

基于太赫兹时域光谱的塑化剂定量分析

张放¹, 刘丽萍², 宋茂江², 杨霏^{2*}

¹贵阳职业技术学院生化工程系, 贵州 贵阳 550081;

²贵州省计量测试院, 贵州 贵阳 550003

摘要 利用太赫兹时域光谱结合化学计量学对塑化剂定量检测技术进行了研究。提出了一种利用太赫兹透射光谱测量超薄液体样品光学常数的新方法。利用该方法,以一种典型塑化剂——邻苯二甲酸二丁酯(DBP)为例,采用内径为200 μm 的比色皿作为样品载体测量了不同浓度 DBP-无水乙醇和 DBP-乙醇-水溶液在太赫兹波段下的折射率和吸收系数。结果表明随着 DBP 含量的增加, DBP-乙醇溶液和 DBP-乙醇-水溶液在太赫兹波段(0.2~1.1 THz)的光学参数随 DBP 浓度均呈有规律的变化。根据吸收系数面积、平均折射率相对 DBP 浓度变化曲线建立了未知溶液 DBP 含量的预测模型。该研究表明太赫兹时域光谱技术可能成为快速检测白酒等含乙醇饮料中塑化剂含量的新方法。

关键词 光谱学; 定量分析; 太赫兹; 塑化剂; 光学常数

中图分类号 O433.4 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP54.033002

Quantitative Analysis of Plasticizer Based on Terahertz Time-Domain Spectroscopy

Zhang Fang¹, Liu Liping², Song Maojiang², Yang Fei²

¹Department of Biochemical Engineering, Guiyang Vocational and Technical College, Guiyang, Guizhou 550081, China;

²Guizhou Institute of Metrology, Guiyang, Guizhou 550003, China

Abstract The quantitative analysis for plasticizer based on terahertz (THz) time-domain spectroscopy and chemometrics is studied. A novel method for measuring the optical constants of thin liquid samples using THz transmission spectrum is presented. Taking a typical plasticizer, dibutyl phthalate (DBP) as an example, we use the method to determine the refractive index and absorption coefficient of DBP-ethanol and DBP-ethanol-water solutions with different DBP concentrations in THz regime, where a 200 μm path length cuvette is adopted as the sample holder. The results show that the optical constants of DBP-ethanol and DBP-ethanol-water solutions in the terahertz band (0.2-1.1 THz) change regularly corresponding to the DBP content. According to the average refractive index and absorption area the prediction model of DBP concentration in unknown solutions is constructed. The results demonstrate that the THz spectroscopy is a potential method for rapid identification of trace plasticizer in wine or other soft drinks.

Key words spectroscopy; quantitative analysis; terahertz; plasticizer; optical constant

OCIS codes 300.6495; 300.6300; 070.4790

1 引言

塑化剂又称增塑剂^[1],是工业上被广泛使用的高分子材料助剂,在塑料加工中添加这种物质,可以使其柔韧性增强,容易加工,可合法用于工业用途。但是由于塑化剂具有雌激素的特征及抗雄激素生物效应,会干扰动物和人体正常的内分泌功能,引起内分泌系统紊乱,在体内长期积累会导致畸形、癌变和突变^[2],因

收稿日期: 2016-10-24; 收到修改稿日期: 2016-11-22

基金项目: 国家自然科学基金(21503045)、贵州省科学基金(J20142107)、贵阳职业技术学院科研项目(GYZGY2016YB-36)

作者简介: 张放(1986—),女,硕士,讲师,主要从事药物分析、光谱分析方面的研究。E-mail: cafeznse@126.com.

* 通信联系人。E-mail: yfl8610@mail.ustc.edu.cn

此被列入食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂名单。近期发生的台湾塑化剂事件和酒鬼酒增塑剂事件是典型的塑化剂污染事件。针对食品和环境中的塑化剂的检测方法的研究也迅速开展起来。目前,常用的检测方法有气相色谱法^[3-4]、高效液相色谱法^[5-7]、气质联用法^[8-10]、液质联用法^[11-12]、离子迁移谱法^[13]等。我国颁布了食品中塑化剂检测的标准方法^[14],但该方法使用了大量化学试剂,污染环境;前处理过程复杂,样品检测周期长,主要用于实验室的样品检测,难以用于大宗样品的快速筛查分析。因此,研究邻苯二甲酸酯类的快速筛查无损检测技术,作为色谱、质谱等测量技术的有益补充,具有广阔的应用前景。

