

文章编号: 1004-4353(2018)04-0356-05

基于太赫兹时域光谱的环己基氨基磺酸钠检测

宋骆林^{1,2}, 林振衡^{1,2}, 李响¹, 黄永华¹

(1. 莆田学院 机电工程学院, 福建 莆田 351100;
2. 现代精密测量与激光无损检测福建省高校重点实验室, 福建 莆田 351100)

摘要: 采用太赫兹时域光谱(THz-TDS)对不同质量比例的环己基氨基磺酸钠和小麦粉混合物进行测量,获得了混合样品在 0.2~1.5 THz 波段的时域光谱、频率域谱、折射率谱和吸收谱. 实验发现,环己基氨基磺酸钠在 0.849 THz 处有明显的特征吸收峰,可用于物质成分识别. 分析表明,吸收峰的吸收系数与环己基氨基磺酸钠含量存在良好的线性关系,相关系数可达 0.972 3. 本文研究结果可为研发快速、定量、无损的食品质量安全检测设备提供理论基础.

关键词: 环己基氨基磺酸钠; 太赫兹波; 吸收系数; 食品安全

中图分类号: O433.4

文献标识码: A

Detection of sodium N-cyclohexylsulfamate based on terahertz time-domain spectroscopy

SONG Luolin^{1,2}, LIN Zhenheng^{1,2}, LI Xiang¹, HUANG Yonghua¹

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Putian University, Putian 351100, China;

2. Key Laboratory of Modern Precision Measurement and Laser Nondestructive Testing,

Universities of Fujian Province, Putian 351100, China)

Abstract: Terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS) was used to measure the mixture of sodium N-cyclohexylsulfamate and wheat flour with different mass ratios. The time-domain spectra, frequency-domain spectra, refractive index spectra and absorption spectra of the mixed samples were obtained at 0.2-1.5 THz. It is found that sodium N-cyclohexylsulfamate display a distinct characteristic absorption peak at 0.849 THz, which can be used for material composition identification. There is a good linear relationship between the absorption coefficient of the absorption peak and the content of sodium N-cyclohexylsulfamate in the sample and the correlation coefficient can reach 0.972 3. The results will provide a theoretical basis for developing fast, quantitative and non-destructive testing equipment for food quality and safety.

Keywords: sodium N-cyclohexylsulfamate; THz wave; absorption coefficient; food security

0 引言

环己基氨基磺酸钠又被称为甜蜜素,是一种食品添加剂. 环己基氨基磺酸钠的甜度是蔗糖的 30 多倍,但其价格却只是蔗糖的 3 倍左右,并且与糖精相比用量稍多时不会出现味道变苦的问题,

因此被广泛应用于饼干、辣条、果汁、冰激凌、糕点等食品和牙膏、漱口水、唇膏等生活用品中. 研究表明,食品中过量添加环己基氨基磺酸钠会危害人体的健康^[1],所以环己基氨基磺酸钠的含量检测对于保证食品安全具有重要意义. 目前,环

收稿日期: 2018-09-13

作者简介: 宋骆林(1983—),男,讲师,研究方向为光电检测技术.

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(2018J01557);福建省激光精密加工工程技术研究中心开放基金资助项目(2016JZA007);福建省教育厅 A 类科技一般项目(JAT160439,JAT170522);莆田学院校内项目(2016018)

己氨基磺酸钠的检测方法主要有薄层层析法、色谱法、原子吸收光谱法,但这些方法操作起来都较为复杂,且可能会对待测物造成一些损伤^[2];因此,研究一种快速、便捷、无损的环己基氨基磺酸钠检测技术具有重要的实际意义。

THz 电磁波一般指的是频率在 0.1~10 THz (波长在 0.03~3 mm) 范围之间的电磁辐射,它处于微波和红外光之间,而许多物质分子的振动和转动能级也在这一波段里;因此,当太赫兹波和物质相互作用时,其 THz 光谱里也会包含这些物质的结构、成分等信息^[3]。另外,由于太赫兹射线的能量低于大部分生物组织的化学键键能,所以一般不会对其造成电离损伤,可实现无损分析和检测^[4]。因此,本文利用 THz-TDS 技术对不同质量比例的环己基氨基磺酸钠和小麦粉的混合样品进行检测,通过对相应的时域光谱、频域光谱、折射率谱和吸收谱数据进行处理和分析,提出一种定量、无损的环己基氨基磺酸钠含量检测方法。

