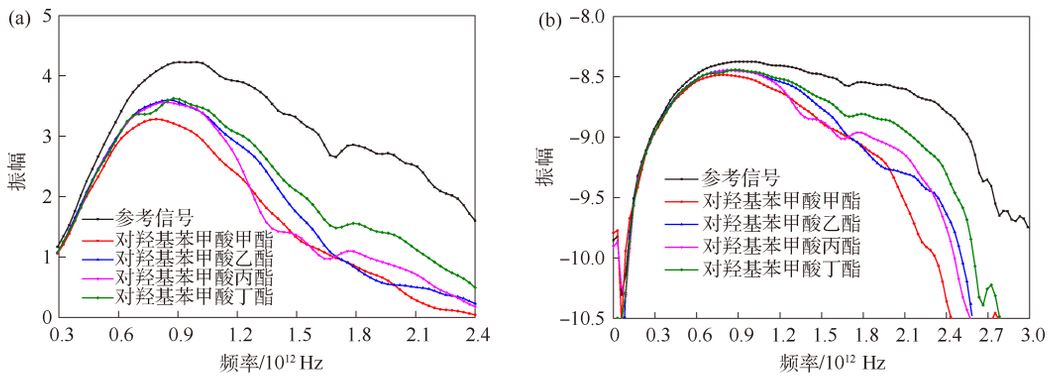


图3　4种对羟基苯甲酸酯类与参考信号的频域波形对比

(a)普通坐标;(b)对数坐标

利用LabVIEW数据处理程序,获取参考信号与样品频域谱中的ϕ,利用式(3)计算出样品的THz n,4种对羟基苯甲酸酯类的折射率谱如图4所示.对羟基苯甲酸的4种酯类n的平均值分别约为1.56、1.62、1.61和1.58.表明n的变化与吸收谱的吸收峰位置大致对应,在每一个吸收峰附近,物质的n均随频率的增加而减少,出现反常色散现象,这符合Kramers-Kronig关系.

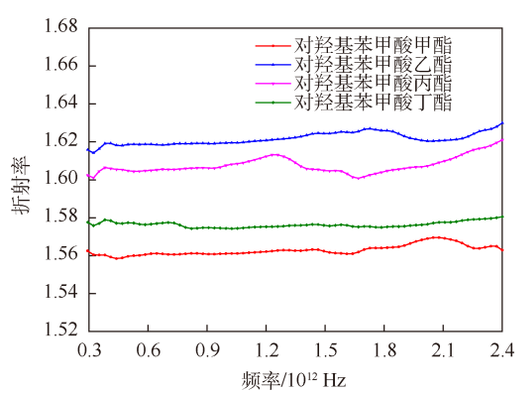


图4　4种对羟基苯甲酸酯类的折射率谱

通过已提取的参考信号与样品信号A和ϕ,利用式(4)计算得到样品的T,透射光谱如图5所示.样品的透过率随频率的升高逐渐下降.透射曲线中出现的凹陷对应着n曲线中出现反常色散的位置,也对应吸收曲线中吸收峰的峰位.

通过已知的n,利用式(6)得到样品的α,4种对羟基苯甲酸酯类的吸收光谱如图6所示.α随着频率的增高而增加,这是由于光散射和样品内部宽带自由电子吸收所引起.在0.60 THz之前出现的微小抖动是由于系统噪声引起,分析中则不考虑.对羟基苯甲酸甲酯在1.61 THz处存在吸收峰;对羟基苯甲酸乙酯在1.99和2.10 THz处存在较小的吸收峰;对羟基苯甲酸丙酯在1.37和1.61 THz处存在明显的吸收峰;对羟基苯甲酸丁酯在0.79 THz处存在吸收峰,在1.70 THz附近出现的波动由噪声引起.峰值不明显是由样品本身