太赫兹时域光谱(THz-TDS)对大分子结构和空间构型非常敏感,可以鉴别出分子结构差别很小的物质,成功实现了许多物质的无损检测^[15-21]。近期有不少学者开始研究基于太赫兹时域光谱的塑化剂检测方法。岳凌月等^[22]利用反射式和透射式 THz 系统分别测量了两种塑化剂的折射率和吸收系数。Liu 等^[23]测量了三种塑化剂——邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二辛酯(DEHP)在 THz 波段的吸收系数并结合分子模拟指认了它们的振动模式。赵丽君等^[24]更进一步分析了 DBP-正己烷和 DBP-无水乙醇中 DBP 的含量。由于水对 THz 波的强力吸收(1 THz 处吸收系数约 250 cm^{-1} ^[25]),透过白酒样品的 THz 信号非常小以致无法探测,因而白酒中塑化剂的检测受到严重制约。为此,本文利用一种超薄的比色皿作为样品载体,提出了一种超薄样品的光学常数提取算法,使得样品对 THz 波的吸收足够小。在此基础上,通过折射率、吸收系数等光学参数来表征 DBP 的含量,分别测量了 DBP-无水乙醇和 DBP-乙醇-水混合溶液中 DBP 的含量。该方法简单有效且无损于样品,为白酒等含乙醇饮品中塑化剂含量的快速检测提供了新的思路和方法。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

透射式 THz-TDS 系统示意图如图 1 所示,飞秒光纤激光器(波长 $\lambda = 1570 \text{ nm}$,平均功率 $P_{av} = 280 \text{ mW}$,脉宽 28 fs ,重复频率 80 MHz)发出的激光聚焦在光电导天线上产生 THz 波。该系统的有效带宽为 $0.15 \sim 3 \text{ THz}$,动态范围 60 dB 。整个实验过程中,太赫兹光路部分充满干燥空气使得空气湿度保持在 4% 以下,并且温度保持在 $(22 \pm 0.5) \text{ }^\circ\text{C}$ 。

实验的 DBP 标准品(纯度 98.5%)是从 Dr. Ehrenstorfer 公司购买并在室温下储存。其他实验所需的化学物质均从 Sigma-Aldrich 公司购买。样品没有任何进一步的化学处理,以确保样品纯度。实验所用的蒸馏水(纯度 99.9%)和液态乙醇(纯度 99.9%)均从阿拉丁公司购买。实验采用内径 $200 \mu\text{m}$,壁厚 2 mm 的石

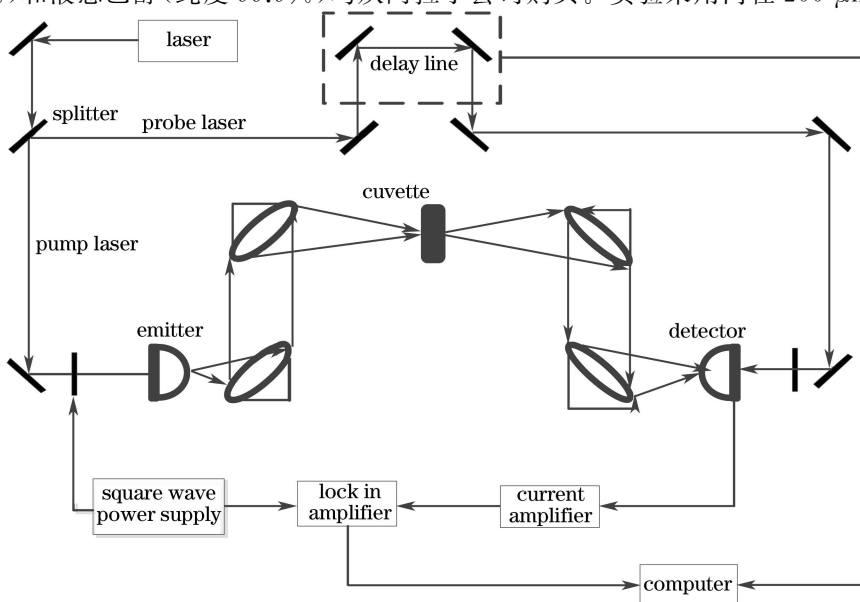


图 1 透射式 THz-TDS 系统

Fig. 1 Schematic of transmission THz-TDS system

英比色皿(宜兴市精瑞光学元件厂)作为液体样品载体。液体样品和比色皿壁的复折射系数分别为 \bar{n}_1 和 \bar{n}_2 。

2.2 光谱数据处理方法

为了使 THz 波透过样品后的信号有足够的信噪比,采用了 200 μm 内径的比色皿。由于 THz 信号在样品中多重反射会发生叠加,文献[23]中的光学参数提取算法不再适用,需要研究新的数据处理算法。采用太赫兹时域光谱提取液体样品的光学常数,通过空比色皿的信号为参考信号 E_{ref} ,通过装有样品的比色皿的信号为样品信号 E_{sam} ,表示为

