

邻苯二甲酸二丁酯的太赫兹光谱研究

赵丽君 高磊 姜晨 衣玲学 于宪书 赵昆

中国石油大学(北京)油气光学探测技术北京市重点实验室, 北京 102249

摘要 利用透射式太赫兹时域光谱技术对常用塑化剂邻苯二甲酸二丁酯(DBP)进行了研究。将邻苯二甲酸二丁酯(DBP)分别融入正己烷、乙醇这两种溶剂中,置于室温氮气环境中分别获得了不同浓度的样品在太赫兹波段(0.2~1.5 THz)下的太赫兹时域光谱。光学参数计算结果表明,随着邻苯二甲酸二丁酯(DBP)含量的增加,DBP/正己烷混合溶液和 DBP/乙醇混合溶液在太赫兹波段(0.2~1.5 THz)的折射率与吸收系数等光学参数随浓度均呈有规律的变化,根据吸收系数、折射率以及频谱面积与浓度变化曲线可以求得任意未知溶液 DBP 的含量。该研究为白酒等含乙醇饮料中塑化剂含量的快速检测提供了新的思路和方法。

关键词 太赫兹时域光谱; 邻苯二甲酸二丁酯; 折射率; 吸收系数

中图分类号 O433.4 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201535.s130001

Determination of Dibutyl Phthalate with THz Time-Domain Spectroscopy

Zhao Lijun Gao Lei Jiang Chen Yi Lingxue Yu Xianshu Zhao Kun

Beijing Key Laboratory of Optical Detection Technology for Oil and Gas, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

Abstract This paper adopts terahertz time-domain spectroscopy to identify dibutyl phthalate(DBP), one kind of industrial plasticizer. Terahertz time-domain spectroscopy techniques are used to obtain time-domain spectroscopy(0.2~1.5 THz) of different DBP concentrations in ethyl alcohol and n-hexane at room temperature in nitrogen atmosphere. Optical parameters calculation results show that refractive index, absorption coefficient and other optical parameters in 0.2~1.5 THz band of DBP/n-hexane and DBP/Ethyl alcohol solutions correspond with concentrations. According to the absorption coefficient, refractive index and correlations between frequency-domain spectroscopy of area and concentration, it can be obtained content of DBP in any unknown solutions. The results could help to provide a new way and new method to identify phthalate acid esters (PAEs) in white spirit or other soft drinks.

Key words terahertz time-domain spectroscopy; dibutyl phthalate; refractive index; absorption coefficient

OCIS codes 300.6495; 300.6300; 000.2170

1 引言

邻苯二甲酸酯(PAEs)是一类重要的有机化合物,其主要用作塑料的增塑剂,添加后可让微粒分子散布更均匀,能增加延展性、弹性及柔软度。PAEs 与聚烯烃类分子之间由氢键或范德华力相连,具有相对独立的化学性质,因此极易转移进入大气环境、水体、土壤、食品中。PAEs 用途非常广泛,如可用作农药载体、驱虫剂、化妆品、香味品、润滑剂和去泡剂的生产原料等。由于其特性,PAEs 在生产、使用、储存、处置过程中,可以通过挥发、泄漏、废水排放、雨水淋洗等途径进入生物体中^[1-2],从而对环境以及人体造成伤害。PAEs 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^[3]。如今 PAEs 对人类引起的不利影响开始受到全球的关注。

逐渐地,对于 PAEs 在环境及食品中的检测手段开始广泛开展与应用起来,对 PAEs 的检测方法主要有

收稿日期: 2015-03-05; **收到修改稿日期:** 2015-03-15

基金项目: 中国石油大学(北京)优秀青年教师研究项目(ZX20150108)

作者简介: 赵丽君(1985-),女,硕士研究生,主要从事太赫兹波谱与探测方面的研究。E-mail: 1397505607@qq.com

导师简介: 高磊(1977-),男,博士,副教授,硕士生导师,主要从事太赫兹波谱与探测方面的研究。

E-mail: leigao@cup.edu.cn(通信联系人)