1 实验部分

1.1 样品制作及实验仪器

采用压片法制备样品^[5]。首先,利用分析天平按相应的质量比例分别称量环己基氨基磺酸钠和小麦粉。其次,将称好质量的样品粉末倒入离心管内,用 XH-C 型涡旋混合器进行充分混合。再其次,将按比例混合均匀的样品粉末倒入压片模具当中,利用 HY-12 型粉末压片机在 10 MPa 的压强下压成圆形薄片。压片时间大约 3 min^[6],脱模成型后的样品直径为 13 mm,样品表面光滑且前后平行,没有破损。最后,将圆形样品分别装入 PE 自封袋内,并贴上标签标明相应的质量比例和样品厚度。共制作 9 种不同质量比例的环己基氨基磺酸钠和小麦粉的混合物样品,其中环己基氨基磺酸钠的质量比例分别为 0%、1%、5%、10%、20%、40%、60%、80%、100%。各个样品的厚度如表 1 所示。

表 1 样品厚度

| | | | | | | | | | |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 质量比例/% | 0 | 1 | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |
| 样品厚度/mm | 1.752 | 1.770 | 1.786 | 1.797 | 1.807 | 1.736 | 1.679 | 1.651 | 1.615 |

实验仪器采用 Menlo Systems 公司的 TERA SYNC THz-TDS 仪(见图 1),其透射式 THz-TDS 系统的示意图如图 2 所示。由飞秒激光器发出中心波长为 1 560 nm、重复频率约为 100 MHz 的激光。激光分成两束:一束通过光纤传输到发射极天线上,产生 THz 脉冲波(THz 波穿过待测物后传输到探测极天线上)^[7];另外一束激光作为探测光,也通过光纤传输与携带待测物信息的 THz 波汇聚在探测极天线上,产生光电流^[8]。最后将不同采样时刻的光电流通过放大器放大,再经过 A/D 转换后将数据传送给计算机,由此得到 THz-TDS 波形。

1.2 数据采集和处理方法

首先利用实验系统分别测量未放置样品时和放置样品后的 THz-TDS。将未放置样品时测得的 THz 信号称为参考信号,放置样品后测得的 THz 信号称为样品信号。对测得的 THz-TDS 分别进行快速傅立叶变换,得到相应的频域光谱^[9]。再结

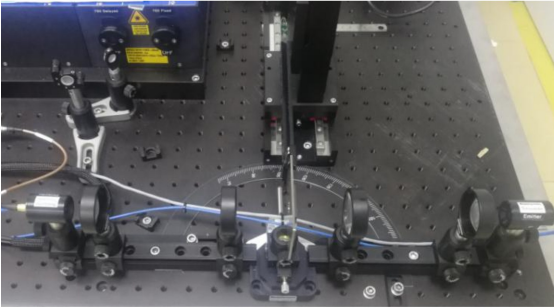


图 1 THz-TDS 仪

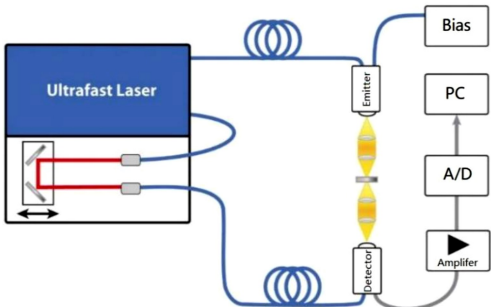


图 2 透射式 THz-TDS 系统示意图

合测量的样品厚度等信息对参考信号和样品信号进行分析和计算,得到样品的折射率和吸收系数等光学参数^[10]. 折射率 $n(\nu)$ 的计算公式^[11] 为

$$n(\nu) = \frac{c\phi(\nu)}{2\pi\nu d} + 1. \tag{1}$$

其中 ν 为频率, c 为光速, d 为样品厚度, $\phi(\nu)$ 为样品信号与参考信号的位相差. 吸收系数 $\alpha(\nu)$ 的计算公式^[12] 为

$$\alpha(\nu) = -\frac{2}{d} \ln \frac{H(\nu)[n(\nu) + 1]^2}{4n(\nu)}, \tag{2}$$

其中 $H(\nu)$ 为样品信号和参考信号的幅值比.

