

用于太赫兹光谱测量的土壤样品压片制备方法研究

李 斌^{1,2,3}, 赵春江^{2,3,4}

- (1. 北京农业智能装备技术研究中心, 北京 100097;
2. 农业部农业信息技术重点实验室, 北京 100097;
3. 农业智能装备技术北京市重点实验室, 北京 100097;
4. 北京农业信息技术研究中心, 北京 100097;)

摘 要: 太赫兹技术是信息科学领域迅速发展起来的新兴科技, 太赫兹波与物质之间的相互作用机理有待深入挖掘。在太赫兹光谱测量前需对样品进行预处理, 为利用太赫兹技术进行土壤样品的理化参数研究, 开展了用于太赫兹时域光谱测量的土壤样品压片法制备研究, 分析了压片制备过程中存在的问题, 优化了制备工艺, 并以样品质量(130 mg、180 mg、220 mg、280 mg、330 mg、400 mg)和外界压力(0.5~5 t 每隔 0.5 t 一个压力, 1 t=1 000 kg) 为变量进行了适合于太赫兹光谱测量的土壤样品压片制备参数选择的实验探索, 确立了以 220 mg/片, 2.5 t 压力为土壤样品压片的最佳制备参数。该研究为土壤样品理化参数采用压片法进行后续太赫兹测试实验提供了有效的原始数据, 为其他固体样本制备和太赫兹光谱数据测量提供了科学的方法参考。

关键词: 太赫兹; 固体样品; 压片制备; 土壤

中图分类号: O443.5 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201645.0625001

Tablet-making method of soil samples for terahertz measurement

Li Bin^{1,2,3}, Zhao Chunjiang^{2,3,4}

- (1. Beijing Research Center of Intelligent Equipment for Agriculture, Beijing 100097, China;
2. Key Laboratory of Agri-informatics, Ministry of Agriculture, Beijing 100097, China;
3. Beijing Key Laboratory of Intelligent Equipment Technology for Agriculture, Beijing 100097, China;
4. Beijing Research Center for Information Technology in Agriculture, Beijing 100097, China;)

Abstract: Terahertz is an emerging technology developed rapidly in the field of information science. The interaction mechanism between terahertz and material needs further exploration. Solid samples pretreatment is needed before terahertz measurement. In this paper, soil samples were selected for studying tablet-making process for terahertz time-domain spectroscopy measurement. Problems during tablet-making process were analyzed and the process was then optimized. Sample weight (130 mg, 180 mg, 220 mg, 280 mg, 330 mg, 400 mg) and the tablet-making pressure (every 0.5 t between 0.5–5 t, 1 t=1 000 kg) were

收稿日期: 2015-10-11; 修订日期: 2015-11-03

基金项目: 国家自然科学基金(31301237); 北京市自然科学基金(6132009); 北京市农林科学院级创新团项目(JNKYT201604); 北京市农林科学院重点实验室建设项目(KJCXPT201604)

作者简介: 李斌(1983-), 男, 博士, 主要从事太赫兹光谱技术及农业领域应用方面的研究。Email: lib@nrcita.org.cn

通讯作者: 赵春江(1964-), 男, 博士生导师, 博士, 主要从事农业信息化技术方面的研究。Email: zhaocj@nrcita.org.cn

selected as variables for studying the most suitable parameters for tablet-making for terahertz spectrum measurement. As a research, sample weight at 220 mg/ tablet and tablet-making pressure at 2.5 t were determined as the most suitable parameters. This research provides effective data for Terahertz measurement of soil samples using tablet-making method, and also provides a scientific reference for tablet-making method of other solid sample and THz measurement.

Key words: terahertz; solid samples; tablet-making method; soil

0 引言

太赫兹波(THz)泛指频率为 0.1~10 THz 的电磁波。它在电磁波谱中占有特殊的位置,位于红外和微波之间,是宏观电子学向微观光子学过渡的频段。THz 的特点是光子能量低、能以很小的衰减穿透陶瓷、脂肪、碳板、布料、塑料等物质、时域频谱信噪比高、带宽很宽以及具有相干特性和指纹图谱特性等^[1]。太赫兹光谱是电磁波谱中最后一段尚未被深入研究的波段,是目前国际前沿科技领域的研究热点之一。近十几年来,超快激光技术的迅速发展,为太赫兹脉冲的产生提供了稳定、可靠的激发光源,使太赫兹辐射机理研究、检测技术和应用探索得到了蓬勃发展。物质的 THz 响应光谱(包括透射光谱和反射光谱)包含着非常丰富的物理和化学信息,研究物质在这一波段的 THz 波谱响应,对于物质结构的探索和分析、THz 波段的现实应用等具有十分重要的价值^[2-4]。