光谱法^[4]、气相色谱法^[5-6]、液相色谱法^[7-8]、气质联用法^[9-10]、液质联用法^[11-12]等。

太赫兹时域光谱 (THz-TDS) 对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, 并且近年来太赫兹时域光谱技术在无损检测方面取得了许多令人瞩目的成果。例如生物医药检测方面, 李利龙等^[13] 检测出黄曲霉素在 THz-TDS 波段下存在特征吸收峰; 张振伟等^[14] 利用 THz-TDS 与远红外技术得到甲硝唑、替硝唑、奥硝唑药品的指纹信息。毒品检测方面, 和挺等^[15] 利用自主研发的可移动式小型太赫兹时域光谱仪建立了含有 38 种纯度在 90% 以上的毒品太赫兹光谱数据库; 李武等^[16] 利用主成分分析方法结合支持向量机建立了太赫兹时域光谱冰片种类鉴别模型, 获得了艾片、合成冰片和梅片三种冰片在 0.2~2 THz 之间的吸收谱线。爆炸类检测方面, Yamamoto 等^[17] 利用 THz 时域光谱系统对 C4 炸药进行了非接触式测量。农业检测方面, 李斌等^[18] 采集了活体烟草天蛾切片和干燥的山核桃虫害切片的太赫兹时域光谱, 由于活体害虫的较高含水量以及太赫兹光谱对水分等极性分子的强吸收特性, 与干燥的山核桃切片对比发现, 活体虫害呈现非常明显的光谱吸收特性。食品检测方面, 梁承森等^[19] 对木糖醇和 D-木糖进行了光谱测量, 木糖醇在 1.62, 1.87, 2.51 THz 三个频率位置处出现吸收峰, 而 D-木糖的吸收峰位于 1.67, 1.96, 2.46 THz。由于太赫兹波段内的吸收谱具有反映物质结构的指纹特征, 因此许多学者利用太赫兹全谱对物质及其混合物进行成分及含量分析。张增艳等^[20] 利用太赫兹时域光谱分析蒽醌、苯醌和二苯甲酮混合物, 得到样品中化合物的成分和相对含量。在 2008 年又对腺苷、胸苷、鸟苷、胞苷、尿苷的混合物的成分及其含量做了分析, 其结果相对误差在 10% 以内^[21]。本文利用太赫兹时域光谱技术, 通过折射率、吸收系数等光学参数来表征邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 的含量。研究结果表明上述方法可以较准确分析 DBP/正己烷和 DBP/无水乙醇中 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 样品制备

DBP、正己烷、无水乙醇均购置于北京百灵威有限责任公司。其中, DBP 纯度为 99%; 正己烷纯度为 99%; 无水乙醇纯度为 99.7%。正己烷为非极性有机溶剂, 不溶于水, 可用作塑化剂的提取。将不同质量的 DBP 分别溶于正己烷与无水乙醇中, 并用磁力搅拌器搅拌 20 min, 配置成一系列不同浓度的 DBP/正己烷、DBP/无水乙醇样品。盛放液体样品的容器为石英比色皿, 如图 1(a) 所示。其中石英比色皿有两种规格, 一种规格是中间厚度为 10 mm, 另外一种为中间厚度为 1 mm。盛放 DBP/正己烷溶液的中间厚度为 10 mm, 盛放 DBP/无水乙醇溶液的中间厚度为 1 mm。图 1(b) 为太赫兹波穿过石英样品池示意图。

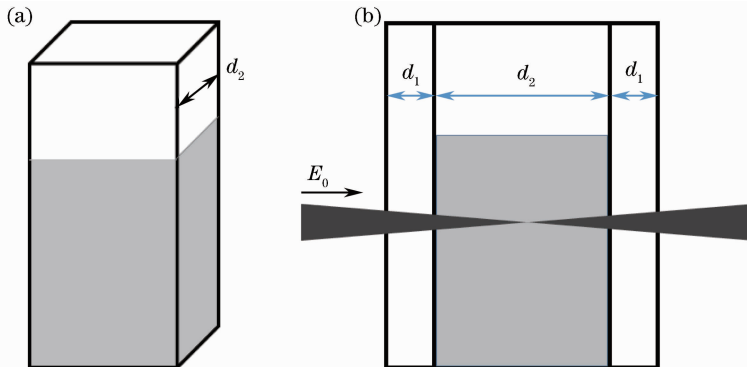


图 1 (a) 石英比色皿; (b) 太赫兹波穿过比色皿示意图。 d_1 为石英比色皿壁厚, d_2 为液体厚度

Fig. 1 (a) Quartz cuvette; (b) diagram of terahertz wavepenetrate quartz cuvette.

d_1 is the thickness of quartz cuvette, d_2 is the liquid thickness

2.2 实验装置

实验装置为透射式太赫兹时域光谱系统, 采用钛蓝宝石飞秒锁模脉冲激光器, 中心波长为 800 nm、重复频率为 80 MHz、脉冲宽度为 100 fs, 输出功率为 960 mW。装置采用光电导 GaAs 天线产生太赫兹脉冲, 采用

ZnTe 晶体进行太赫兹脉冲探测。整个实验过程在密封箱进行,箱内充氮气,氮气相对湿度为 4%,室温 21 ℃。

2.3 光谱获取及数据处理

采用太赫兹时域光谱提取材料光学参数时,由于石英比色皿对太赫兹波吸收较大,因此不能忽略石英比色皿的影响,否则会造成很大的误差。先将空气作参考信号,空比色皿作测量模型得到比色皿的光学参数,再以空比色皿做参考信号,然后以样品作测量模型得到液体样品的光学参数。故液体样品光学参数的准确测量需要分别测量空气、空比色皿和放入液体的比色皿三种太赫兹时域光谱。