2 实验结果与分析

对不同质量比例的混合样品进行 THz-TDS 检测,获得各样品的 THz-TDS 图,如图 3 所示. 其中环己基氨基磺酸钠的质量比例分别为 0%、1%、5%、10%、20%、40%、60%、80%、100%. 从图 3 中可以看出,虚线波形为未放置样品时获得的参考信号,而其他实线波形是不同质量比例的样品信号. 样品信号比起参考信号存在延迟,这是因为 THz 波在混合样品里的折射率要高于在空气里的折射率,导致了光程差发生变化. 样品信号的峰值明显低于参考信号,这是因为样品中大部分分子在 THz 波段内有丰富的吸收特性,导致 THz 波在穿过样品时部分能量被吸收. 另外, THz 波在样品表面出现反射和散射也是原因之一. 为了进一步对时域光谱进行分析,将 -397~ -394 ps 时间范围内的时域光谱进行放大,并将不同质量比例的样品信号用不同的数据标记进行区分,如图 4 所示. 由图 4 可以看到,随着环己基氨基磺酸钠比例的降低,时域光谱的峰值强度也呈降低趋势,这是因为小麦粉对 THz 波的吸收要强于环己基氨基磺酸钠.

图 5 是经过傅里叶变换后的频域光谱. 从图中可以看到,样品信号相对于参考信号对 THz 波有明显吸收. 由于大于 1.5 THz 的信号噪声较大,而小于 0.2 THz 的数据因受到样品多重反射的影响不易区分吸收信号^[13],因此本文频域光谱的频率选择范围为 0.2~1.5 THz. 参考信号在 0.557、0.754、0.989、1.099、1.164、1.413 THz 等处有明显的吸收凹陷,这主要由于空气中水分对 THz 波

的吸收造成的^[14].

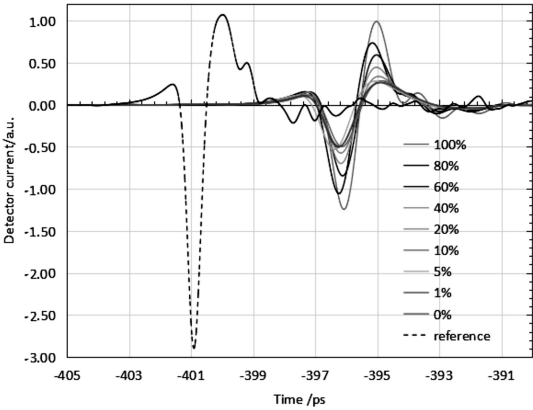


图 3 样品的时域光谱

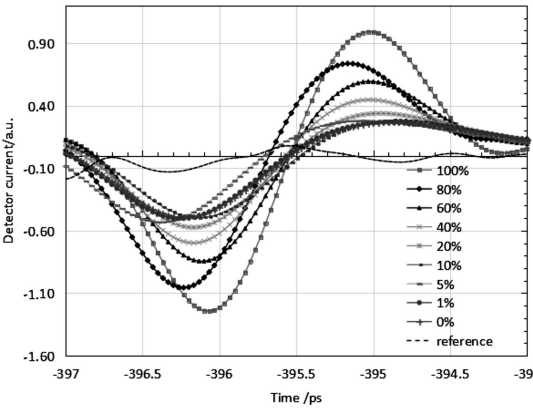


图 4 样品的时域光谱 (-397~-394 ps)

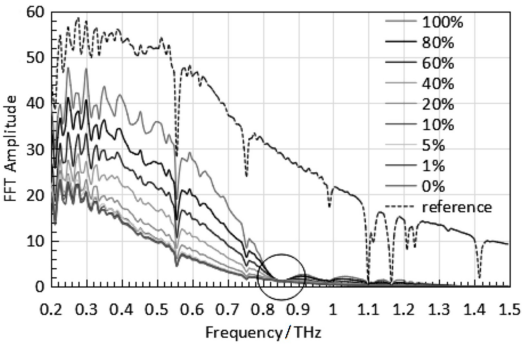


图 5 样品的频域光谱

为了能更准确地对频域光谱进行分析,将 0.7~1 THz 频率范围内的频域光谱进行放大,并将不同质量比例的样品信号用不同的数据标记进行区分,如图 6 所示. 从图 6 中可以看到,0%质量比例的环己基氨基磺酸钠除与参考信号具有相同的吸收凹陷外,没有其他明显的特征吸收凹陷. 这是由于小麦粉是由多种物质成分构成的混合物,而 THz 光谱是所有组成成分的整体反映,成分越

复杂,特征吸收就越不明显^[15]. 其他质量比例的混合样品在 0.849 THz 处有明显的吸收凹陷,且环己基氨基磺酸钠的质量比例越高,吸收凹陷越明显,其原因是环己基氨基磺酸钠对 0.849 THz 的 THz 波有明显吸收.

