

## 基于太赫兹时域光谱技术的塑料检测

张彤, 黄昊翀\*, 张自力, 高华, 高禄, 郑志远\*\*

中国地质大学(北京)数理学院, 北京 100083

**摘要** 采用太赫兹时域光谱技术,对高密度聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯三种塑料的粒径、混合物的类型和含量以及吸附性能进行了表征。特别是对聚氯乙烯-聚丙烯混合物在 0.2~1.6 THz 范围内随含量和频率变化的光学参数(折射率和吸收系数)进行了对比分析,对三种塑料与填料碳酸钙和高岭土共混物在 0.2~1.4 THz 范围内随含量和频率变化的光学参数进行了表征,并建立了相关曲线,为太赫兹范围内塑料光学性质的有效利用提供了参考。所提方法作为近红外光谱塑料检测方法的补充,为工业生产中填料含量的监控提供了技术手段。此外,通过太赫兹时域光谱技术,可以区分不同微塑料吸附常见海水污染物甲基橙的现象,对不同时间点下经聚氯乙烯吸附后的甲基橙进行比较,发现不同粒径的塑料呈现不同的散射吸收,且经不同粒径聚氯乙烯吸附后的甲基橙溶液有显著差异,这些现象对微塑料的环境污染分析具有重要意义。

**关键词** 光谱学; 太赫兹光谱; 吸收系数; 微塑料; 吸附

**中图分类号** O436 **文献标志码** A

**DOI:** 10.3788/CJL202249.1311001

## 1 引言

塑料凭借低成本和高性能,在医疗设备、纺织业、建筑和汽车工业等领域有着广泛的应用<sup>[1]</sup>。目前,对塑料及其混合物的研究主要是通过傅里叶红外光谱(FTIR)、X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)等方法。孙佳莹等<sup>[2]</sup>通过 FTIR 和 SEM 技术表征了乙基双马来酰胺酸类物质对聚氯乙烯的修复能力。Behboudi 等<sup>[3]</sup>通过 XRD 和 SEM 确认了聚氯乙烯(PVC)/聚碳酸酯(PC)混合物的兼容性。杨婷等<sup>[4]</sup>通过 FTIR 和 SEM 对聚丙烯(PP)/酚醛树脂(BF)/纳米 CaCO<sub>3</sub> 复合材料的性能进行了研究。郑玉婴等<sup>[5]</sup>通过 FTIR 和 XRD 证实了蒙脱土已均匀地分散在 PVC 基体中并提高了 PVC 的耐热等级。但这些技术手段只能得到材料的辐射强度信息,而其他参数如相位和折射率等信息则无法得到。微塑料的吸附能力经常通过分光光度法进行检测<sup>[6-7]</sup>,其他光学手段的应用还较少。

太赫兹时域光谱(THz-TDS)技术是一种破坏性低、非接触、穿透性强和灵敏度高<sup>[8-12]</sup>的技术方法,在材料性能分析方面有着广泛的应用<sup>[13-16]</sup>。当材料为塑料时,太赫兹波可以穿透整个样品,其光学常数(吸收系数和折射率)作为频率的函数可以被确定<sup>[17]</sup>。大多

数聚合物对太赫兹辐射透明,因此 THz-TDS 被越来越多地应用于太赫兹光学元器件的制造<sup>[18-19]</sup>。在太赫兹范围内,研究者已经对单一材料的光学特性进行了研究。王鹤等<sup>[20]</sup>在 0.2~2.6 THz 范围内对聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚四氟乙烯和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯的太赫兹透射谱进行了表征。D'Angelo 等<sup>[21]</sup>在 2~15 THz 范围内对 PA6 的介电特性进行了研究。但目前关于塑料混合物的研究还很少,特别是在太赫兹技术中塑料混合物的研究鲜有报道。在工业生产中,填料含量的表征有十分重要的意义。此外,直径小于 5 mm 的塑料微粒被定义为微塑料<sup>[22]</sup>,其体积较小,会严重地影响生物体的健康<sup>[23-24]</sup>。因此,迫切需要区分塑料颗粒的大小,以便分别去处理它们。

本文在太赫兹范围内研究了塑料混合物聚氯乙烯-聚丙烯(PVC-PP)的光学参数。通过太赫兹时域光谱技术给出了高密度聚乙烯(HDPE)、PP 和 PVC 粒径相关的表征。对塑料-填料[碳酸钙(CaCO<sub>3</sub>),高岭土]混合物的光学参数进行了分析。此外,我们初步检测了微塑料对甲基橙(MO)的吸附现象。这些结果表明,太赫兹时域光谱技术可用于太赫兹光学元器件的制造、工业生产中填料的在线监测以及对环境中微塑料的污染现象的表征。

**收稿日期:** 2021-09-14; **修回日期:** 2021-10-26; **录用日期:** 2021-11-18

**基金项目:** 国家自然科学基金(61805214, 12074350)、中央高校基本科研经费(2652019107, 2652020032)、中国地质大学(北京)2020 年教育改革项目(XNFZ202014, HHSKE202017)、中国地质大学(北京)科普项目、北京市科协青年人才托举工程项目

**通信作者:** \*hchhuang@cugb.edu.cn; \*\*zhyzheng@cugb.edu.cn

## 2 材料和方法

### 2.1 样品制备

提前准备不同粒径(小于  $74\ \mu\text{m}$  和小于  $178\ \mu\text{m}$ )的 PP、PVC、HDPE 塑料微粒。将粒径小于  $74\ \mu\text{m}$  的 PVC 和 PP 以不同比例在研钵中混合,压制成比例不同的 PVC-PP 混合物。在粒径小于  $74\ \mu\text{m}$  的 PVC、PP、HDPE 中分别加入质量分数为  $0\% \sim 50\%$  的碳酸钙和高岭土粉末。以上实验均将  $0.2\ \text{g}$  混合粉末样品在研钵中混合  $20\ \text{min}$ , 压制过程均为液压机在  $10\ \text{MPa}$  下压制  $2\ \text{min}$ , 压片模具直径为  $13\ \text{mm}$ , 所得样品厚度为  $1 \sim 2\ \text{mm}$ 。样品混合过程中不掺杂其他添加剂, 以避免吸收光对实验结果造成影响。实验中所涉及的液体放在液体槽中测试, 液体槽的槽体上下有两片由 4-甲基戊烯聚合物 (TPX) 制成的平片, 所以文中所涉及的液体参考信号曲线略低于固体样品参考信号曲线, 这是由 TPX 材料的吸收造成的, 液体样品的厚度由中空圆柱形片体控制, 统一为  $0.1\ \text{mm}$ 。

### 2.2 太赫兹时域光谱技术

THz-TDS 系统在透射模式下使用, 其光路图如图 1 所示。该系统前端的飞秒激光的参数为: 中心波长为  $800\ \text{nm}$ , 脉宽为  $100\ \text{fs}$ , 重复频率为  $80\ \text{MHz}$ , 平

均能量为  $500\ \text{mW}$ , 产生的飞秒脉冲在通过光谱仪后被分成两束, 较强的一束是泵浦脉冲, 较弱的一束是检测脉冲。泵浦脉冲被聚焦在一个光电导天线上以产生太赫兹脉冲, 然后由一个硅透镜收集。太赫兹脉冲通过厚度为  $2\ \text{mm}$  的  $\langle 110 \rangle$  面向的 ZnTe 检测晶体以实现光电探测。实验中共记录了  $600$  个点, 以获得时域波形。实验过程中对光路进行干燥, 使相对湿度保持在  $2\%$ 。对有样品和无样品的光路分别进行检测, 并将检测结果分别作为样品信号和参考信号。时域信号通过傅里叶变换得到频域谱, 以此可以计算出吸收系数和折射率的频率相关性。样品折射率  $n(\omega)$  和吸收系数  $\alpha(\omega)$  为