$$E_{\text{sam}} = E_0 T_{01} T_{12} P_1 (l_1 + l_3) P_2 l_2 T_{21} T_{10} \left[1 + \sum_{i=1}^M (R_{21}^2 P_2 l_2^2)^i \right], \quad (1)$$

$$E_{\text{ref}} = E_0 T_{01} T_{10} P_1 (l_1 + l_3) P_0 l_2 T_{01} T_{10} \left[1 + \sum_{i=1}^M (R_{01}^2 P_0 l_2^2)^i \right], \quad (2)$$

式中 $T_{\text{ab}}(f) = \frac{2\bar{n}_a}{\bar{n}_a + \bar{n}_b}$ 和 $R_{\text{ab}}(f) = \frac{\bar{n}_b - \bar{n}_a}{\bar{n}_a + \bar{n}_b}$ 分别表示 THz 波从介质 a 到介质 b 的透射系数和反射系数,

$P_a(f, d) = \exp\left[-j \frac{2\pi\bar{n}_a f d}{c}\right]$ 表示在介质 a 中传播距离为 d 的传播系数; $\bar{n}_a = n_a - j\kappa_a$ 是 THz 波在介质 a 中的复折射系数, κ_a 为介质 a 的消光系数。由图 2,从左至右,介质 0~3 分别表示空气、比色皿壁、液体样品及比色皿壁。 \bar{n}_1 和 \bar{n}_2 分别表示石英玻璃和样品的复折射率。 c 是在真空中的光速。 j 表示虚数单位。 l_1 和 l_3 是比色皿的壁厚, l_2 为样品厚度。方括号中的内容表示信号在比色皿两壁间的多重反射。需要注意的是,这里忽略了 THz 波在两边比色皿中的多重反射,因为它的反射峰相对于主峰的延时是 25 ps ($l_1 = l_3 = 2 \text{ mm}$, $n_1 \approx 1.94$) 左右,在数据处理时,可以只考虑 THz 信号的主峰。

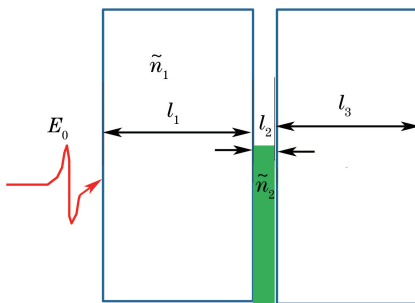


图 2 太赫兹波穿过比色皿示意图

Fig. 2 Schematic of THz wave passing through the cuvette

算法第一步是得到样品折射率 n_2 和消光系数 κ_2 的初始值。在不考虑反射的情况下,对于初始样品厚度值 L_0 , n_2 和 κ_2 的值可以近似表示为^[23]

$$n_{2,\text{initial}}(f) = 1 - \frac{\arg[H_{\text{measure}}(f)]c}{2\pi f L_0}, \quad (3)$$

$$\kappa_{2,\text{initial}}(f) = \frac{c}{2\pi f L_2} \left[\ln \frac{n_2 (n_1 + 1)^2}{(n_1 + n_2)^2} - \ln |H_{\text{measure}}(f)| \right], \quad (4)$$

式中 $H_{\text{measure}}(f)$ 表示实验中测得的传递函数, $\arg(\cdot)$ 表示幅角。

光学常数测量结果的振荡现象是由样品实际厚度与计算时采用的厚度值之间的误差造成。在计算中采用精确的样品厚度值,光学常数测量结果的振荡现象将消失^[26]。也就是说,为了消除多重反射的影响,需要精确得到样品厚度值。为此,通过数值方法求解使得理论传递函数与实验测得传递函数的差最小的样品厚度值就是最优的样品厚度值。理论上的传递函数可以表示为

$$H(n_2, \kappa_2, l_2) = \frac{E_{\text{sam}}}{E_{\text{ref}}} = \frac{(\bar{n}_1 + 1)^2 \bar{n}_2}{(\bar{n}_1 + \bar{n}_2)^2} \exp\left[-j(\bar{n}_2 - 1) \frac{2\pi f l_2}{c}\right] \frac{\sum_{g=0}^M \exp[-j(4g\pi f l_2 \bar{n}_2/c)] [(\bar{n}_1 - \bar{n}_2)/(\bar{n}_1 + \bar{n}_2)]^{2g}}{\sum_{g=0}^M \exp[-j4g\pi f l_2/c] [(\bar{n}_1 - 1)/(\bar{n}_1 + 1)]^{2g}}, \quad (5)$$