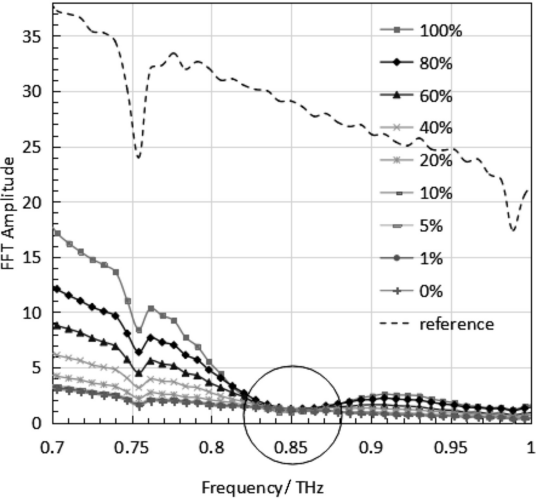


图 6 样品的频域光谱(0.7~1 THz)

图 7 是样品在 0.7~1 THz 频率范围内的折射率谱. 小麦粉的平均折射率在 1.763,较为稳定. 环己基氨基磺酸钠的平均折射率在 1.907,只是在 0.849 THz 处有个小波动,这与频谱图中吸收凹陷的位置对应. 混合样品的平均折射率介于 1.763 和 1.907 之间,且随着环己基氨基磺酸钠质量比例的提高,平均折射率逐渐增大.

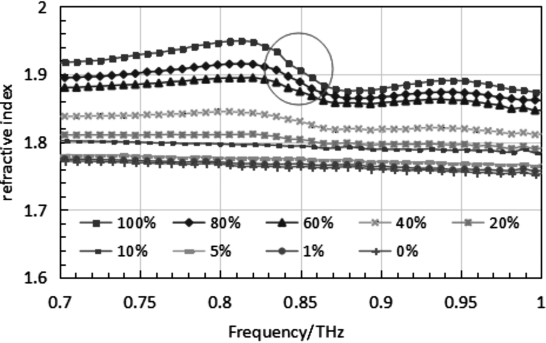


图 7 样品的折射率谱(0.7~1 THz)

图 8 是样品在 0.2~1.5 THz 频率范围内的吸收谱. 由图 8 中可以看到,在 0.849 THz 处存在明显的特征吸收峰,这与频谱图中吸收凹陷的位置对应. 为了更准确地定量分析,同样将 0.7~1 THz 频率范围内的吸收谱进行放大,并用不同

的数据标记对曲线进行区分,如图 9 所示. 随着环己基氨基磺酸钠质量比例的提高,吸收峰的吸收系数也相应增大. 为了研究样品的吸收系数和环己基氨基磺酸钠的质量比例之间是否存在关联,将吸收峰的吸收系数与环己基氨基磺酸钠的质量比例进行拟合,结果见图 10. 不同质量比例样品吸收峰的吸收系数见表 2. 经计算得线性拟合方程为 $y = 0.0419x + 34.937$, 相关系数为 $R^2 = 0.9723$. 这说明,吸收峰的吸收系数与混合样品中环己基氨基磺酸钠的质量比例有良好的线性关系.

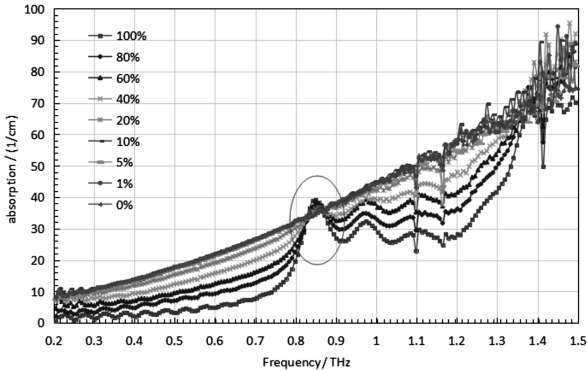


图 8 样品的吸收谱

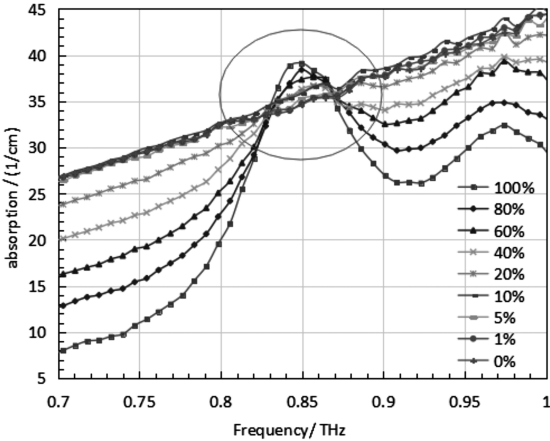


图 9 样品的吸收谱(0.7~1 THz)