综上所述,利用空气作参考,空比色皿作测量模型,根据传递函数得到比色皿的折射率和吸收系数分别为^[22]:

$$n_1(\omega) = \frac{\arg[H_{\text{measure}}(\omega)]c}{2\omega d_1} + n_0, \quad (1)$$

$$\alpha_1(\omega) = \frac{1}{d_1} \ln \frac{16n_0^2 n_1^2}{[|H_{\text{measure}}(\omega)|](n_1 + n_0)^4}, \quad (2)$$

其中 n_0 为空气折射率, d_1 为比色皿壁厚。

再利用空比色皿作参考,存放液体样品的样品池作测量,根据传递函数得到液体样品的折射率和吸收系数分别为^[22]:

$$n_2(\omega) = \frac{\arg[H_{\text{measure}}(\omega)]c}{\omega d_2} + n_0, \quad (3)$$

$$\alpha_2(\omega) = \frac{2}{d_2} \ln \frac{n_2(n_0 + n_1)^2}{[|H_{\text{measure}}(\omega)|](n_1 + n_2)^2 n_0}, \quad (4)$$

其中 d_2 为样品壁厚, n_1 为比色皿折射率。

3 结果分析

3.1 DBP 的检测结果

图 2(a)为 DBP 太赫兹时域光谱信息,其中石英比色皿吸收相对较大,吸收率达到 34%,因此不能忽略其影响。DBP 相对空石英样品池,其吸收率达到 43%。太赫兹时域光谱经过傅里叶变换得到的频域谱,如图 2(b)所示。DBP 对太赫兹波的吸收往低频方向移动。图 3(a)和(b)分别为 DBP 在 0.2~1.5 THz 下的折射率和吸收谱,DPB 的折射率在 1.57~1.68 之间且在 0.2~1.5 THz 下没有特征吸收峰,这与文献[22]结果保持一致。

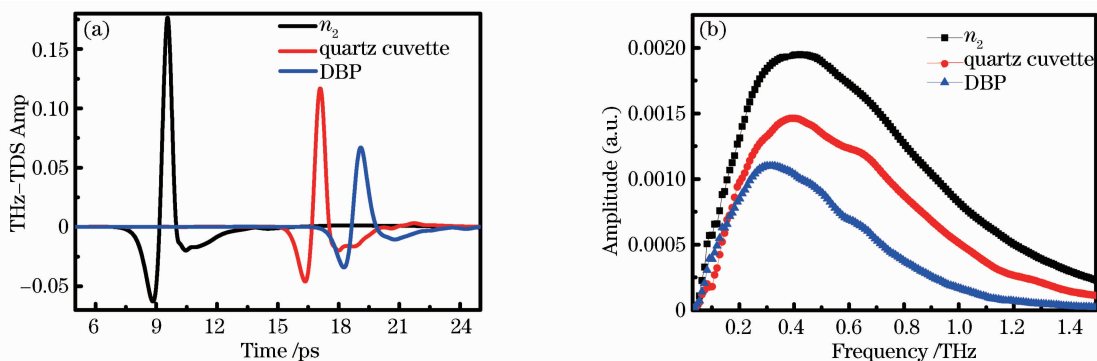


图 2 (a)太赫兹时域谱;(b)频域谱

Fig. 2 (a) Terahertz time-domain spectroscopy; (b) frequency-domain spectroscopy

3.2 DBP 在正己烷中的检测结果

图 4(a)为 DBP/正己烷溶液随 DBP 浓度变化的太赫兹时域光谱图与频域谱图。随着 DBP 浓度的升高,样品对太赫兹波的吸收逐渐增大,时间也不断向后延迟,频域谱谱线向低频方向移动,出现红移现象。图 4(b)为正己烷与 DBP 的太赫兹时域谱和频域谱,DBP 出现大的延迟,对太赫兹波的吸收相对正己烷大很多,图 5(a)和(b)为 DBP/正己烷溶液随 DBP 浓度变化的吸收系数和折射率。由图 5(a)可知,正己烷不仅对