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

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

式中:  $A$  和  $\varphi$  分别是参考信号和样本信号的振幅比和相位差;  $\kappa$  是消光系数;  $d$  为样品厚度;  $\omega$  是角频率;  $c$  是真空中光速。这里不考虑太赫兹脉冲多重反射的影响, 用最小二乘拟合法构建了对应的回波波形, 将得到的谱图和构建的回波波形相减可消除影响。所有的测量都是在  $22\ ^\circ\text{C}$  的环境温度下进行的。

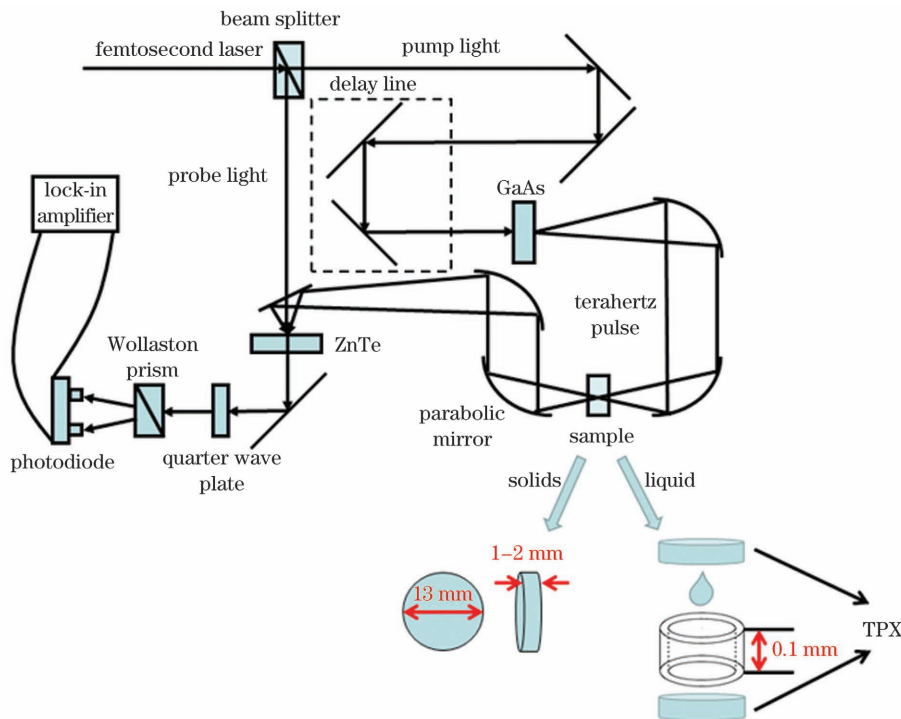


图 1 太赫兹时域光谱实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of THz-TDS experimental setup

## 3 数据分析和讨论

### 3.1 颗粒尺寸的散射效应

塑料经过自然老化分解后以微塑料的形式出现在自然环境中, 较小尺度塑料的检测变得具有挑战性。在塑料制品中, 控制样品的粒径也有利于材料的使用

和改进。在这里我们探究了三种塑料的粒径与太赫兹光谱散射吸收之间的关系。图 2 显示了样品的粒径对太赫兹光谱的影响。每种塑料的一种样品由粒径小于  $178\ \mu\text{m}$  的颗粒组成, 另一种样品由粒径小于  $74\ \mu\text{m}$  的颗粒组成。为了方便观察塑料本身的性质, 给出了粒径小于  $74\ \mu\text{m}$  的 HDPE、PP 和 PVC 的时域谱, 如

图 2(a)所示,可以看出,振幅最低的是 PVC,而 HDPE 和 PP 的振幅相近。图 2(a)中的插图是经过傅里叶变换后得到的频域谱。图 2(b)~(d)分别是在 0.2~1.6 THz 范围内粒径小于 178 μm 和粒径小于 74 μm 的 HDPE、PP 和 PVC 的频率和吸收系数相关曲线,可以观察到,粒径小于 178 μm 的塑料的吸收系数均高于粒径小于 74 μm 的塑料的吸收系数,尤其是在高频段。这表明在测试过程中,太赫兹波入射到样品后,样品介质的不均匀性将导致太赫兹辐射在样品内部发生散射,实际测得的吸收系数谱包含两个部分,一个是物质本身对太赫兹波的本征吸收,一个是样品颗粒对太赫兹波的散射造成的光强损耗,即

$$\alpha(\omega) = \alpha_{\text{abs}}(\omega) + \alpha_{\text{sca}}(\omega), \quad (3)$$

式中: $\alpha(\omega)$ 为样品对入射太赫兹波的总光强衰减,其中包括了物质对太赫兹波的本征吸收 $\alpha_{\text{abs}}(\omega)$ 和太赫兹波在物质内部的散射损耗 $\alpha_{\text{sca}}(\omega)$ 。在 0.2~1.6 THz 范围内,对应的波长范围为 1500~187.5 μm,所以粒径小于 178 μm 的颗粒更接近当前

的波长范围,散射效应更强,即根据米氏散射理论<sup>[25]</sup>,当粒子尺寸接近波长时,散射效应会变强。此外 HDPE 和 PP 的吸收系数较低,基本对太赫兹波没有吸收,所以损耗大部分来自于散射,当粒径增大时,损耗随之增加。由图 2(b)可以看出,在 1.5 THz 处,粒径小于 178 μm 的 HDPE 的吸收系数接近于 4 cm<sup>-1</sup>,而粒径小于 74 μm 的 HDPE 的吸收系数接近 1.5 cm<sup>-1</sup>,类似地,PP 的吸收系数比 HDPE 的略高,且在 1.5 THz 处粒径小于 178 μm 的 PP 的吸收系数比粒径小于 74 μm 的 PP 高 3.5 cm<sup>-1</sup>。PVC 在 0.2~1.6 THz 处的吸收系数较高,对其进行了局部放大,可以看出,在 1.5 THz 处,粒径小于 178 μm 的 PVC 的吸收系数较粒径小于 74 μm 的 PVC 高出 3 cm<sup>-1</sup>。因此,为了避免三种塑料的散射效应对吸收系数的影响,实验中我们选取了粒径小于 74 μm 的三种塑料进行进一步实验。图 2 表明,太赫兹时域光谱在区分不同粒径的样品时具有独特的优势,并且可以为材料的选择提供参考。