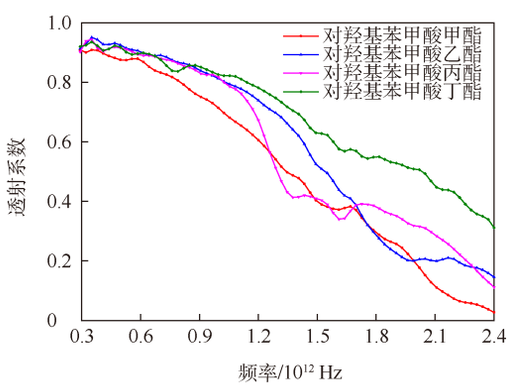


图5　4种对羟基苯甲酸酯类的透射光谱

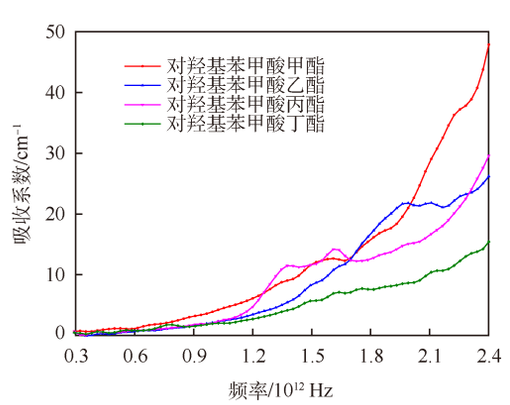


图6　4种对羟基苯甲酸酯类的吸收光谱

对太赫兹波的吸收较弱导致.每次实验测量均出现以上的吸收峰,因此,可以根据不同样品相对应的吸收峰位对其进行鉴别指认.

为了进一步分析样品在THz波段的光学性质,根据式(8)和(9)分别计算出ε_r和ε_i,介电函数曲线如图7所示.对羟基苯甲酸的4种酯类的ε_r分别约为2.43、2.62、2.60和2.48,说明4种样品皆是非极性物质,且具有明显的n差异.4种样品的ε_i随频率的增加而逐渐增大,通过式(9)可知,ε_i与n和κ有关,在折射率谱中出现反常色散现象,在图7(b)中也得以体现,而通过式(5)能判断出κ随频率的增大呈对数形式增大.

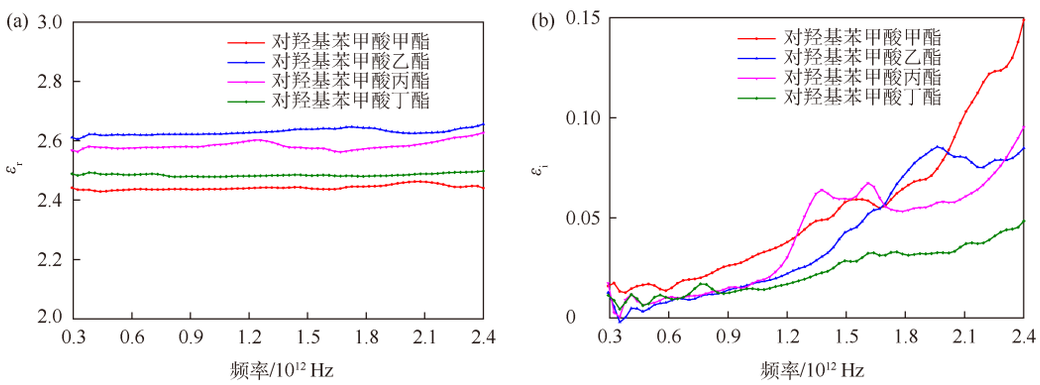


图7　4种对羟基苯甲酸酯类的介电函数

(a)实部;(b)虚部

2.2　对羟基苯甲酸酯类混合物的THz光谱特性

3种不同比例对羟基苯甲酸甲酯与对羟基苯甲酸乙酯混合样品THz-TDS如图8所示.3种混合样品的透射振幅有所衰减,且时域波形向后推迟的幅度较大.为了得到有效光谱信息,进行去回波处理.