式中 g 表示反射次数, M 表示在测量时间窗口范围内存在的最大反射次数。

对于一个超薄的样品, 能量高的大多数反射峰值重叠在一起。所以, 可以认为在有限时间窗口范围内有无穷多次反射, 则(5)式可以简化为

$$H(n_2, \kappa_2, l_2) = \bar{n}_2 \exp \left[-j(\bar{n}_2 - 1) \frac{2\pi f l_2}{c} \right] \frac{(\bar{n}_1 + 1)^2 - (\bar{n}_1 - 1)^2 \exp[-j(4\pi f l_2)/c]}{(\bar{n}_1 + \bar{n}_2)^2 - (\bar{n}_1 - \bar{n}_2)^2 \exp[-j(4\pi f l_2 \bar{n}_2)/c]} \quad (6)$$

为了使得三个优化变量具有可比性, 引入三个标量参数 ξ, ψ 和 ζ ,

$$n_2(f) = \xi [n_{2,\text{initial}}(f) - 1] + 1, \quad \kappa_2(f) = \psi \kappa_{2,\text{initial}}(f), \quad l_2 = \zeta L_0 \quad (7)$$

则需要优化的理论传递函数为

$$H(f) = H\{f, \xi [n_{2,\text{initial}}(f) - 1] + 1, \psi \kappa_{2,\text{initial}}(f), \zeta L_0\} \quad (8)$$

利用 Nelder-Mead 寻优算法使得整个频率范围的误差函数 ΔH 最小, 其中三个参数的初始值都是 1, 误差函数定义为

$$\Delta H = \sum_f |H_{\text{theory}}(f) - H_{\text{measure}}(f)| \quad (9)$$

式中 $H_{\text{theory}}(f)$ 是理论传递函数。得到三个参数的最优值 $\xi_{\text{opt}}, \psi_{\text{opt}}, \zeta_{\text{opt}}$ 后, 可以确定厚度最优值 $l_{2,\text{opt}}$ 。相应的样品光学参数为

$$n_{2,\text{opt}}(f) = \xi_{\text{opt}} [n_{2,\text{initial}}(f) - 1] + 1, \quad \kappa_{2,\text{opt}}(f) = \psi_{\text{opt}} \kappa_{2,\text{initial}}(f), \quad l_{2,\text{opt}} = \zeta_{\text{opt}} L_0 \quad (10)$$

利用得到的 $l_{2,\text{opt}}$ 在每一个频率点 f_k 对 $n_2(f_k)$ 和 $\kappa_2(f_k)$ 进行优化, 单个点误差函数为

$$\Delta H(f_k) = ||H_{\text{theory}}(f_k)| - |H_{\text{measure}}(f_k)|| + |\arg[H_{\text{theory}}(f_k)] - \arg[H_{\text{measure}}(f_k)]| \quad (11)$$

吸收系数可以通过公式 $\alpha(f) = 4\pi f \kappa / c$ 获得。

3 结果与讨论

3.1 DBP-无水乙醇混合溶液

配制不同浓度的 DBP-乙醇溶液 (200, 100, 50, 20, 10, 5, 1, 0.5, 0.1, 0.05 g/L) 进行实验。图 3 为不同 DBP 浓度的液体样品的折射率和吸收系数在 0.25~1.05 THz 频率范围内的变化曲线。从图中可以看出, DBP 的折射率是低于乙醇的。随着 DBP 浓度的增加, 溶液的折射率减小。无水乙醇的吸收系数明显大于 DBP, 随着 DBP 浓度的增加, DBP-无水乙醇混合溶液的吸收系数变小。虽然无水乙醇和 DBP 同为极性分子, 但无水乙醇的极性远强于 DBP, 由于无水乙醇中主要极性官能团为—OH, 而 DBP 中主要是 C—O, C=O 及苯环, —OH 的极性强于 C—O, C=O 及苯环, 因此, 如图 3 所示, 随着 DBP 浓度升高, 无水乙醇的含量降低, 故吸收减弱。

选择浓度为 200, 100, 20, 10, 1, 0.5, 0.05 g/L 的 DBP-乙醇溶液在 0.35~0.75 THz 频谱范围的平均折射率作为因变量, 利用 Origin 软件拟合了平均折射率相对于浓度的变化曲线。拟合曲线[图 4(a)]是一个指数函数: $f(x) = 1.53709 + 0.03848 \exp(-x/13.97133) + 0.01949 \exp(-x/875.164)$, 修正决定系数 $R^2 = 0.967$ 。