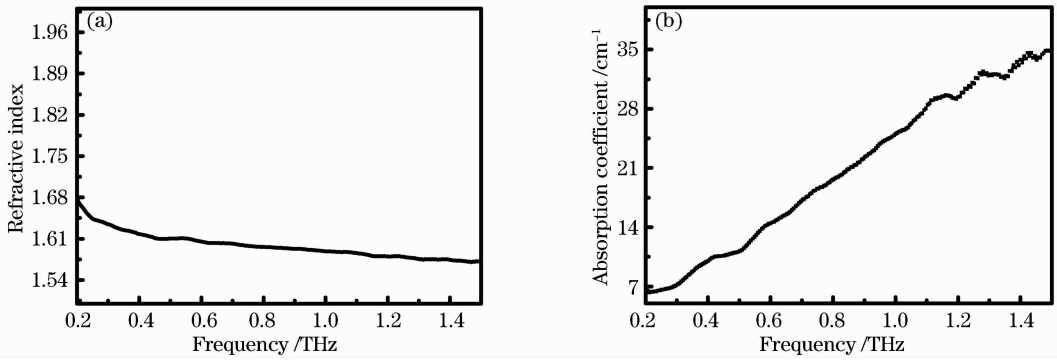


图 3 DBP 的光学参数:(a)折射率;(b)吸收系数

Fig. 3 Optical parameters of DBP. (a) Refractive index; (b) absorption coefficient

太赫兹波吸收较小,且没有明显的吸收特征峰,这与文献[23]一致。图 5(b)中正己烷的折射率为 1.354,而文献[21]中正己烷的折射率为 1.378,其结果基本一致。在 0.2~1.5 THz,随着 DBP 浓度的增加,吸收增强,这是由于 DBP 分子有极性,而正己烷为非极性有机溶剂,对太赫兹波吸收较小,随着 DBP 浓度的增加,其溶液的极性增加,这导致了吸收增强。在 0.2~1.5 THz 无明显特征吸收峰。正己烷的折射率为 1.354, DBP 的折射率为 1.57~1.68 之间,正己烷与 DBP 折射率相差较大,随着 DBP 浓度升高,折射率逐渐增大。因此,如图 5(b)所示,随着 DBP 浓度升高,混合溶液的折射率逐渐增大。

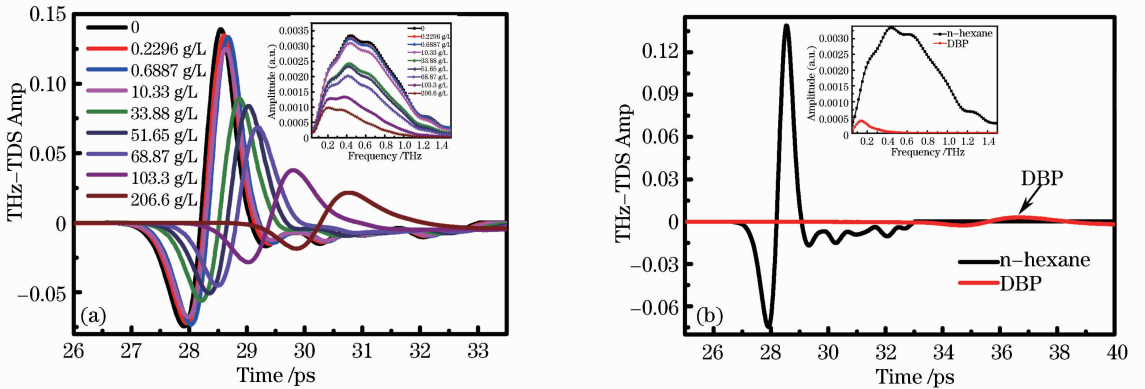


图 4 (a) DBP/正己烷太赫兹时域谱和频域谱;(b)正己烷与 DBP 的太赫兹时域谱和频域谱

Fig. 4 (a) Terahertz time-domain spectroscopy and frequency-domain spectroscopy of DBP/n-hexane; (b) terahertz time-domain spectroscopy and frequency-domain spectroscopy of n-hexane and DBP

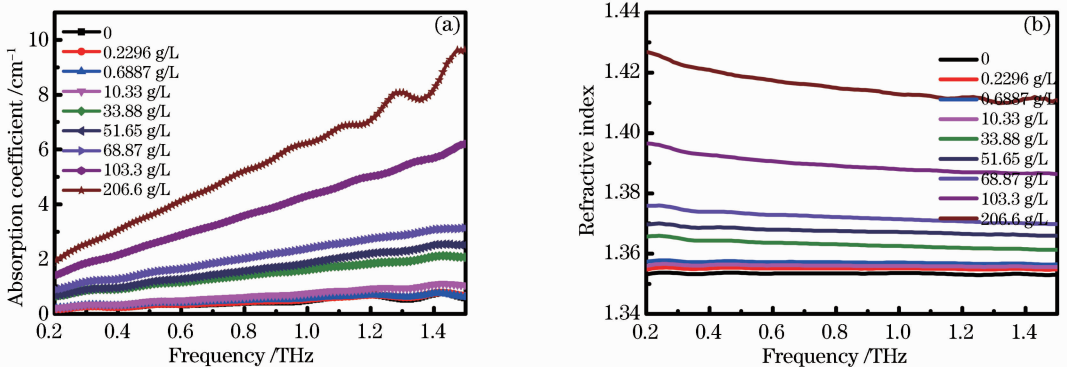


图 5 DBP/正己烷光学参数。(a)吸收系数;(b)折射率

Fig. 5 Optical parameters of DBP/n-hexane. (a) Absorption coefficient; (b) refractive index