作为一种具有较大研究和应用潜力的新兴检测技术,太赫兹光谱受到越来越多的重视。在进行太赫兹实验测量之前,需要对样品进行一系列的预处理,制备适合于太赫兹测量的样品。目前,太赫兹测定样品的制备方法研究不多^[5-7],仍需借鉴近红外波段等光谱测量的样品制备方法。利用太赫兹光谱进行样品测量前,固体样品需要研磨成粉末状颗粒(直径适宜在微米或纳米级),然后做压片处理。目前压片技术在光谱分析和食品及制药^[8]方面应用较广泛,A. G. Makrezi^[9]、B. M. Fiesher^[10]等用压片方法对生物样品进行了光谱分析;喻德科^[11]、刘江斌等^[12]采用粉末压片法制样对土壤样品中的化学元素进行光谱测定;沈廷明等^[13]对正交法优选布洛芬片红外光谱鉴别中压片最佳条件进行了研究。

样品制备是太赫兹实验测量的第一步,也是非常关键的一步,良好的样品制备工艺有利于后续的

太赫兹光谱信息的有效采集。为了有效获取太赫兹波段的土壤样品的理化特性,有效支撑后续基于太赫兹光谱技术的土壤重金属污染检测研究,文中重点研究了固体土壤样品压片制备方法并以样品质量和外界压力为变量,进行太赫兹光谱测定的固体样品压片参数选择的实验探索和研究。

1 固体样品压片制备

1.1 制备工艺

(1) 仪器清洁 为了防止不同样品间相互干扰、确保实验的准确性,实验前使用卫生棉清洁所有接触到样品的实验器械,包括镊子、药匙、压片机模具、研钵及研磨棒等。实验结束时再次清洁仪器,防止污染。

(2) 烘干 极性分子,如水分子,对太赫兹光谱有着较强的吸收,会影响到样品理化参数的有效获取,为此在样品制备前,先用干燥箱对土壤样品进行一定时间的烘干。

(3) 研磨 测试样品的均匀性及研磨后颗粒直径大小直接影响到获取的太赫兹光谱的有效性。因此该研究在制作压片前要将需要做压片的样品放入研钵中研磨,约 2 min,然后过 200 目筛,筛取直径较小的样品颗粒用于后续压片处理。

(4) 称量 为了制备定量样品压片,需要对样品进行称量。称量前,确保电子天平使用前有 1~2 h 的预热时间,取一张样品纸对折后展开放在电子天平托盘上,清零后,用药匙取研磨好的样品置于样品纸上,直至电子天平显示所需重量。

(5) 压片 制备如图 1(a)所示,将模具套和模具底座组装好,水平放置在工作台上,先放入一个垫片,将称量好的样品均匀地装进模具中垫片之上,放入第二个垫片,塞入压杆。托住模具底座将其移动至压片机中央工作台,关闭压片机防护窗,依次旋紧压片机顶部丝杠和侧面旋钮,逆时针扳动手柄,待压力

表指针转动时,缓慢扳动手柄直至压力表显示所需压力,停止操作。

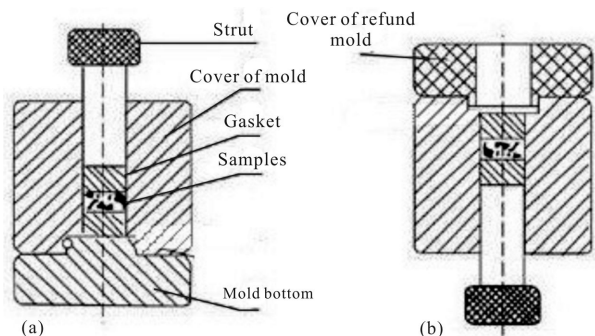


图 1 压片模具组装(a)及退模(b)示意图

Fig.1 Schematic diagram of tablet mold assembly (a) and refund mold (b)