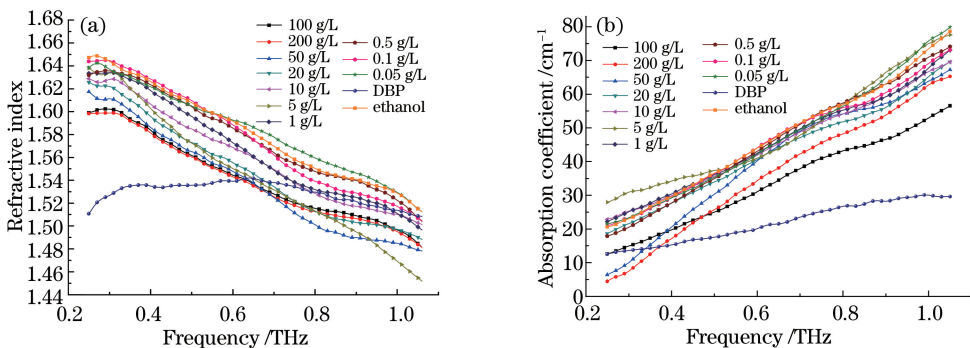


图 3 DBP/乙醇溶液的光学参数。(a) 折射率;(b) 吸收系数

Fig. 3 Optical constants of DBP-ethanol solutions. (a) Refractive index; (b) absorption coefficient.

对于低浓度的 DBP-乙醇溶液,由于乙醇是主要成分,不同 DBP 浓度的 DBP-无水乙醇混合溶液的吸收系数变化较小,加上系统信噪比的限制,所以很难精确地得到某一个单一频率点的吸收系数与 DBP 浓度之间的对应关系。因此选择浓度为 100,50,20,10,1,0.5,0.05 g/L 的 DBP-乙醇溶液在 0.25~1.05 THz 范围内吸收系数的积分面积与浓度的变化进行拟合,得到的拟合曲线函数[图 4(b)]是一个 Shah 函数 $f(x) = 37.5 - 0.07437x + 1.22013 \times 0.34914^x$, $R^2 = 0.983$ 。因此,在 DBP 无水乙醇溶液中,可以通过此曲线关系求解未知溶液中 DBP 的浓度。

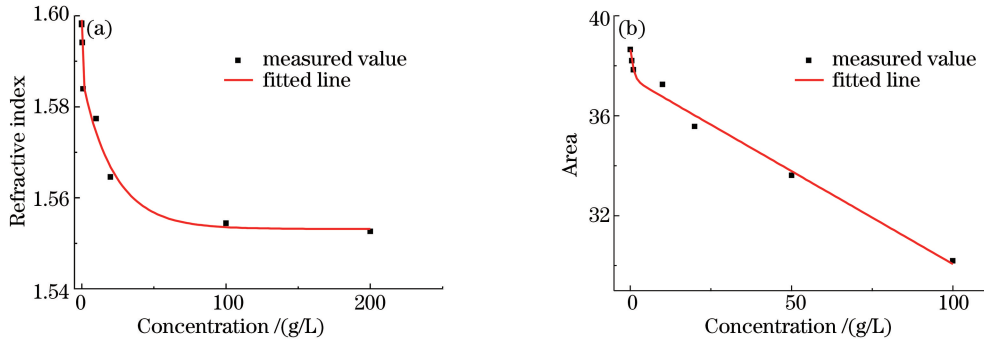


图 4 DBP-乙醇溶液的(a)折射率和(b)吸收系数面积与 DBP 浓度的关系曲线

Fig. 4 (a) Refractive index and (b) absorption coefficient area of DBP-ethanol versus DBP concentration

利用拟合的平均折射率相对于浓度的变化函数,对另外两个样品的浓度进行了预测,其结果如表 1 所示。

表 1 折射率-浓度拟合函数的预测结果

Table 1 Prediction results by refractive index-concentration fitting curve

Sample No.	Measured refractive index	Actual concentration /(g/L)	Predicted concentration /(g/L)	Relative error /%
1	1.55440	100	103.94	3.94
2	1.55604	50	56.44	12.88
3	1.57740	10	8.456	15.44
4	1.58796	1	1.5387	53.87
5	1.59498	0.1	0.02884	71.26

很显然,利用平均折射率对未知样品的浓度进行预测时,对于较高浓度的预测效果的相对误差较小。相对于较高浓度的样品,模型对于微量水平 DBP 含量的样品的预测结果相对误差较大。这主要是因为塑化剂和乙醇的折射率比较接近。