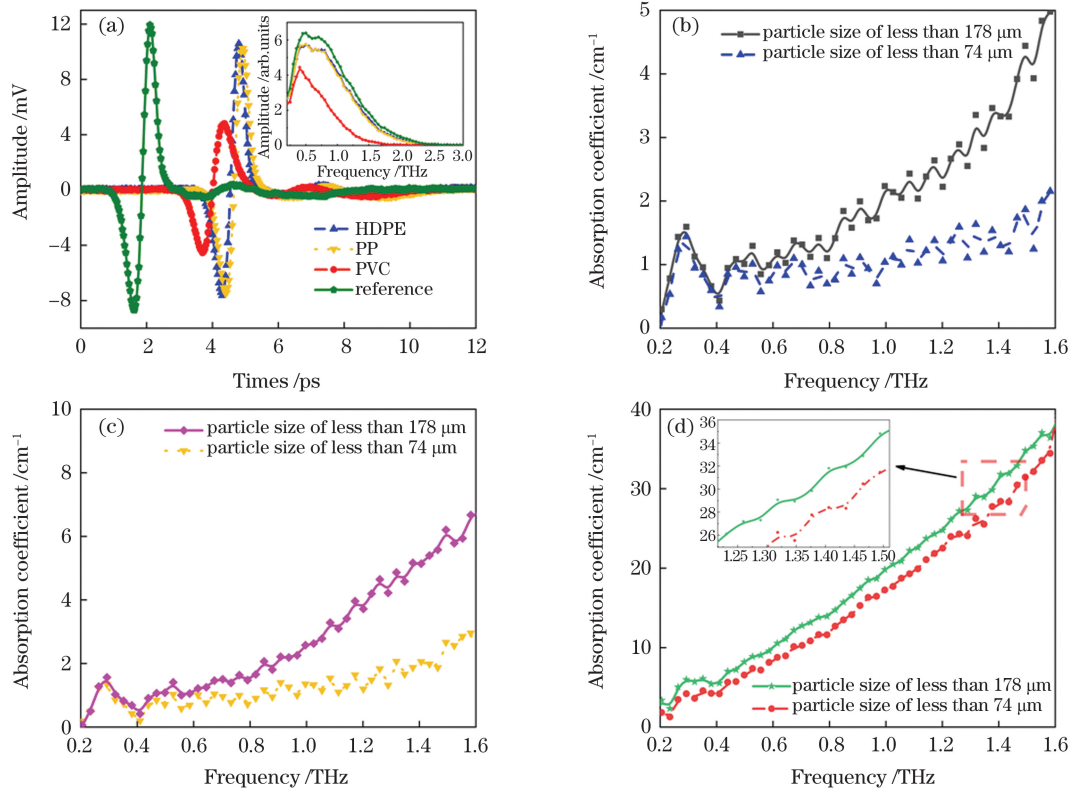


图 2 不同粒径的 HDPE、PP 和 PVC 的太赫兹谱图。(a)粒径小于 74 μm 的 HDPE、PP 和 PVC 的太赫兹时域谱,插图为对应的频域谱;(b)不同粒径的 HDPE 的频率-吸收系数相关曲线;(c)不同粒径的 PP 的频率-吸收系数相关曲线;(d)不同粒径的 PVC 的频率-吸收系数相关曲线,插图为局部放大图

Fig. 2 Terahertz spectra of HDPE, PP and PVC with different particle sizes. (a) Terahertz time-domain spectra of HDPE, PP, and PVC with particle size of less than 74 μm with corresponding frequency spectra shown in inset; (b) frequency-absorption coefficient correlation curves of HDPE with different particle sizes; (c) frequency-absorption coefficient correlation curves of PP with different particle sizes; (d) frequency-absorption coefficient correlation curves of PVC with different grain sizes with partial enlargement shown in inset

### 3.2 塑料-塑料混合物的表征

聚合物混合后,可以通过调制聚合物间不同的光学性质来拓宽其应用范围,由图 2(a)所示的三种塑料

时域谱可以看出,PP 和 PVC 的振幅差异较大。我们在 0.2~1.6 THz 范围内研究了粒径小于 74 μm 的 PVC 和 74 μm 的聚丙烯的混合物的光学参数。对不

同比例的混合物的光学参数(折射率和吸收系数)进行了测量,图 3(a)、(b)是在 0.2~1.6 THz 的频率范围内不同质量比的共混物的吸收系数和折射率,随着 PVC 浓度的增加,共混物的吸收系数和折射率均呈上升趋势。图 3(c)是在 1.3 THz 下不同质量分数的 PVC 对共混物的吸收系数和折射率的影响。混合物 PVC-PP 的折射率可调范围为 1.42~1.49,这对于依赖于折射率变化的太赫兹器件的设计具有重要参考价值。其中吸收系数和折射率的拟合公式分别为  $\alpha(\omega) = 4.27 + 29.14x_1 - 31.34x_1^2 + 23.15x_1^3$  和  $n(\omega) = 1.42 + 0.09x_1 - 0.16x_1^2 + 0.13x_1^3$ ,其中  $x_1$  为混合物中 PVC 的质量分数,拟合精度( $R^2$ )均为 0.99。光学参数与浓度间不满足线性关系,这是由于在折射率-频率曲线图中,混合物中 PVC 的含量越高,随着频率的增大,折射率的下降越快,而当 PP 含量增加时,随着

频率的增大,折射率的升高趋于稳定,尤其是当 PVC 与 PP 的质量比为 2:8 时,随着频率的增大,混合物折射率的变化较小,因此在某特定频率下,折射率和 PVC 浓度不满足线性关系。此外,根据朗伯-比尔定律<sup>[26]</sup>,物质的吸光度与吸光物质的浓度及吸收层厚度应该呈正比的关系,但在现实环境中,除了一部分太赫兹波被样品吸收外,还会有反射和散射使太赫兹波损失,或两种物质混合不均匀,两种物质的分散作用等导致透光率减小,使透射比减小,实际测量的吸光度增大,标准曲线偏离直线向吸光度轴弯曲。因此,在该实验中,选择了更能代表该混合物某频率下的拟合曲线去定量分析浓度和测得的光学参数之间的关系。故通过太赫兹时域光谱技术识别塑料混合物的成分和含量是可行的,由塑料混合物制成的太赫兹组件在太赫兹范围内将具有更高的实用性。

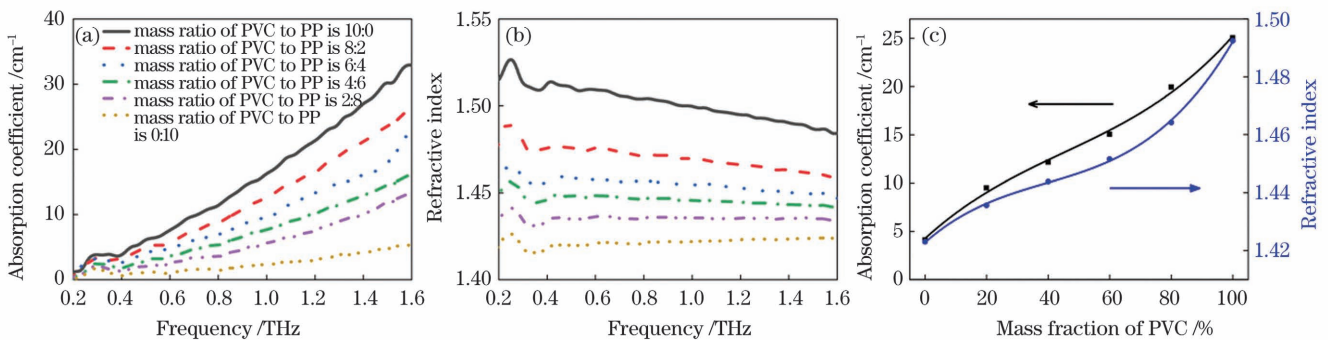


图 3 随质量比变化的 PVC-PP 的太赫兹光谱。(a)频率-吸收系数谱;(b)频率-折射率谱;(c)在 1.3 THz 下测量的 PVC 的质量分数对折射率和吸收系数的影响

Fig. 3 Terahertz spectra of PVC-PP for different mass ratios. (a) Frequency-absorption coefficient spectra; (b) frequency-refractive index spectra; (c) effects of mass fraction of PVC on refractive index and absorption coefficient measured at 1.3 THz