(6) 取片及存放 等待 1 min 左右,依次旋松压片机侧面、顶部旋钮,取出模具。将模具倒置在工作台上,取下模具底座,放上退模套,将模具放回压片机工作台上,旋下压片机丝杠使压片退出即可(也可使用胶皮榔头砸退模套来退模)。用镊子轻夹压片至实验台上,密封并保存。

1.2 土壤样品压片制备

实验所用仪器有:样品、药匙、镊子、陶瓷研钵和研磨棒、卫生棉、样品纸、电子天平(SHANGPING, JA2003N)、手动液压型压片机(SPECAC, 0~15 t)、游标卡尺(BL, 0.02 mm 精度)。按照 1.1 进行压片制作。该研究以样品质量和压力为变量,同时使用游标卡尺测量并记录每个样品压片厚度。为确定较好的土壤质量参数,土壤样品质量分别取 130 mg、180 mg、220 mg、280 mg、330 mg、400 mg。为确定较好的压力值,制片压力分别取 0.5~5 t 每隔 0.5 t 做一个压片。

2 土壤样品压片制备问题分析

实验中发现部分样品的压片易发生松片现象。松片可以通过调整压片压力、提升样品粉碎程度、适当添加掺加剂等途径来解决。由于没有更好的粉碎器具,无法提升粉碎程度。压力过大可能会使压片粘在模具的垫片上,不易取下。因此,适当添加掺加剂能有效解决松片问题。孙金海^[14]等人通过实验对比发现聚乙烯粉末的频域光谱只有强度上的轻微衰减,并没有出现明显的特征吸收峰(图 2),认为聚乙

烯粉末对太赫兹波段的样品检测影响最小,是该波段理想的样品掺加剂。因此实验中部分样品使用了聚乙烯粉末作为掺杂物,较好地解决了压片松片的问题。

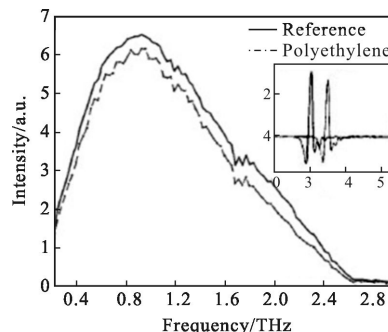


图 2 透过聚乙烯和自由空间的太赫兹光谱(内嵌图为时域光谱)
Fig.2 Terahertz spectrum going through polyethylene and free space (figure embedded is time domain spectroscopy)

样品的用量在很大程度上决定了样品的厚度,实验发现,样品厚度越厚测量时样品对 THz 波的吸收越强,傅里叶变换后得到的频率谱的有效频率范围较小,即得到样品的信息较少;如果样品过薄,例如片厚在 0.5 mm 以下,在获得的时域谱图上,回波会很早出现,相应的频域谱图上会有许多干涉波峰出现,而且在吸收谱图和折射率谱图中,在较低的频段,会有一些并不是样品真正信息的小振荡。经多次试验,用于测量的样品压片厚度以 1~2 mm 为宜,因此,样品使用量应以保证压片的厚度在此范围内来确定。在做压片时,如果压力过大可能会使压片粘在模具的垫片上,压力太小又无法成型。压片如图 3 所示。