利用吸收系数面积-浓度拟合函数对不同浓度的样品进行了预测,其结果如表 2 所示。

表 2 吸收系数面积-浓度拟合函数的预测结果

Table 2 Prediction results by absorption coefficient area-concentration fitting curve

Sample No.	Measured area	Actual concentration /(g/L)	Predicted concentration /(g/L)	Relative error /%
1	30.19	100	98.29	1.71
2	33.61	50	52.31	4.62
3	36.85	10	8.74	12.60
4	37.84	1	1.023	2.30
5	38.58	0.1	0.1088	8.80

从表 2 可以看出,利用吸收系数面积建立的预测模型的预测结果比利用折射率建立的预测模型好,这与两个模型 R^2 值大小关系相吻合,因为 R^2 越接近 1 表示拟合模型越精确。对于微量浓度,利用吸收系数积分面积进行预测比较准确,而对于较大的浓度,利用平均折射率进行预测比较准确。

3.2 DBP-乙醇-水混合溶液

为了实现白酒中塑化剂的检测,采用白酒中的主要成分(水和乙醇)按照水与乙醇最常见的白酒酒精度配成乙醇体积分数为 53% 的标准溶液,然后在标准溶液中加入一定量的塑化剂,得到含有一定塑化剂的乙醇水溶液。添加的 DBP 量为 200,100,50,25,10,5,2,1,0.1 $\mu\text{L}/\text{mL}$ 。利用 THz 时域光谱仪器测量得到它

们的折射率和吸收系数如图 5 所示。

从图 5 可知,随着频率的增加,各浓度样品的吸收系数均随频率的增大而增加,并且可以基本区分,低浓度(2 $\mu\text{L}/\text{mL}$)样品的吸收曲线与 53%酒精度的标准溶液样品的吸收曲线基本重叠在一起。因此,利用单个频率点的吸收系数无法准确拟合定量曲线。

同样利用吸收系数在 0.4~0.8 THz 的面积随 DBP 浓度的变化进行拟合,拟合曲线(图 6)为 $f(x) = 28.16833 - 0.02664x + 1.75339 \times 0.78961^x$, $R^2 = 0.98548$ 。从拟合曲线可以看出,对于高浓度的 DBP(大于 10 $\mu\text{L}/\text{mL}$)混合溶液,其吸收系数与浓度基本呈线性关系。而对于较低浓度,则呈指数关系。选取不同浓度的样品进行了测试,其结果如表 3 所示。

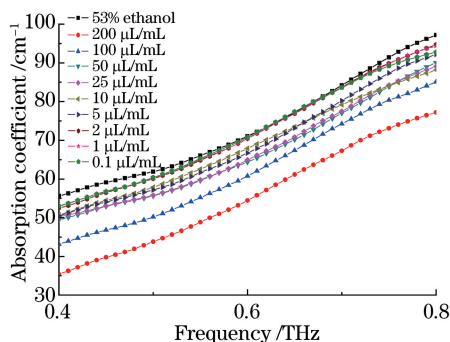


图 5 DBP-乙醇-水溶液的吸收系数随频率变化曲线
Fig. 5 Absorption coefficient of DBP-ethanol-water solution versus frequency

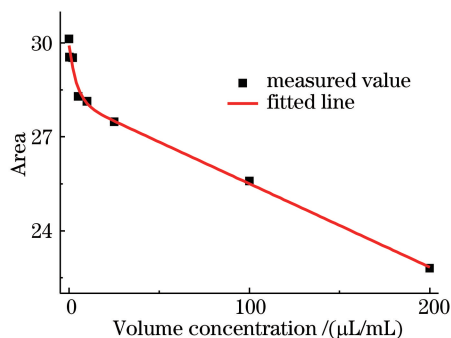


图 6 DBP-乙醇-水溶液的吸收系数面积随 DBP 浓度变化曲线
Fig. 6 Absorption coefficient area of DBP-ethanol-water solution versus DBP concentration

表 3 吸收系数面积-浓度拟合函数对乙醇水溶液样品 DBP 浓度的预测结果

Table 3 Prediction results of DBP-ethanol-water solutions by absorption coefficient area-concentration fitting curve

Sample No.	Measured area	Actual concentration / ($\mu\text{L}/\text{mL}$)	Predicted concentration / ($\mu\text{L}/\text{mL}$)	Relative error / %
1	29.56385	1	0.895	10.5
2	28.13237	10	9.072	9.3
3	27.42420	25	25.896	3.6
4	26.91643	50	46.994	6.0

从表 3 中可以看出,该拟合函数对于不同浓度样品的预测误差都比较小,即便是对较小浓度(1 $\mu\text{L}/\text{mL}$)样品的预测也得到了较好的结果。误差的来源包括溶液配制误差、THz 光谱测量误差以及数据处理方法带来的误差等^[27]。