### 3.3 塑料-填料混合物的表征

在工业生产中,通过在聚合物中加入填料,可以达到改变性能和降低成本的效果<sup>[27-28]</sup>。CaCO<sub>3</sub> 和高岭土作为最常见的填料,被广泛应用于生产中。高岭土通常被用来填充塑料,提高其防水性,抗氧渗透,保护工业中的钢材不受腐蚀<sup>[29-30]</sup>。作为一种无机填料,CaCO<sub>3</sub> 被广泛用于塑料加工行业,以降低成本,提高产品的尺寸稳定性、强度和表面光泽度<sup>[31]</sup>。如图 4 所示,通过太赫兹时域光谱技术对填充物质量分数为 0%~50% 的混合物进行了表征。其中,图 4(a1)~(a6)是 HDPE、PP 和 PVC 与质量分数为 0%~50% 的 CaCO<sub>3</sub> 混合后的吸收系数和折射率曲线图,图 4(b1)~(b6)是 HDPE、PP 和 PVC 与质量分数为 0%~50% 的高岭土混合后的吸收系数和折射率曲线图,可以看出,随着 CaCO<sub>3</sub> 浓度的增加,混合物的吸收系数在 0.2~1.6 THz 范围内随着频率的增加而增加,特别是在高频率下。吸收系数和折射率随着混合物中填充物浓度的增加而增加。与高岭土混合后的塑料共混物的光学参数(吸收系数和折射率)的变化小于与其相应的 CaCO<sub>3</sub>。其中,从图 4 左侧的吸收系数中可以看到,填料高岭土本身在 1.1 THz 处有一个明显

的吸收峰,这可能与高岭土本身的双侧堆垛结构相关<sup>[32]</sup>,在塑料-高岭土混合物中,随着高岭土含量的增加,吸收峰更加明显。此外,填料对塑料的折射率有调节作用,折射率均随着填料浓度的增加而增大。CaCO<sub>3</sub> 对折射率的影响较大,而高岭土的影响则相对较小。在图 5 中,通过建立相关曲线来表征光学参数对填料浓度的依赖性,进而推测未知的样品种类和含量。其中光学参数和填料浓度之间的关系为

$$\alpha(\omega) = B_0 + B_1x + B_2x^2, \quad (4)$$

$$n(\omega) = C_0 + C_1x + C_2x^2, \quad (5)$$

式中:截距  $B_0$ 、 $C_0$  及系数  $B_1$ 、 $B_2$ 、 $C_1$ 、 $C_2$  如表 1、2 所示; $x$  为共混物中填料的浓度。表 1 和表 2 是塑料填料混合物吸收系数和折射率的相关参数。图 5(a)、(b)分别是 1.3 THz 处塑料的吸收系数和折射率随 CaCO<sub>3</sub> 浓度的变化,其中 PP 和 HDPE 的吸收系数曲线的变化规律较为接近,但对于折射率,HDPE 的调制作用更强,这是由于 HDPE 的高透性使得 CaCO<sub>3</sub> 本身的光学性质更清晰地表现了出来。类似地,图 5(c)、(d)是 1.3 THz 处塑料的吸收系数和折射率随高岭土浓度的变化,其中,PP 和 HDPE 的吸收系数曲线的变化规律相近,但折射率中高岭土对 HDPE

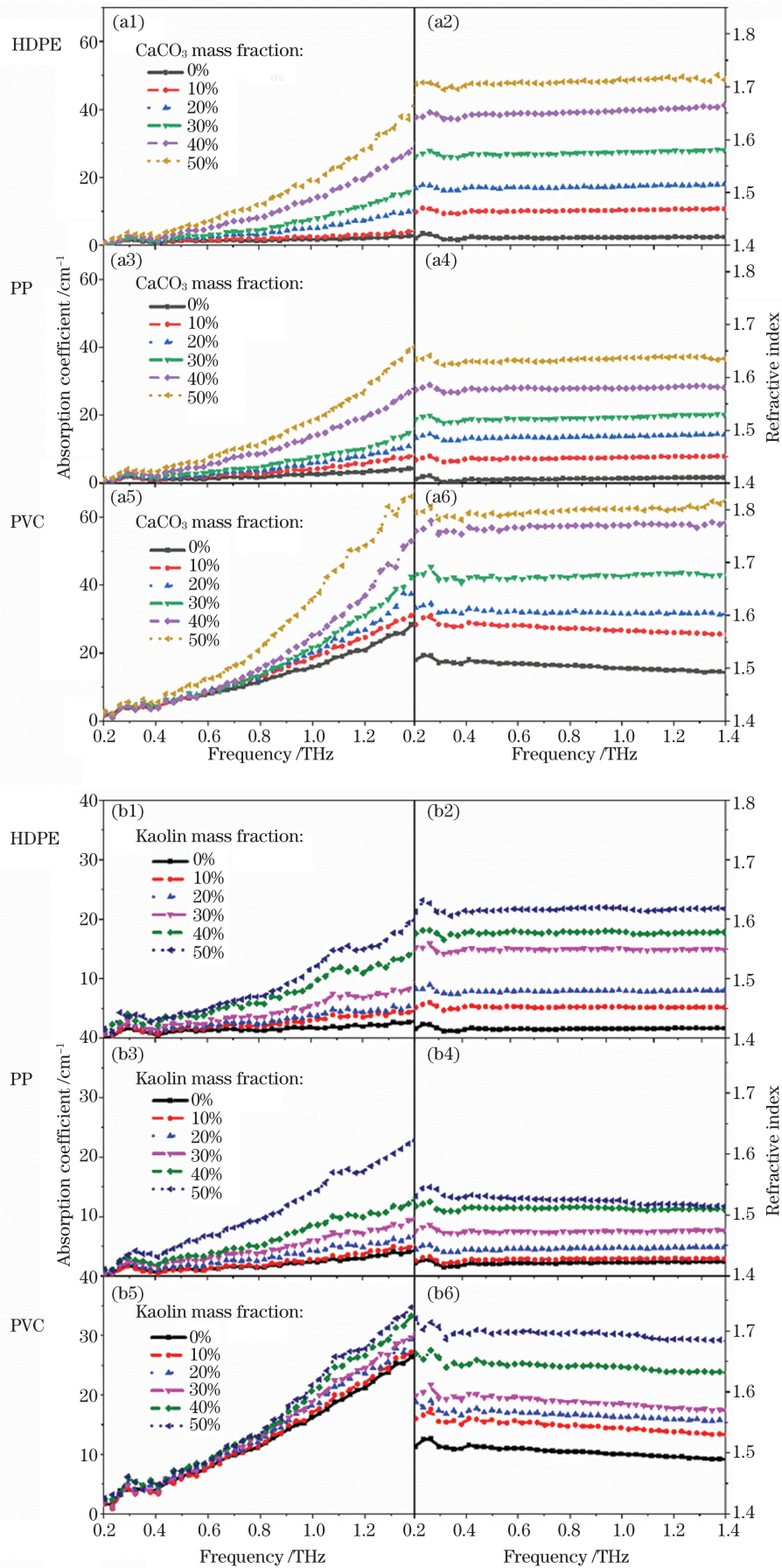


图 4 HDPE、PP 和 PVC 分别与不同填料混合物的频率-吸收系数和频率-折射率相关曲线

Fig. 4 Frequency-absorption coefficient and frequency-refractive index correlation curves of HDPE, PP, and PVC mixed with different fillers