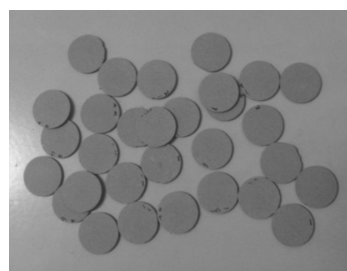


图 3 土样压片

Fig.3 Soil tablets

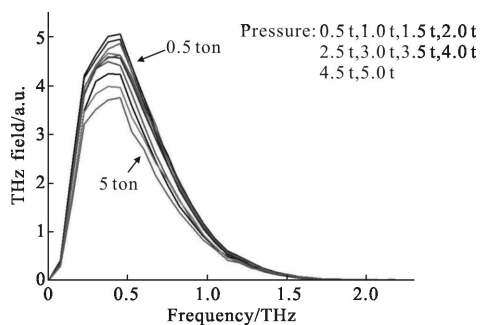
3 太赫兹测定及压片制备参数研究

对选择特定参数的土壤样品进行压片制备,然后测试其标准的太赫兹光谱曲线。测量实验在 Z-2

太赫兹时域光谱设备上展开, 该设备从美国太赫兹设备公司购买。该设备基于 ZnTe 晶体光电探测头, 在室温下可操作, 带宽光谱覆盖面广(0.1~3.0 THz), 动态测量范围宽。不论是传输和反射, 其光谱分辨率都可达到 5 GHz, 是 Z-1 设备的升级版。Z-2 太赫兹时域光谱设备紧凑、技术完善, 系统稳定性较好。该研究中, 太赫兹测量室内温度约为 21.6 °C, 湿度约为 9.4%; 设备内温度约为 21.6 °C, 保持恒温, 湿度小于 4%。水分对太赫兹波有强烈的吸收, 所以在土壤样品的整个实验测试过程中, 整个测试实验在一个封闭的空间内开展, 并实时通入干燥氮气, 尽量避免水分对测试结果的影响。

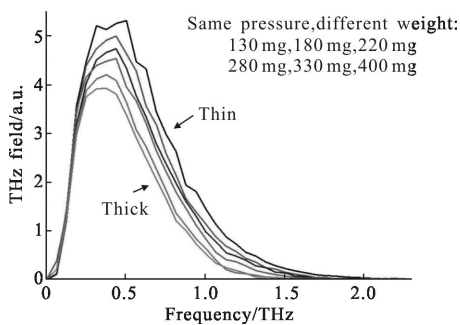
样品制备的目的是为了能够得到反映样品真实可靠的太赫兹信息图谱, 而压片的制备参数直接影响到测试数据的有效性, 因此对压片制备的参数进行研究。图 4 是在不同制片参数下的土壤样品太

赫兹能量光谱, 通过获得的时域数据进行傅里叶变换得到。纵轴代表了通过样品后获得的太赫兹能量, 数值越大, 说明透射性越好。通过以上两幅图示可以看出: 外界施加的压力以及所用样品的质量, 对样品的太赫兹透射波谱有一定的影响。压力越大, 穿透能力越弱; 同一压力下, 质量越大(厚度越厚), 则穿透的太赫兹波谱能量越弱。压片过于厚, 太赫兹波衰减比较严重; 压片如果过薄, 则回波现象比较严重, 无法获得样品的光学信息。同样, 施加过大的外力, 将导致样品内部的键能受到破坏, 如果外力过小, 可能样品无法成型, 或者颗粒间缝隙较大, 无法获得丰富的样品光学信息。由此说明, 用于太赫兹测量的固体压片需要在适合的参数下制备才能获取比较有效的光谱数据。该研究实验结果表明: 当土壤样品质量参数选择 220 mg/片, 制片压力选择 2.5 t 条件下制作土壤压片可取得较好的太赫兹测试数据。



(a) 不同压力条件下的透射谱

(a) Transmission spectrum under different tablet-making pressures



(b) 不同压片质量的土壤样品频域透射曲线

(b) Transmission spectrum curve under different tablet-making weights

图 4 不同制片参数下的土壤样品太赫兹光谱

Fig.4 Terahertz spectrum of soil samples under different tablet-making parameters

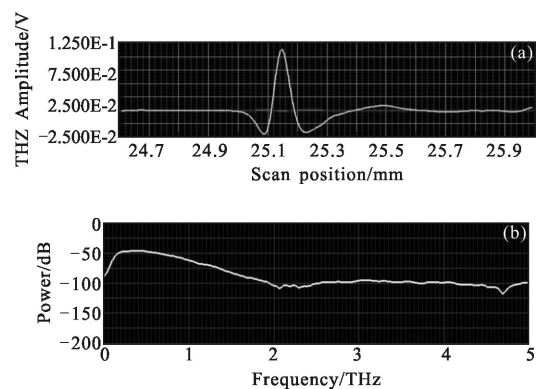


图 5 确定参数下的土壤压片 THz 测试结果

Fig.5 THz test results under determined parameters of soil tablets

4 结论

文中研究了用于太赫兹光谱测量的土壤样品压

片法的制备方法,对土壤样品制备过程中的松片等现象进行了讨论,寻找了相关解决方案。然后对样品制备的参数进行了详细研究,制备并测定了不同压力和不同厚度的土壤样品压片的太赫兹透射谱,结果表明,外界施加的压力以及所用样品的质量,对样品的太赫兹透射波谱有一定的影响。压力越大,太赫兹对样品的穿透能力越弱;同一压力下质量越大(厚度越厚),则穿透的太赫兹波谱能量越弱,通过实验确定当土壤质量为 220 mg/片,压力为 2.5 t 条件下制备的土壤压片可取得较好的太赫兹测试结果。该研究为确定土壤压片制备参数、有效获取太赫兹波段的土壤样品的理化特性提供了有效的参考方案,为今后开展土壤等固体样品的太赫兹光谱测量,特别是支撑后续基于太赫兹光谱技术的土壤重金属污染检测研究提供了科学的方法依据。