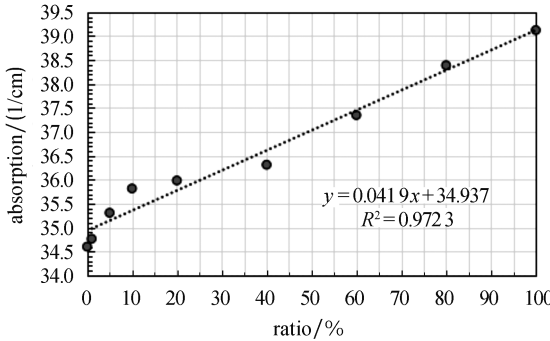


图 10 线性拟合结果

表 2 不同质量比例样品吸收峰的吸收系数

| 质量比例/% | 0 | 1 | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |
|--------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 吸收系数/(cm ⁻¹) | 34.603 4 | 34.768 5 | 35.310 9 | 35.818 9 | 35.985 7 | 36.314 3 | 37.351 0 | 38.392 5 | 39.126 4 |

3 结论

本文应用透射式 THz-TDS 系统对混有环己基氨基磺酸钠的样品进行检测,发现环己基氨基磺酸钠在 0.849 THz 处有明显特征吸收峰,并且吸收峰的吸收系数与样品中环己基氨基磺酸钠的质量比例存在较好的线性关系,其相关系数可达到 0.972 3. 这表明,利用太赫兹时域光谱技术可对食品中添加的环己基氨基磺酸钠进行成分识别,这为快速、无损地定量检测食品中的添加剂提供了一种新思路.

参考文献:

[1] 李力军,李鹏,姜延国. 毛细管柱气相色谱法测定酱腌菜中环己基氨基磺酸钠[J]. 中国卫生检验杂志, 2011,21(1):68-71.

[2] 符春花,吴泽君,刘水平,等. 麻辣熟食中甜蜜素的 GC 检测和质谱确证[J]. 食品工业, 2018, 39(4): 195-199.

[3] 谈宏莹. 基于太赫兹时域谱物质检测技术及实验研究[D]. 秦皇岛:燕山大学, 2016:2-5.

[4] 杨玉平,董睿林,张振伟. 六种生物药物分子的高分辨太赫兹光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(11):3035-3039.

[5] 刘欢,韩东海. 基于太赫兹时域光谱技术的饼干水分定量分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(3):725-729.

[6] 赖慧彬,何明霞,田甜,等. 基于太赫兹光谱的固体片剂孔隙率研究[J]. 光学学报, 2018, 38(6): 356-

362.

[7] 吴猛,赵国忠,武利忠. 鞣花酸的太赫兹光谱研究[J]. 量子电子学报, 2010, 27(1):1-5.

[8] 张逸. 基于太赫兹时域光谱的生物组织病变检测方法研究[D]. 杭州:浙江大学, 2018:10-12.

[9] Slingerland E J, Jahngen EGE, Goyette T M, et al. Terahertz absorption spectra of nitromethane[J]. J Quant Spectrosc Ra, 2011, 112(14):2323-2329.

[10] Ermolina I, Darkwah J, Smith G. Characterisation of crystalline-amorphous blends of sucrose with terahertzpulsed spectroscopy: the development of a prediction technique for estimating the degree of crystallinity with partial least squares regression [J]. American Association of Pharmaceutical Scientists, 2014, 15(2):253-260.

[11] 肖春阳,李鹏鹏,葛宏义. 奶粉中山梨酸钾的太赫兹光谱检测[J]. 太赫兹科学与电子信息学报, 2017, 15(5):728-732.

[12] Jin W J, Zhao K, Chen Y, et al. Experimental measurements of water content in crude oil emulsions by terahertz time-domain spectroscopy[J]. Applied Geophysics, 2013, 10(4):506-509.

[13] 谢琪,杨鸿儒,李宏光,等. 基于太赫兹时域光谱系统的爆炸物识别[J]. 光学精密工程, 2016, 24(10): 2393-2399.

[14] 李进,刘泉澄,熊亮. 水蒸气中太赫兹波 0.6 m 行程下的传输特性[J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(9):70-75.

[15] 葛宏义,蒋玉英,马海华,等. 小麦新陈度的 THz 快速无损检测研究[J]. 光散射学报, 2015, 27(2): 191-194.