4 结 论

提出了一种利用 THz 透射光谱测量超薄液体样品光学常数的新方法。在该方法基础上研究了白酒中塑化剂含量的定量检测技术。与文献[24]相比,该方法解决了水对 THz 波的强力吸收问题,并且提高了塑化剂的检测限。THz-TDS 技术最终成为检测白酒塑化剂的快速有效方法,还需在今后的研究中不断提高检测限,提高 THz 系统的信噪比和稳定性,利用富集技术将白酒中的塑化剂进行富集后再测量,结合分子动力学模拟发现塑化剂分子与乙醇分子相互作用的微观机制,并且通过化学计量学方法找出这种微观作用所对应的 THz 光谱吸收与塑化剂浓度的关系。

参 考 文 献

- [1] Li Zhongbao, Cai Chenlu, Liu Xiumei. Research progress in synthesis and application of phthalate plasticizers[J]. Plastic Additives, 2010, 82(4): 8-15.
李钟宝,蔡晨露,刘秀梅. 邻苯二甲酸酯类增塑剂合成与应用研究进展[J]. 塑料助剂, 2010, 82(4): 8-15.
- [2] Björklund K, Cousins A P, Stromvall A M, *et al.* Phthalates and nonyl-phenols in urban runoff: occurrence, distribution and area emission factor[J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(16): 4665-4672.

- [3] Lu Yan, Du Liping, Qiao Yang, *et al.* Determination of phthalate esters in tea by gas chromatography[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2015, 34(2): 194-198.
卢艳, 杜丽平, 乔阳, 等. 气相色谱法测定茶叶中邻苯二甲酸酯[J]. 分析实验室, 2015, 34(2): 194-198.
- [4] Yang Yufang, Mu Qiang, Yan Deli. Determination of phthalates by gas chromatography[J]. Chemical Research, 2010, 21(5): 48-50.
杨玉芳, 穆强, 鄢德利. 气相色谱法测定邻苯二甲酸酯[J]. 化学研究, 2010, 21(5): 48-50.
- [5] Zheng Hehui, Li Jie, Wu Danan, *et al.* Determination of phthalates in cosmetic by ultra-performance liquid chromatography[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2008, 27(7): 80-82.
郑和辉, 李洁, 吴大南, 等. 超高效液相色谱法检测化妆品中邻苯二甲酸酯[J]. 分析实验室, 2008, 27(7): 80-82.
- [6] Shi Yamei, Xu Dunming, Zhou Yu, *et al.* Determination of 17 phthalate esters in food by QuEChERS/high performance liquid chromatography[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2011, 30(12): 1372-1376.
施雅梅, 徐敦明, 周昱, 等. QuEChERS/高效液相色谱测定食品中17种邻苯二甲酸酯[J]. 分析测试学报, 2011, 30(12): 1372-1376.
- [7] Xu Lei, Xia Ning. Determination of four trace phthalates in water by online SPE coupled with high performance liquid chromatography[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2011, 30(5): 558-561.
徐磊, 夏宁. 在线固相萃取/高效液相色谱法测定环境水样中的4种痕量邻苯二甲酸酯[J]. 分析测试学报, 2011, 30(5): 558-561.
- [8] Rong Weiguang, Ruan Hua, Ma Yongjian, *et al.* Determination of 18 phthalate acid esters in liquor and rice wine samples by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2013, 32(9): 40-45.
荣维广, 阮华, 马永建, 等. 气相色谱-质谱法检测白酒和黄酒中18种邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. 分析实验室, 2013, 32(9): 40-45.
- [9] Lu Yu, Yu Weiteng, Mai Baohua, *et al.* Determination of seventeen phthalic acid esters in plastic by gas chromatography-negative chemical ionization mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2016, 35(2): 193-196.
卢瑜, 禹伟腾, 麦宝华, 等. 气相色谱-负化学电离质谱法测定塑料中十七种邻苯二甲酸酯[J]. 分析实验室, 2016, 35(2): 193-196.
- [10] Ma Jun, Teng Ying, Lu Yingang, *et al.* Determination of phthalate acid esters in soil by GC-MS based on four-channel purification chromatograph[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2016, 35(2): 171-175.
马军, 滕应, 陆引罡, 等. 基于四通道色谱分离仪净化-GC-MS法测定土壤中邻苯二甲酸酯类残留[J]. 分析实验室, 2016, 35(2): 171-175.
- [11] Liu Jie, Yu Hongyan, Bao Lijie, *et al.* Determination of 16 phthalate esters in drinks by HPC-ESI-MS/MS[J]. Food Science, 2012, 33(18): 211-215.
刘杰, 郁宏燕, 鲍立杰, 等. 液相色谱-串联质谱法测定饮料中16种邻苯二甲酸酯[J]. 食品科学, 2012, 33(18): 211-215.
- [12] Huang Ke, Zhao Donghao, Li Zhiguang, *et al.* Determination of phthalate acid esters in water by HPLC-MS[J]. Marine Environmental Science, 2011, 30(4): 591-593.
黄珂, 赵东豪, 黎智广, 等. 高效液相色谱串联质谱法测定水中邻苯二甲酸酯[J]. 海洋环境科学, 2011, 30(4): 591-593.
- [13] Peng Liying, Wang Weiguo, Wang Xin, *et al.* Rapid screening of trace phthalate ester in-wine using ion mobility spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2014, 42(2): 278-282.
彭丽英, 王卫国, 王新, 等. 离子迁移谱快速筛查白酒中痕量邻苯二甲酸酯的研究[J]. 分析化学, 2014, 42(2): 278-282.
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 食品中邻苯二甲酸酯的测定: GB/T21911—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [15] Jepsen P U, Møller U, Merbold H. Investigation of aqueous alcohol and sugar solutions with reflection terahertz time-domain spectroscopy[J]. Optics Express, 2007, 15(22): 14717-14737.
- [16] Norbert P. Identification of concealed materials, including explosives, by terahertz reflection spectroscopy[J]. Optical Engineering, 2014, 53(3): 0312021.