3.3 DBP 在无水乙醇中的检测结果

图 6(a)为 DBP/无水乙醇溶液随 DBP 浓度变化的太赫兹时域光谱图与经过傅里叶变换得到的频域谱

图。图 6(b)为无水乙醇和 DBP 的太赫兹时域谱和频域谱。图 6(b)中无水乙醇的吸收明显强于 DBP,无水乙醇对太赫兹波的吸收率达到 90%。随着 DBP 浓度的增加,吸收减弱。图 7(a)和(b)为 DBP/无水乙醇溶液随 DBP 浓度变化的吸收谱和折射率。随着 DBP 的浓度升高,吸收系数逐渐下降,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 键,而 DBP 中主要是 C—O,C=O 及苯环,—OH 键的极性强于 C—O,C=O 及苯环,因此,如图 7(a)所示,随着 DBP 浓度升高,无水乙醇的含量降低,故吸收减弱。无水乙醇折射率在 1.53~1.75 之间,与 DBP 的折射率很接近,故随浓度变化,折射率变化非常小,如图 7(b)所示。

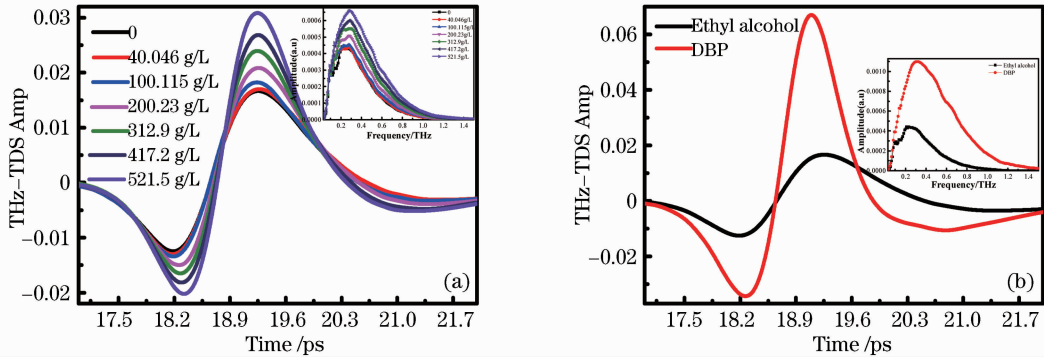


图 6 (a) DBP/无水乙醇太赫兹时域谱和频域谱;(b)无水乙醇与 DBP 的太赫兹时域谱和频域谱
Fig. 6 (a) Terahertz time-domain spectroscopy and frequency-domain spectroscopy of DBP/Ethyl alcohol;
(b) terahertz time-domain spectroscopy and frequency-domain spectroscopy of Ethyl alcohol and DBP

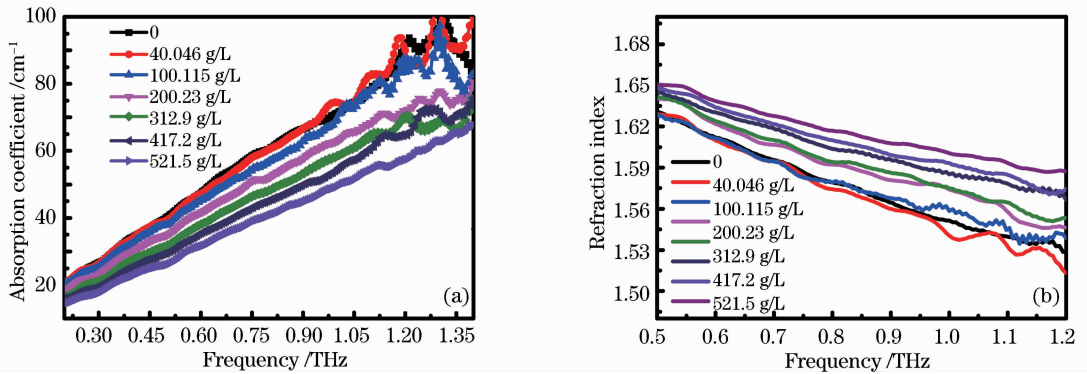


图 7 DBP/无水乙醇光学参数。(a)吸收系数;(b)折射率
Fig. 7 Optical parameters of DBP/Ethyl alcohol. (a) Absorption coefficient; (b) refractive index