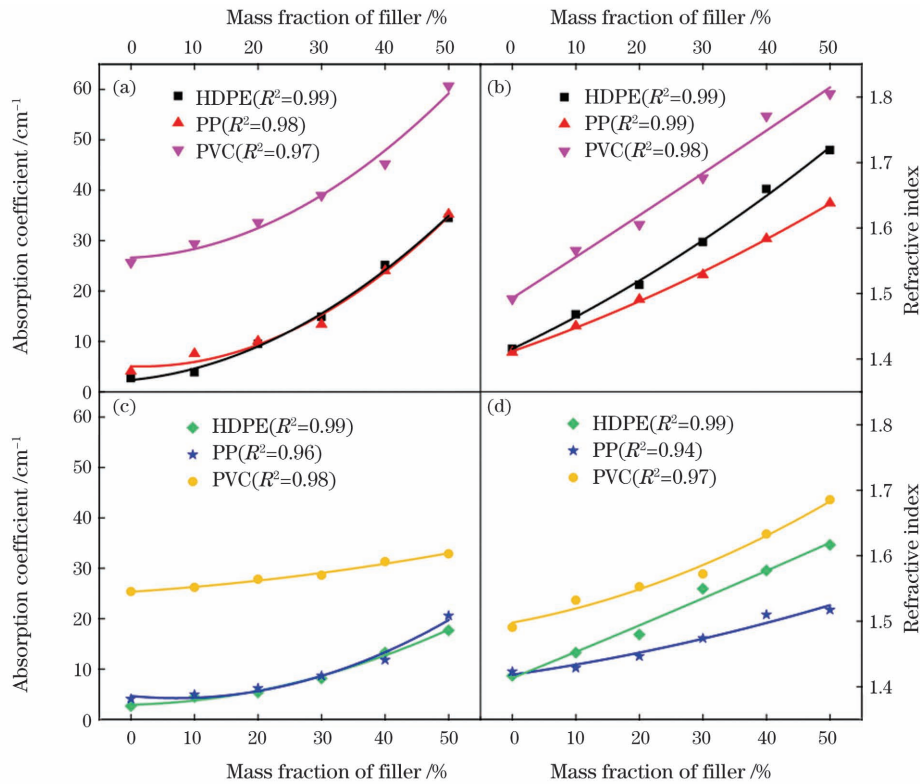


图 5 1.3 THz 处塑料-填料混合物的光学参数随填料浓度的变化。(a)混合物的吸收系数随 CaCO<sub>3</sub> 浓度的变化;(b)混合物的折射率随 CaCO<sub>3</sub> 浓度的变化;(c)混合物的吸收系数随高岭土浓度的变化;(d)混合物的折射率随高岭土浓度的变化

Fig. 5 Optical parameters of plastic-filler mixtures versus filler concentration at 1.3 THz. (a) Absorption coefficient of mixture versus CaCO<sub>3</sub> concentration; (b) refractive index of mixture versus CaCO<sub>3</sub> concentration; (c) absorption coefficient of mixture versus Kaolin concentration; (d) refractive index of mixture versus Kaolin concentration

表 1 不同塑料-填料共混物的吸收系数的方程计算系数

Table 1 Equation calculation coefficients of absorption coefficient of different plastic-filler blends

Plastic-filler	$B_0$	$B_1$	$B_2$
HDPE-CaCO <sub>3</sub>	2.33448 ± 0.82600	12.25343 ± 7.76956	105.88678 ± 14.91574
PP-CaCO <sub>3</sub>	5.06831 ± 1.48516	-4.07601 ± 13.96981	127.17168 ± 26.81878
PVC-CaCO <sub>3</sub>	26.62112 ± 1.84247	5.43897 ± 17.33076	119.50486 ± 33.27101
HDPE-Kaolin	2.93417 ± 0.58450	3.05178 ± 5.49800	53.55443 ± 10.55487
PP-Kaolin	4.66624 ± 1.06257	-11.96193 ± 9.99485	84.20270 ± 19.18778
PVC-Kaolin	25.34433 ± 0.37020	8.25077 ± 3.48219	14.18593 ± 6.68500

表 2 不同塑料-填料共混物的折射率的方程计算系数

Table 2 Equation calculation coefficients of refractive indices of different plastic-filler blends

Plastic-filler	$C_0$	$C_1$	$C_2$
HDPE-CaCO <sub>3</sub>	1.41548 ± 0.00718	0.45779 ± 0.06758	0.31674 ± 0.12973
PP-CaCO <sub>3</sub>	1.41191 ± 0.00335	0.33582 ± 0.03156	0.22995 ± 0.06058
PVC-CaCO <sub>3</sub>	1.49298 ± 0.01599	0.62482 ± 0.15042	0.03751 ± 0.28878
HDPE-Kaolin	1.41333 ± 0.01084	0.39423 ± 0.10199	0.03782 ± 0.1958
PP-Kaolin	1.41838 ± 0.00884	0.13914 ± 0.08311	0.14634 ± 0.15955
PVC-Kaolin	1.49792 ± 0.01079	0.17731 ± 0.10153	0.38627 ± 0.19490

的影响要高于 PP。通过图 5 和表 1、2 可以看出,填料 CaCO<sub>3</sub> 对塑料的光学参数的影响要高于高岭土。在

PVC-高岭土共混物中,高岭土对 PVC 的吸收系数的影响很小,但通过太赫兹时域光谱技术,可以对填料含

量进行表征。因此,我们认为太赫兹时域光谱技术在工业生产中的塑料质量检测方面有良好的应用前景,可以用于定量检测塑料共混物中填料的浓度。

### 3.3 微塑料吸附甲基橙溶液的表征

近年来,在海岸线、南极、海水、淡水甚至生物体内不断检测出微塑料的存在<sup>[33-34]</sup>,目前微塑料引起的环境污染问题已经引起诸多国家的关注。甲基橙(MO)是废水中常见的偶氮有机化合物<sup>[35]</sup>。微塑料的大比表面积和强疏水性使它能够有效吸附污染物<sup>[36-37]</sup>。为模拟这种现象,我们将粒径小于 74  $\mu\text{m}$  的 HDPE、PP 和 PVC 置于 25mL 50 mg/L 的 MO 溶液中振荡,恒温水浴振荡器转速为 175 r/min,温度为 30  $^{\circ}\text{C}$ ,在 24 h 后提取被微塑料吸附后的 MO 溶液,利用滤芯孔径为 0.22  $\mu\text{m}$  的过滤器,对液体样品进行太赫兹时域光谱检测。太赫兹光谱如图 6 所示,可以看出,MO 原始溶

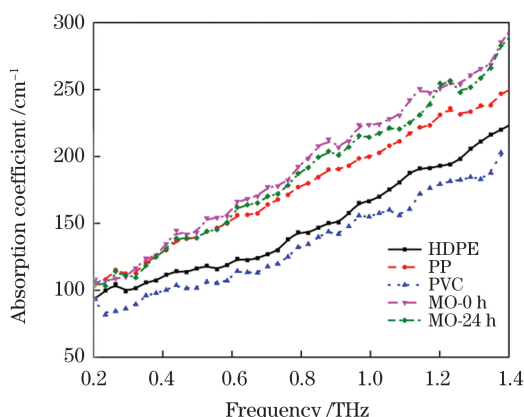


图 6 HDPE、PP 和 PVC 吸附 MO 溶液 24 h 后以及 MO 溶液振荡 24 h 前后的频率-吸收系数相关曲线

Fig. 6 Frequency-absorption coefficient correlation curves of HDPE, PP, and PVC after adsorption of MO solutions for 24 h as well as those before and after oscillation of MO solutions for 24 h