- [17] Amenabar I, Lopez F, Mendikute A. In introductory review to THz non-destructive testing of composite mater[J]. *Journal of Infrared Millimeter & Terahertz Waves*, 2013, 34(2): 152-169.
- [18] Fang Hongxia, Zhang Qi, Zhang Huili, *et al.* Terahertz spectroscopic analysis of adenine and fumaric acid cocrystals [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2015, 31(2): 221-226.
方虹霞, 张琪, 张慧丽, 等. 腺嘌呤与富马酸共晶体的太赫兹光谱分析[J]. *物理化学学报*, 2015, 31(2): 221-226.
- [19] Wang Wenai, Liu Wei, Yang Xi, *et al.* Terahertz time-domain spectroscopy of anhydrous glucose [J]. *Chinese J Lasers*, 2016, 43(11): 1111001.
王文爱, 刘维, 杨茜, 等. 无水葡萄糖的太赫兹时域光谱特性[J]. *中国激光*, 2016, 43(11): 1111001.
- [20] Cui Ye, Li Na, Wang Xinke, *et al.* Measurement of agricultural chemicals with terahertz spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, 29(s1): 270-273.
崔烨, 李娜, 王新柯, 等. 基于太赫兹光谱技术的液体农药检测[J]. *光学学报*, 2009, 29(s1): 270-273.
- [21] Zhou Yongjun, Zhang Hui, Zhang Xuanni, *et al.* Experimental research on cigarette humidity and density detection based on terahertz time-domain spectroscopy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2016, 53(1): 013001.
周永军, 张辉, 张宣妮, 等. 基于太赫兹时域谱烟支湿度密度检测的实验研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2016, 53(1): 013001.
- [22] 岳凌月, 刘畅, 王新柯, 等. 塑化剂的透射式及反射式太赫兹时域光谱研究[C]. *中国光学学会 2011 年学术大会摘要集*, 2011.
- [23] Liu L P, Shen L, Yang F, *et al.* Determining phthalic acid esters using terahertz time domain spectroscopy[J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2016, 83(4): 1-7.
- [24] Zhao Lijun, Gao Lei, Jiang Chen, *et al.* Determination of dibutyl phthalate with THz time-domain spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(s1): s130001.
赵丽君, 高磊, 姜晨, 等. 邻苯二甲酸二丁酯的太赫兹光谱研究[J]. *光学学报*, 2015, 35(s1): s130001.
- [25] Wang T, Klarskov P, Jepsen P U. Ultrabroadband THz time-domain spectroscopy of a free-flowing water film [J]. *IEEE Transactions on Terahertz Science & Technology*, 2014, 4(4): 425-431.
- [26] Scheller M, Jansen C, Koch M. Analyzing sub-100- μm samples with transmission terahertz time domain spectroscopy [J]. *Optics Communications*, 2015, 282(7): 1304-1306.
- [27] Yang F, Liu L, Song M. *et al.* Uncertainty in terahertz time-domain spectroscopy measurement of liquids[J]. *Journal of Infrared Millimeter and Terahertz Waves*, 2017, 38(2): 229-247.