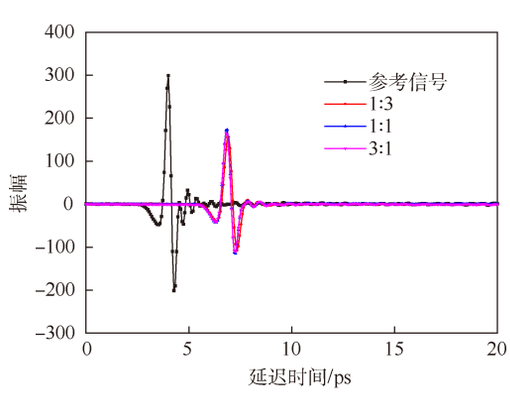


图8　3种质量比的混合样品与参考信号的时域波形对比

对时域信号进行傅里叶变换,得到参考信号和3种混合样品的频域波形(图9).由于水蒸气对THz波的特征吸收,参考信号的频域曲线在约1.67 THz处有明显凹陷.由于无法完全排净水蒸气,因此,此处凹陷无法避免.由于氮气在测量范围内无特征吸收,因此,样品频域谱的凹陷均是由样品本身吸收引起的,但凹陷并不明显.由图9(b)可知,样品的有效频率范围是0.30 ~ 2.40 THz.

提取参考信号频域函数中的ϕ_r和3种混合样品信号频域函数中的ϕ_s,再结合各自的厚度,利用式(3)计算出3种混合样品的n,其值分别为1.650、1.646和1.620.由折射率谱可知(图10),除去0.60 THz前的微小抖动外,n的变化与吸收谱的吸收峰位置大致对应,在每一个吸收峰附近,物质的n均随频率的增加而减少,出现反常色散现象,这符合Kramers-Kronig关系.

提取参考信号与3种混合样品的A和ϕ,利用式(6)计算得到3种样品的α,其吸收光谱如图11.由吸收谱可知,α由于光散射和样品内部宽带自由电子的吸收,随着频率的增高而增加,3种混合样品的吸收峰也各有不同.

利用对羟基苯甲酸甲酯和对羟基苯甲酸乙酯纯样品吸收峰的位置与混合样品相比较,从而可以检测出混合物中有该种添加剂的存在.通过分析可知,二者混合物质量比为1∶1和3∶1时,样品峰位完全与对羟基苯甲酸甲酯纯样品的峰位对应,其峰位在1.61 THz处;而混合物质量比为1∶3的样品与对羟基苯甲酸乙酯纯样品有一个峰位重合,其峰位在1.99 THz处,而2.10 THz处也出现了凹陷的趋势,但由于对羟基苯甲酸乙酯浓度过低,并没有形成吸收峰.说明对羟基苯甲酸甲酯的吸收大于对羟基苯甲酸乙酯,即对羟基苯甲酸甲酯容易被检测到.分析