液经过 0 h 和 24 h 后的吸收曲线基本重合,说明实验中 MO 的损失确实是微塑料吸附引起的,证明了实验方法的可靠性。其中,随着频率的升高,吸收系数呈上升趋势,在 24 h 后,在 0.2~1.4 THz 范围内,吸收系数从高到低依次是 PP、HDPE 和 PVC,这表明在微塑料吸附甲基橙的过程中,PVC 的吸附量最高,被 PVC 吸附后的 MO 溶液的浓度最低。为了清晰地观察 PVC 溶液浓度的变化,我们对不同时间点下 PVC 吸附后的 MO 溶液进行了表征,测试结果如图 7 所示,其中参考曲线为液体槽为空槽时的太赫兹曲线。随着时间的增加,MO 溶液的吸收系数减小,这是由于 PVC 对 MO 的吸附使得 MO 溶液的浓度降低,至 24 h 趋于稳定,曲线下降趋势减缓。为了清楚地显示高频率和低频率之间的差异,选择了 0.6 THz 和 1.2 THz 处的吸收系数进行比较,时间和吸收系数之间的关系如图 7 中的插图所示,其中高频处吸收系数的下降更明显。最后,我们尝试比较了不同颗粒大小的 PVC 的吸附现象,选取等量的粒径小于 74  $\mu\text{m}$  和粒径小于 2.6  $\mu\text{m}$  的 PVC 分别置于 25mL 50 mg/L 的 MO 溶液中振荡,经过 3 h 后分别提取吸附后的 MO 溶液,对液体样品进行太赫兹时域光谱检测。不同颗粒大小的 PVC 吸附 MO 后的太赫兹光谱如图 8 所示,粒径小于 74  $\mu\text{m}$  的 PVC 的吸收系数高于粒径小于 2.6  $\mu\text{m}$  的 PVC,这是由于在等量的前提下,颗粒越小的 PVC 比表面积越大,所能吸附的 MO 越多,因此,粒径小于 2.6  $\mu\text{m}$  的 PVC 所处环境中的 MO 浓度越低,吸收系数越小。因为区分效果并不明显,所以在这里进行了三次平行实验,其误差如图 8(b) 所示,为了观看方便,时域谱仅放置了一组实验的结果。在这里,微塑料 PVC 的吸附现象可以通过 THz-TDS 进行检测,这为环境中微塑料的吸附现象提供了一种新的检测方法。

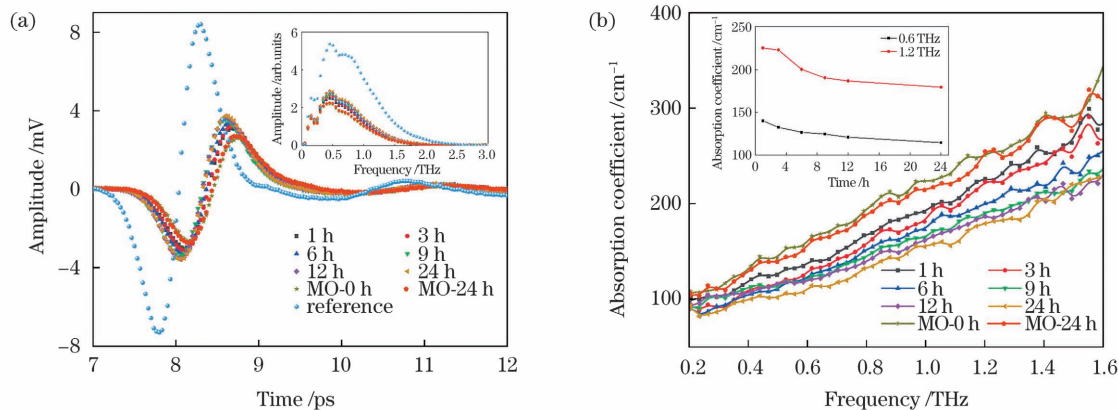


图 7 原始(0 h)、最终(24 h)MO 溶液和被 PVC 吸附不同时间后的 MO 溶液的太赫兹光谱。(a)时域谱,插图为对应的频域谱;(b)频率-吸收系数谱,插图为 0.6 THz 和 1.2 THz 处的时间-吸收系数曲线

Fig. 7 Terahertz spectra of original (0 h), final (24 h) MO solution and MO solution after adsorption by PVC for different time. (a) Time-domain spectra with corresponding frequency spectra shown in inset; (b) frequency-absorption coefficient spectra with time-absorption coefficient curves at 0.6 THz and 1.2 THz shown in inset

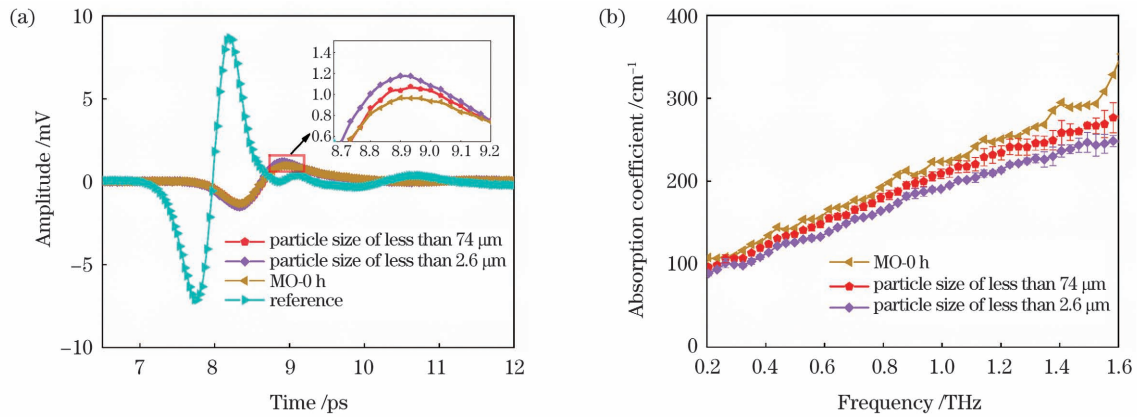


图 8 粒径小于  $74 \mu\text{m}$  和粒径小于  $2.6 \mu\text{m}$  的 PVC 吸附 3 h 后的 MO 溶液的太赫兹光谱。(a)时域谱;(b)频率-吸收系数谱

Fig. 8 Terahertz spectra of MO solutions after adsorption of 3 h by PVC with particle sizes of less than  $74 \mu\text{m}$  and  $2.6 \mu\text{m}$ . (a) Time-domain spectra; (b) frequency-absorption coefficient spectra

## 4 结 论

采用太赫兹时域光谱技术对高密度聚乙烯、聚丙烯和聚氯乙烯及其与填料混合物进行了表征。与单一聚合物相比,聚氯乙烯-聚丙烯两种塑料的混合物的折射率和吸收系数在  $0.2 \sim 1.6 \text{ THz}$  的频率范围内有明显的规律性变化。这对于制造光学元件(如透镜、衍射光栅、衰减过滤器和扩散器)是很有用的。这种调整聚合物光学特性的可控方式将有助于这些材料在太赫兹技术光学元器件制备中的应用。并且混合了不同比例填料的混合物可以通过太赫兹时域光谱技术进行鉴别。此外,三种塑料的时域谱和吸收系数也与组成样品的颗粒大小有关,尤其是当颗粒大小与太赫兹波长相当时,其散射效应更明显。太赫兹时域光谱技术可以检测出三种塑料不同的吸附能力以及颗粒大小不同的 PVC 和 PVC 在不同时间下对甲基橙的吸附能力的差异。研究结果证明了太赫兹时域光谱技术用于识别和检测塑料及其混合物的可行性和前景,并为环境中微塑料的吸附行为提供了一种新的表征方法。预计它与分光光度法和傅里叶红外光谱等技术相结合,可以促进微塑料环境行为的定量和定性分析,为研究微塑料对自然界的影响提供支持。

## 参 考 文 献

[1] 王喜梅, 张振, 赵志鸿, 等. 2015 年我国工程塑料应用进展[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(6): 114-123.  
Wang X M, Zhang Z, Zhao Z H, et al. Advance in the engineering plastics application of China in 2015[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(6): 114-123.