4 结果与讨论

图 8(a)和(b)分别为 DBP/正己烷溶液的吸收系数与浓度变化关系,折射率与浓度变化关系曲线。选取 DBP/正己烷溶液在频率为 1 THz 的吸收系数与折射率,分别作出随浓度变化曲线,根据拟合得到吸收系数和折射率与 DBP 浓度均呈三次函数关系,而且在 1 THz 下,吸收系数与折射率随着 DBP 浓度的变化情况一致,表现出很好的规律性,拟合的参数方程见表 1。

由于 DBP 和无水乙醇在 0.2~1.5 THz 波段的折射率变化很小,所以无法利用折射率变化来表征 DBP/无水乙醇溶液中的 DBP 含量。同时由于 DBP 和无水乙醇对太赫兹波吸收均相对较大,不同 DBP 浓度的 DBP/无水乙醇混合溶液的吸收系数变化较小,所以很难精确地得到某一频率的吸收系数与 DBP/无水乙醇溶液中 DBP 含量之间的对应关系。但是,在太赫兹时域光谱中,可以通过快速傅里叶变换进行时域、频域转换从而得到各频率的振幅信息,因此可以近似认为频域谱中的主峰面积为太赫兹波在各个频段的透过总和。为了验证上述假设,将 DBP/正己烷溶液频域谱中的主峰进行面积积分得到积分面积,作出积分面积随正己烷浓度变化曲线,如图 9(a)所示。由于正己烷浓度升高其 DBP/正己烷溶液吸收降低,振幅增

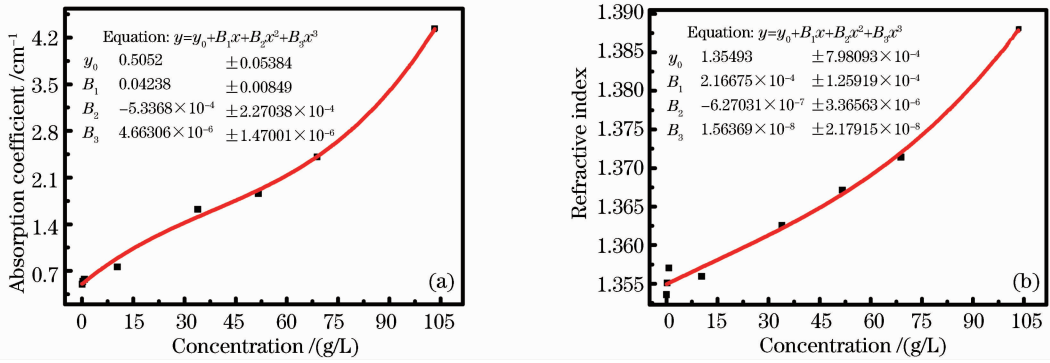


图 8 (a) DBP/正己烷吸收系数与浓度关系曲线; (b) DBP/正己烷折射率与浓度关系曲线

Fig. 8 (a) Correlations between absorption coefficient and concentration of DBP/n-hexane; (b) correlations between refractive index and concentration of DBP/n-hexane

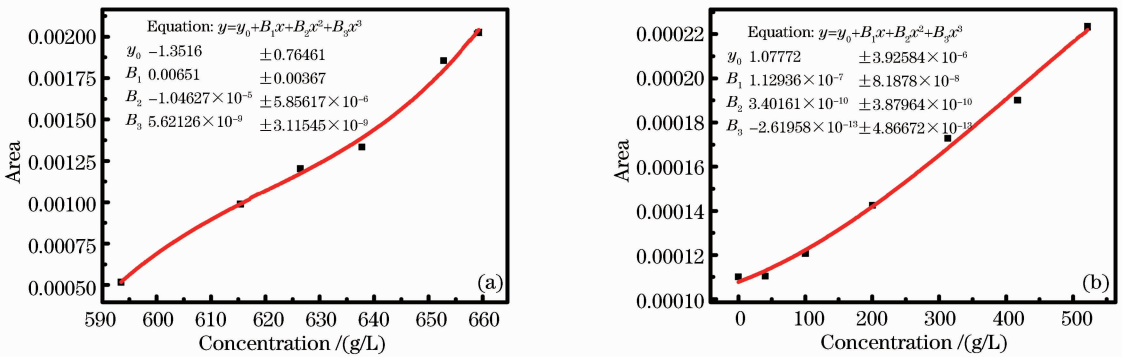


图 9 (a) DBP/正己烷频域谱面积与浓度关系曲线; (b) DBP/无水乙醇频域谱面积与浓度关系曲线

Fig. 9 (a) Correlations between frequency-domain spectroscopy of area and concentration of DBP/n-hexane;