参考文献:

- [1] Ferguson B, Zhang Xicheng. Materials for terahertz science and technology[J]. *Physics*, 2003, 32(5): 286–293. (in Chinese)
Ferguson B, 张希成. 太赫兹科学与技术研究回顾 [J]. 物理, 2003, 32(5): 286–293.
- [2] Hu B B, Nuss M C. Imaging with terahertz waves[J]. *Optics Letters*, 1995, 20(16): 1716–1718.
- [3] Plusquellic D F, Siegrist K, Heilweil E J, et al. Applications of Terahertz spectroscopy in biosystems [J]. *Chem Phys Chem*, 2007, 8(17): 2412–2431.
- [4] Zhang Cunlin, Mu Kaijun. Terahertz spectroscopy and imaging [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2010, 47(2): 23001. (in Chinese)
张存林, 牧凯军. 太赫兹波谱与成像 [J]. 激光与光电子学进展, 2010, 47(2): 23001.
- [5] Xu Chaohui, Lian Feiyu. The research on detecting Waste oil Utilizing Terahertz Spectroscopy[J]. *Science Technology and Engineering*, 2013(7): 1996–1999. (in Chinese)
徐朝辉, 廉飞宇. 地沟油的 Terahertz 波谱检测方法初探 [J]. 科学技术与工程, 2013(7): 1996–1999.
- [6] Fitzgerald A J, Cole B E, Taday P F. Nondestructive analysis of tablet coating thicknesses using terahertz pulsed imaging [J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2005, 94(1): 177–183.
- [7] Chen Tao, Li Zhi, Mo Wei, et al. Simultaneous quantitative determination of multicomponent in tablets based on terahertz time-domain spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013(5): 1220–1225. (in Chinese)
陈涛, 李智, 莫玮, 等. 太赫兹时域光谱的药物多组分同时定量测定[J]. 光谱学与光谱分析, 2013(5): 1220–1225.
- [8] Dai Hao, Xu Kaijun, Jin Biaobing, et al. Terahertz spectroscopy of β -lactam antibiotics [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, 42(1): 90–95. (in Chinese)
戴浩, 徐开俊, 金彪兵, 等. β -内酰胺类抗生素药物的太赫兹光谱[J]. 红外与激光工程, 2013, 42(1): 90–95.
- [9] Markelz A G, Roitberg A, Heilweil E J. Pulsed terahertz spectroscopy of DNA, bovine serum albumin and collagen between 0.1 and 2.0 THz [J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 320(1): 42–48.
- [10] Ho L, Müller R, Rümer M, et al. Analysis of sustained-release tablet film coats using terahertz pulsed imaging [J]. *Journal of Controlled Release*, 2007, 119(3): 253–261.
- [11] Yu Deke. Determination of chemical elements in soil by X-ray fluorescence spectrometry with aluminum ring-double layer pellet method [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 1992, 2:176–179. (in Chinese)
喻德科. X-射线荧光光谱铝环-双层压片法测定少量土壤中的化学元素[J]. 分析化学, 1992, 2:176–179.
- [12] Liu Jiangbin, Zhao Feng, Yu Yu, et al. Simultaneous determination of Nb, Ta, Zr, Hf, Ce, Ga, Sc and U in geological samples by X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2010(1): 74–76. (in Chinese)
刘江斌, 赵峰, 余宇, 等. X 射线荧光光谱法同时测定地质样品中铌钽铅铪镓钪铀等稀有元素[J]. 岩矿测试, 2010 (1): 74–76.
- [13] 沈廷明, 谢友亮. 正交法优选布洛芬片红外光谱鉴别中压片条件[J]. 海峡药学, 2008, 20(10): 30–31.
- [14] 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 2006 年学术大会论文摘要集, 2006.