[2] 孙佳莹, 白梦遥, 王茹, 等. 乙基马来酰胺酸类物质对聚氯乙烯的热稳定及修复性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(12): 76-80, 87.  
Sun J Y, Bai M Y, Wang R, et al. Effect of ethyl bismaleamic acid on thermal stability and repair performance of polyvinyl chloride[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(12): 76-80, 87.

[3] Behboudi A, Jafarzadeh Y, Yegani R. Polyvinyl chloride/polycarbonate blend ultrafiltration membranes for water treatment[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 534: 18-24.

[4] 杨婷, 叶有明, 徐秋菊. 纳米  $\text{CaCO}_3$  对 PP/BF 复合材料性能影响[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(5): 44-48.  
Yang T, Ye Y M, Xu Q J. Effect of nano calcium carbonate on properties of PP/BF composites [J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(5): 44-48.

[5] 郑玉婴, 王灿耀, 傅明连. 硬聚氯乙烯/蒙脱土纳米复合材料的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(5): 293-295, 299.  
Zheng Y Y, Wang C Y, Fu M L. Preparation and study on properties of the UPVC/MMT nanocomposites [J]. Polymeric Materials Science & Engineering, 2005, 21(5): 293-295, 299.

[6] 包振宗, 陈智锋, 祁增华, 等. 聚氯乙烯微塑料对典型单萜基菲的吸附机制[J]. 色谱, 2021, 39(8): 870-877.  
Bao Z Z, Chen Z F, Qi Z H, et al. Adsorption mechanism of typical monohydroxyphenanthrene on polyvinyl chloride microplastics [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2021, 39(8): 870-877.

[7] Ma J, Zhao J H, Zhu Z L, et al. Effect of microplastic size on the adsorption behavior and mechanism of triclosan on polyvinyl chloride [J]. Environmental Pollution, 2019, 254: 113104.

[8] 刘陵玉, 常天英, 李珂, 等. 基于太赫兹辐射的黄芩苷光谱分析及定量检测[J]. 中国激光, 2020, 47(3): 0314001.  
Liu L Y, Chang T Y, Li K, et al. Spectral analysis and quantitative detection of baicalin based on terahertz radiation [J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(3): 0314001.

[9] Ferguson B, Zhang X C. Materials for terahertz science and technology [J]. Nature Materials, 2002, 1(1): 26-33.

[10] Huang H C, Qiu P Y, Panzai S, et al. Continuous-wave terahertz high-resolution imaging via synthetic hologram extrapolation method using pyroelectric detector [J]. Optics & Laser Technology, 2019, 120: 105683.

[11] 周桐宇, 李丽娟, 任姣姣, 等. 基于 FDTD 的玻璃纤维增强复合材料脉冲太赫兹无损检测 [J]. 光学学报, 2020, 40(12): 1226002.  
Zhou T Y, Li L J, Ren J J, et al. Pulsed terahertz nondestructive testing of glass fiber reinforced plastics based on FDTD [J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(12): 1226002.

[12] 张献生, 常天英, 崔洪亮, 等. 天然橡胶热氧老化的太赫兹介电谱研究 [J]. 中国激光, 2020, 47(12): 1214001.  
Zhang X S, Chang T Y, Cui H L, et al. Terahertz dielectric spectra for thermal oxygen aging of natural rubber [J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(12): 1214001.

[13] Hao S B, Zhang Z L, Ma Y Y, et al. Terahertz lens fabricated by natural dolomite [J]. Chinese Physics Letters, 2019, 36(12): 124205.

[14] Ma Y Y, Huang H C, Hao S B, et al. Investigation of copper sulfate pentahydrate dehydration by terahertz time-domain spectroscopy [J]. Chinese Physics B, 2019, 28(6): 060702.



- [15] Ma Y Y, Huang H C, Hao S B, et al. Insights into the water status in hydrous minerals using terahertz time-domain spectroscopy[J]. Scientific Reports, 2019, 9: 9265.
- [16] 王洋, 林振衡, 唐天赐, 等. 基于太赫兹波的氟橡胶材料热损伤检测[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(17): 173003.  
Wang Y, Lin Z H, Tang T C, et al. Thermal damage detection of fluororubber material based on terahertz wave[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(17): 173003.
- [17] Hao S B, Huang H C, Ma Y Y, et al. Characterizations of the calamine tablets by terahertz time-domain spectroscopy [J]. Optik, 2019, 187: 278-284.
- [18] Wichmann M, Mondol A S, Kocic N, et al. Terahertz plastic compound lenses [J]. Applied Optics, 2013, 52 (18): 4186-4191.
- [19] Islam M S, Cordeiro C M B, Nine M J, et al. Experimental study on glass and polymers: determining the optimal material for potential use in terahertz technology [J]. IEEE Access, 2020, 8: 97204-97214.
- [20] 王鹤, 赵国忠. 几种塑料的太赫兹光谱检测 [J]. 光子学报, 2010, 39(7): 1185-1188.  
Wang H, Zhao G Z. Terahertz spectroscopic inspection of several kinds of plastic[J]. Acta Photonica Sinica, 2010, 39(7): 1185-1188.
- [21] D'Angelo F, Mics Z, Bonn M, et al. Ultra-broadband THz time-domain spectroscopy of common polymers using THz air photonics[J]. Optics Express, 2014, 22(10): 12475-12485.
- [22] Arthur C, Baker J, Bamford H. Proceedings of the international research workshop on the occurrence, effects and fate of microplastic marine debris [EB/OL]. [2021-03-04]. <https://marinedebris.noaa.gov/proceedings-international-research-workshop-microplastic-marine-debris>.
- [23] Browne M A, Dissanayake A, Galloway T S, et al. Ingested microscopic plastic translocates to the circulatory system of the mussel, *Mytilus edulis* (L) [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(13): 5026-5031.
- [24] 王彤, 胡献刚, 周启星. 环境中微塑料的迁移分布、生物效应及分析方法的研究进展[J]. 科学通报, 2018, 63(4): 385-395.  
Wang T, Hu A, Zhou Q X. The research progress in migration, distribution, biological effects and analytical methods of microplastics[J]. Chinese Science Bulletin, 2018, 63(4): 385-395.
- [25] Mie G. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen [J]. Annalen Der Physik, 1908, 330(3): 377-445.
- [26] 苏海霞, 张朝晖, 赵小燕, 等. 太赫兹谱定量测试中朗伯比尔定律表征形式分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(12): 3180-3186.  
Su H X, Zhang Z H, Zhao X Y, et al. The lambert-beer's law characterization of formal analysis in terahertz spectrum quantitative testing [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(12): 3180-3186.
- [27] 鲁博文, 羿庄城, 吴艳光, 等. 几种填料对偏高岭土-粉煤灰地质聚合物的增强改性[J]. 武汉工程大学学报, 2020, 42(3): 293-297.
- Lu B W, Yi Z C, Wu Y G, et al. Reinforcement and modification of metakaolin-fly ash based geopolymer with several fillers[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2020, 42 (3): 293-297.
- [28] 刘敬福, 徐平, 于英华, 等. 填料对聚合物矿物混凝土性能影响的实验研究[J]. 非金属矿, 2014, 37(2): 36-39.  
Liu J F, Xu P, Yu Y H, et al. Experiment research on effect of filler on properties of polymer mineral concrete [J]. Non-Metallic Mines, 2014, 37(2): 36-39.
- [29] 朱华. 高岭土应用的工业进展及现状 [J]. 矿业工程, 2005, 3 (6): 25-26.  
Zhu H. Status & future of application of Kaolin in industrial fields[J]. Mining Engineering, 2005, 3(6): 25-26.
- [30] Qu M N, Liu S S, He J M, et al. Fabrication of recyclable and durable superhydrophobic materials with wear/corrosion-resistance properties from Kaolin and polyvinylchloride [J]. Applied Surface Science, 2017, 410: 299-307.
- [31] 朱珊. 碳酸钙表面处理及其在聚合物改性中的应用 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2016: 9-10.  
Zhu S. Surface modification and application of calcium carbonate in the polymers [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2016: 9-10.
- [32] 李羿璋. 基于太赫兹时域光谱技术的油页岩生油潜力的研究 [D]. 北京: 中国石油大学, 2018: 95.  
Li Y Z. Study on oil potential of oil shale based on terahertz time domain spectroscopy [D]. Beijing: China University of Petroleum, 2018: 95.
- [33] Liu K, Wu T N, Wang X H, et al. Consistent transport of terrestrial microplastics to the ocean through atmosphere [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(18): 10612-10619.
- [34] 林陆健, 汤帅, 王学松, 等. 聚乙烯微塑料对水溶液中孔雀石绿的吸附机理 [J]. 环境化学, 2020, 39(9): 2559-2566.  
Lin L J, Tang S, Wang X S, et al. Adsorption mechanism of malachite green from aqueous solution by polyethylene microplastics [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39 (9): 2559-2566.
- [35] 张霞, 陈小燕, 刘奎发, 等. 糠醛渣对水中甲基橙的吸附性能 [J]. 环境科学研究, 2019, 32(3): 507-512.  
Zhang X, Chen X Y, Liu K F, et al. Adsorption of methyl orange by furfural residue [J]. Research of Environmental Sciences, 2019, 32(3): 507-512.
- [36] 刘鹏, 王焯钰, 吴小伟, 等. 粒径对聚苯乙烯微塑料吸附环丙沙星的影响 [J]. 环境化学, 2020, 39(11): 3153-3160.  
Liu P, Wang H Y, Wu X W, et al. Effects of particle size on the adsorption of ciprofloxacin on polystyrene microplastics [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(11): 3153-3160.
- [37] 俞海睿, 陈启晴, 施华宏. 水生环境中微塑料自身及负载有机污染物的生物富集效应 [J]. 科学通报, 2021, 66(20): 2504-2515.  
Yu H R, Chen Q Q, Shi H H. The bioaccumulation effects of microplastics and associated organic pollutants in the aquatic environment [J]. Chinese Science Bulletin, 2021, 66(20): 2504-2515.