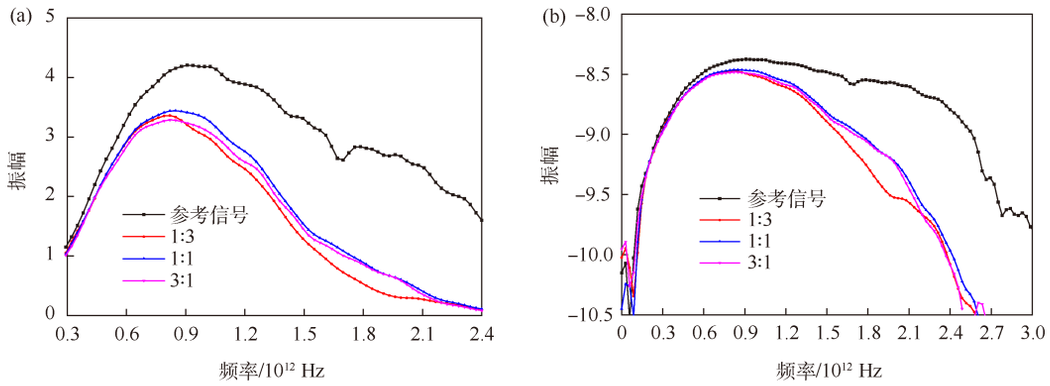


图9　3种混合样品与参考信号的频域波形对比

(a)普通坐标;(b)对数坐标

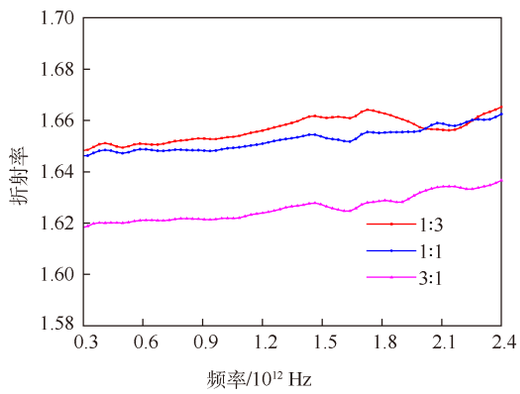


图10　3种混合样品的折射率谱

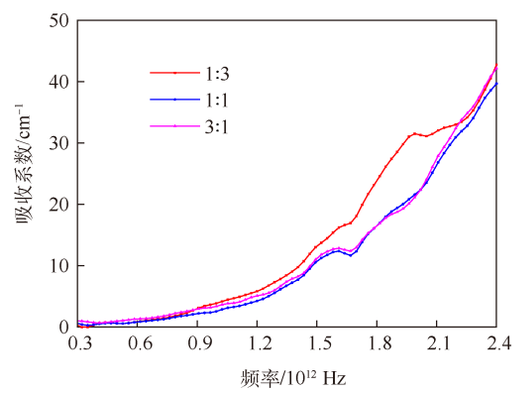


图11　3种混合样品的吸收光谱

可知,THz-TDS技术能够有效鉴别出混合物中含有对羟基苯甲酸甲酯和对羟基苯甲酸乙酯,但当二者低于一定浓度时,不易被检测到.通过实验只能粗略比较出2种物质混合后所占比例的多少,不能具体分析出实际含量,说明THz-TDS技术在混合物中检测微量物质和定量检测物质浓度的能力还有待进一步提高.

3　结　论

利用THz-TDS技术研究了对羟基苯甲酸的4种酯类在THz波段的光谱特性,得到其时域光谱,通过傅里叶变换进一步获得0.30~2.40 THz频段内的频域光谱、透射光谱和吸收光谱,得到了4种物质的折射率谱、吸收峰位和介电函数谱,可用于THz波段该物质的检测,为光谱数据库建立以及物质识别奠定基础.本文还研究了对羟基苯甲酸甲酯与对羟基苯甲酸乙酯不同比例混合的样品光谱特性,表明THz-TDS技术能鉴别出混合物中的特定物质,并能粗略比较2种物质的混合比例,但对于鉴别微量物质和定量检测物质浓度还需进一步研究.因此,在后续的研究中要进一步提高THz-TDS技术在实际检测时的灵敏度,如将其与超材料相结合,制作THz超材料传感器,使其能更有效地鉴别混合物中掺杂的微量元素.

参 考 文 献

[1] 侯辉.我国食品防腐剂行业发展现状与问题分析[J].品牌与标准化,2018(2):63-65.

[2] BOBERG J,TAXVIG C,CHRISTIANSEN S,et al. Possible endocrine disrupting effects of parabens and their metabolites [J]. Reproductive Toxicology,2010,30(2):301-312.

[3] DARBRE P D,ALJARRAH A,MILLER W R,et al. Concentrations of parabens in human breast tumours[J]. Journal of Applied Toxicology,2004,24(1):5-13.