(b) correlations between frequency-domain spectroscopy of area and concentration of DBP/Ethyl alcohol

大,则通过的太赫兹波增大,则频域谱面积随浓度变化与吸收系数和折射率随浓度变化规律一致,二者符合得很好,因此通过此曲线关系可以求得任何未知 DBP/正己烷溶液中 DBP 的浓度。将上述方法应用于 DBP/无水乙醇溶液,作出 DBP/无水乙醇频域谱面积与浓度关系曲线,如图 9(b)所示。图 9(b)中频域谱面积随浓度变化规律与 DBP/正己烷溶液一致,都为三次函数关系,拟合的参数方程见表 1。因此,在无水乙醇中,可以通过此曲线关系求解未知溶液中 DBP 的浓度。

表 1 参数方程: $y = y_0 + B_1x + B_2x^2 + B_3x^3$

Table 1 Equation: $y = y_0 + B_1x + B_2x^2 + B_3x^3$

Parameters	y_0	B_1	B_2	B_3
α (DBP/n-hexane)	0.5052	0.04238	-5.3368×10^{-4}	4.66306×10^{-6}
n (DBP/n-hexane)	1.35493	2.16675×10^{-4}	-6.27031×10^{-7}	1.56369×10^{-8}
Area (DBP/n-hexane)	-1.3516	0.00651	-1.04627×10^{-5}	5.62126×10^{-9}
Area (DBP/ Ethyl alcohol)	1.07772	1.12936×10^{-7}	3.40161×10^{-10}	-2.61958×10^{-13}

5 结 论

太赫兹时域光谱技术利用物质对太赫兹吸收来分析物质成分、浓度、结构及其作用关系,以得到 THz 波段下的吸收信息和色散性质。利用太赫兹光谱检测到 DBP 折射率在 1.57~1.68 之间,且得到 DBP/正己烷、DBP/无水乙醇在 0.2~1.5 THz 范围内的吸收系数与折射率信息,吸收系数与折射率随浓度呈有规律的变化,根据吸收系数、折射率以及频域面积与浓度变化曲线可以求得任意未知溶液 DBP 的含量。综上所述,利用太赫兹时域光谱技术检测塑化剂含量是可行的。太赫兹时域光谱技术将来可作为检测塑化剂含量的新方法。