# Detection of Plastics Based on Terahertz Time-Domain Spectroscopy

Zhang Tong, Huang Haochong<sup>\*</sup>, Zhang Zili, Gao Hua, Gao Lu, Zheng Zhiyuan<sup>\*\*</sup>

*School of Science, China University of Geosciences, Beijing 100083, China*

## Abstract

**Objective** Plastics have a wide range of applications in the medical device, textile, construction, and automotive industries by virtue of low cost and high performance. Information on the radiation intensity of samples can be obtained by conventional detection methods, while information on other parameters such as phase and refractive index are not available. Terahertz time-domain spectroscopy is a low destructive, non-contact, high penetration and high sensitivity technique with a wide range of applications in material property analysis. In this paper, terahertz time-domain spectroscopy is used to characterize particle size, type and content of blends as well as absorption properties of high-density polyethylene (HDPE), polypropylene (PP), and polyvinyl chloride (PVC). The variations of optical parameters (refractive index and absorption coefficient) of PVC-PP blends in the range of 0.2–1.6 THz with content and frequency are compared and analyzed, and the variations of optical parameters of HDPE, PP, and PVC blended with calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) and Kaolin fillers in the range of 0.2–1.4 THz with content and frequency are characterized and the correlation curves are established. A database is provided for the effective use of the optical properties of plastics in the terahertz range, which can be used as a supplement to the near-infrared spectroscopy plastic detection method and provides a technical means to monitor the filler content in industrial production. In addition, the terahertz time-domain spectroscopy technique can distinguish the absorption of common seawater pollutant methyl orange by different micro-plastics. These phenomena have important implications for the analysis of the environmental pollution of micro-plastics.

**Methods** PP, PVC and HDPE plastic particles with different particle sizes (less than 74  $\mu\text{m}$  and 178  $\mu\text{m}$ ) are prepared. First, PVC and PP with particle size of less than 74  $\mu\text{m}$  are mixed in a mortar and pressed into PVC-PP mixtures with different proportions.  $\text{CaCO}_3$  and Kaolin powder with the mass fraction of 0%–50% is added to PVC, PP, and HDPE, respectively. In the above experiments, 0.2 g mixed powder samples are mixed in a mortar for 20 min and pressed with a hydraulic press at 10 MPa for 2 min. The diameter of the sample is 13 mm and the thickness is 1–2 mm. The samples are tested by terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS) at 22  $^{\circ}\text{C}$  and 2% humidity to avoid moisture entering the samples to influence the experimental results. The liquid samples are placed in a liquid bath with a thickness of 0.1 mm. The THz-TDS system is used in the transmission mode without considering the influence of multiple reflection of terahertz pulses.

**Results and Discussions** The terahertz spectral lines of PP, HDPE and PVC with particle size of less than 74  $\mu\text{m}$  are different in the range of 0.2–1.6 THz. The scattering effect becomes stronger when the particle size is close to the wavelength, and the absorbance of the samples at the same frequency is higher (Fig. 2). To avoid the influence of scattering effect of plastics, we mix the PVC and PP with particle size of less than 74  $\mu\text{m}$ , and we find that the absorbance and refractive index increase with the increase of the PVC mass ratio (Fig. 3). The utility of terahertz elements made from the blends in the terahertz range can be improved by the curve fitting of the mixing results. Blends of three plastics (PVC, PP and HDPE) with two fillers (Kaolin and calcium carbonate) are characterized separately (Fig. 4). The dependence of optical parameters on filler concentration is characterized by establishing the correlation curves (Fig. 5), where  $\text{CaCO}_3$  has a greater effect on the samples than Kaolin. The high absorbance of PVC could be clearly distinguished from those of the other two plastics, and the effects of filler on HDPE and PP are closer but distinguishable by observing the fitting parameters (Tables 1 and 2). Finally, the absorption effect of plastics is explored. The adsorption phenomenon of micro-plastics could be distinguished by THz-TDS (Fig. 6), and the absorption effect of PVC is stronger than those of the other two plastics. The absorption reaction within 24 h could be distinguished by THz-TDS (Fig. 7), and the smaller the particle size of the plastic, the stronger its absorption capacity (Fig. 8).

**Conclusions** In this paper, HDPE, PP, PVC and their filler-containing compounds are characterized by the terahertz time-domain spectroscopy. The characterizations of refractive indices and absorbance of PVC-PP blends compared to those of single polymers are useful for the fabrication of terahertz optical components. Blends made with different proportions of fillers can be identified by the terahertz time-domain spectroscopy technique. In addition, the time-domain spectra and absorbance of three plastics are related to the particle sizes of the constituent samples. The terahertz time-domain spectroscopy technique can detect different absorption capacities of three plastics and the differences in the absorption capacity to methyl orange of plastics at different time or with different particle sizes. Our study highlights the feasibility and promise of the terahertz time-domain spectroscopy for the identification and detection of plastics and their mixtures, and provides a new characterization method for the absorption behaviors of micro-plastics in the environment.

**Key words** spectroscopy; terahertz spectroscopy; absorption coefficient; micro-plastics; absorption