[4] HANDA O,KOKURA S,ADACHI S,et al. Methyl-paraben potentiates UV-induced damage of skin keratinocytes[J]. Tox-

icology,2006,227(1/2):62-72.
[5] CHUTO M,CHAIYO S,SIANGPROH W,et al. A rapid separation and highly determination of paraben species by ultra-performance liquid chromatography:electrochemical detection [J]. Detection,2013,1(2):21-29.
[6] DJATMIKA R,HSIEH C C,CHEN J M,et al. Determination of paraben preservatives in seafood using matrix solid-phase dispersion and on-line acetylation gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography B,2016,1036(103):93-99.
[7] ALSHANA U,ERTAS N,GOGER G N,et al. Determination of parabens in human milk and other food samples by capillary electrophoresis after dispersive liquid-liquid micro-extraction with back-extraction [J]. Food Chemistry,2015,181:1-8.
[8] 张存林,张岩,赵国忠. 太赫兹感测与成像[M]. 北京:国防工业出版社,2008:2-3.
[9] 许景周,张希成. 太赫兹科学技术和应用[M]. 北京:北京大学出版社,2007:4-5.
[10] NIKITA P,NIKOLAY S,VALERY Y,et al. Terahertz spectroscopy applied for investigation of water structure[J]. Journal of Physical Chemistry B,2015,119(39):12664-12670.
[11] 周逊,邓琥,罗振飞,等. 基于太赫兹时域光谱技术的水蒸气传输特性研究[J]. 红外,2013,34(6):20-24.
[12] 曹灿,张朝晖,赵小燕,等. 太赫兹时域光谱与频域光谱研究综述[J]. 光谱学与光谱分析,2018,38(9):2688-2699.
[13] 袁静. 太赫兹时域光谱系统的运动控制和数据采集[D]. 武汉:华中科技大学,2012.
[14] 田发. 基于碲化锌晶体光学整流及电光采样的太赫兹时域光谱系统[D]. 苏州:苏州大学,2015.
[15] 龙宁波. THz-TDS锁相放大技术研究[D]. 天津:天津大学,2014.
[16] 孙金海,沈京玲,黄志洵. 在太赫兹检测技术中对样品掺加剂的选择[C]//中国光学学会. 中国光学学会2006年学术大会论文摘要集. 广州:中国光学学会,2006:728-729.
[17] 梁良,童敏明,魏明生,等. 散射对煤粉太赫兹光谱定量分析的应用研究[J]. 光谱学与光谱分析,2017,37(8):2365-2370.
[18] 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.
[19] DUVILLARET L,GARET F,COUTAZ J L. A reliable method for extraction of material parameters in terahertz time-domain spectroscopy[J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics,1996,2(3):739-746.

Terahertz spectral characteristics of p-hydroxybenzoate

SUN Ran, ZHAO Guozhong, GUO Jiaoyan, LI Wenyu

(Beijing Key Lab of THz Spectroscopy and Imaging, Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100048)

Abstract: Terahertz time domain spectroscopy (THz-TDS) technology was used to detect the time-domain spectra of methyl p-hydroxybenzoate, ethyl p-hydroxybenzoate, propyl p-hydroxybenzoate and butyl p-hydroxybenzoate. The frequency domain spectra and transmission spectra in the 0.30 to 2.40 THz range were determined by Fourier transformation. Furtherly, the refractive index spectra, absorption spectra and dielectric function of the four materials were obtained. At the same time, the spectral characteristics of the samples mixed with different proportions of methyl p-hydroxybenzoate and ethyl p-hydroxybenzoate were also detected, which laid a foundation for the identification of specific substances in the mixture by THz-TDS technology, and also provided an important basis for the safety detection of preservatives.

Keywords: terahertz; time-domain spectroscopy; p-hydroxybenzoate; spectral characteristics

(责任编辑:兰丽丽)