参 考 文 献

- 1 Jackson J, Sutton R. Sources of endocrine-disrupting chemicals in urban wastewater, Oakland, CA[J]. Science of the Total Environment, 2008, 405(1-3): 153-160.
- 2 Field K G, Chern E C, Dick L K, *et al.*. A comparative study of culture-independent, library-independent genotypic methods of fecal source tracking[J]. Water Health, 2003, 1(4): 181-194.
- 3 Björklund K, Cousins A P, Strömvall A, *et al.*. Phthalates and nonyl-phenols in urban runoff: Occurrence, distribution and area emission factors[J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(16): 4665-4672.
- 4 Chai Liyue, Xin Zhihong, Cai Jing, *et al.*. Determination of phthalate plasticizers in foods[J]. Food Science, 2008, 29(7): 362-365.
柴丽月, 辛志宏, 蔡晶, 等. 食品中邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的测定[J]. 食品科学, 2008, 29(7): 362-365.
- 5 Lu Yuepeng, Hu Xiaojing, Fang Huiwen, *et al.*. Determination of 4 phthalates in plastic bottled edible oil by gel permeation chromatography and gas chromatography/mass spectrometry[J]. Cereals & Oils, 2008, (11): 31-38.
卢跃鹏, 胡筱静, 方慧文, 等. 凝胶渗透色谱-气相色谱/质谱法测定塑料桶装食用油中四种邻苯二甲酸酯[J]. 粮食与油脂, 2008, (11): 31-38.
- 6 Yang Yufang, Mu Qiang, Yan De. Determination of phthalates by gas chromatography[J]. Chemical Research, 2010, 21(5): 48-50.
杨玉芳, 穆强, 鄢德. 气相色谱法测定邻苯二甲酸酯[J]. 化学研究, 2010, 21(5): 48-50.
- 7 Zhang Lili, Chen Huanwen, Li Jianqiang, *et al.*. Recent progress of methods for detection of phthalate esters[J]. Physical Testing and Chemical Analysis, 2011, 47(2): 241-246.
张丽丽, 陈焕文, 李建强, 等. 邻苯二甲酸酯类化合物检测方法研究进展[J]. 理化检验, 2011, 47(2): 241-246.
- 8 Chen Liming, Yao Ying, Wang Hu, *et al.*. HPLC determination of phthalates in cosmetics[J]. Physical Testing and Chemical Analysis, 2010, 21(5): 48-50.
陈黎明, 姚颖, 王虎, 等. 高效液相色谱法测定化妆品中邻苯二甲酸酯[J]. 理化检验-化学分册, 2010, 21(5): 48-50.
- 9 Jen J F. Determination of the phthalate esters from food contacted materials by on-line microdialysis and liquid chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1130(1): 28-30.
- 10 Lou Jia. Determination of phthalate esters in plastic tablecloth by accelerated solvent extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chemical Research, 2011, 22(2): 65-67.
楼佳. 快速溶剂萃取-气相色谱/质谱联用测定塑料桌布中的邻苯二甲酸酯[J]. 化学研究, 2011, 22(2): 65-67.
- 11 Yao Weirong, Yu Ye, Yan Wei, *et al.*. Detection method and pollution level of phthalic acid esters in edible oil[J]. China Oils and Fats, 2010, 35(6): 38-39.
姚卫蓉, 俞晔, 阎微, 等. 食用油中邻苯二甲酸酯污染物的测定方法及其污染程度研究[J]. 中国油脂, 2010, 35(6): 38-39.
- 12 Huang Ke, Zhao Donghao, Li Zhiguang, *et al.*. Determination of phthalic 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 Li Lilong, Wu Lei, Xiang Yang, *et al.*. Terahertz time-domain spectroscopy of aflatoxin[J]. Optic & Optoelectronic Technology, 2014, 12(1): 72-74.
李利龙, 吴磊, 向洋, 等. 黄曲霉毒素的太赫兹检测研究[J]. 光学与光电技术, 2014, 12(1): 72-74.
- 14 Zhang Zhenwei, Zuo Jian, Zhang Cunlin. Far-IR and THz absorption spectra studies of metronidazole, tinidazole and ornidazole[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(4): 906-909.
张振伟, 左剑, 张存林. 甲硝唑、替硝唑和奥硝唑药品的远红外与太赫兹吸收光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(4): 906-909.
- 15 He Ting, Shen Jingling. Application of terahertz spectroscopy in illicit drugs detection[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(9): 2348-2353.
和挺, 沈京玲. 太赫兹光谱技术在毒品检测中的应用研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(9): 2348-2353.
- 16 Li Wu, Hu Bing, Wang Mingwei. Discrimination of varieties of borneol using terahertz spectra based on principal component analysis and support vector machine[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(12): 3235-3240.
李武, 胡冰, 王明伟. 基于主成分分析和支持向量机的太赫兹光谱水片鉴别[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(12): 3235-3240.
- 17 Kohji Yamamoto, Mariko Yamaguchi, Fumiaki Miyamaru, *et al.*. Noninvasive inspection of C-4 explosive in mails by terahertz time-domain spectroscopy[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2004, 43(3B): 414.
- 18 Li Bin, Wang Ning, Zhang Weili, *et al.*. Preliminary research on insect damage detection in pecans using terahertz spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(5): 1196-1200.
李斌, 王宁, 张伟立, 等. 基于太赫兹光谱技术的山核桃内部虫害检测初步研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(5): 1196-1200.
- 19 Liang Chengsen, Zhao Guozhong. Terahertz spectroscopic inspection and analysis of xylitol and D-xylose[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(2): 323-327.
梁承森, 赵国忠. 木糖醇和D-木糖的太赫兹光谱检测与分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(2): 323-327.
- 20 Zhang Zengyan, Yu Xiaohan, Xiao Tiqiao, *et al.*. Component analysis to chemical mixture with terahertz spectroscopy[J]. Acta Photonica Sinica, 2007, 36(2): 290-293.
张增艳, 余笑寒, 肖体乔, 等. 化学混合物成分的太赫兹光谱分析[J]. 光子学报, 2007, 36(2): 290-293.
- 21 Zhang Zengyan, Xiao Tiqiao, Zhao Hongwei, *et al.*. Quantitative analysis of nucleotide mixtures with terahertz time domain spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008, 28(9): 1990-1993.
张增艳, 肖体乔, 赵红卫, 等. 核苷混合物的太赫兹谱定量分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(9): 1990-1993.
- 22 Yue Lingyue, Zhang Yan. A preliminary study on Measurement of Contaminations in Water by THz time-Domain Spectroscopy[D]. Beijing: Capital Normal University, 2013: 42-43.
岳凌月, 张岩. 利用太赫兹技术检测水中污染物的初步研究[D]. 北京: 首都师范大学, 2013: 42-43.
- 23 Liu Chang, Wang Xinke, Sun Wenfeng, *et al.*. Accurate optical parameters extracting of non-polar organic solvents in the terahertz range[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(11): 2886-2890.
刘畅, 王新柯, 孙文峰, 等. 非极性有机溶剂光学参数的太赫兹波精确测量[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(11): 2886-2890.

栏目编辑: 殷建芳