

用于太赫兹光谱测量的固体粉末样品制备方法研究

陈华林, 胡相棚, 刘予煊, 张晓凤, 唐德东

(重庆科技大学 电气工程学院 重庆 401331)

Email: 2809888752@qq.com

摘要: 为了减少因不同样品制备方式所产生的的太赫兹光谱测量误差, 以乳糖为例, 通过设计三组单因素实验, 分别在不同稀释比例、不同制片厚度及不同制片压力下制备三组固体粉末样品压片。利用太赫兹时域光谱系统测量了不同制备条件下样品压片的太赫兹光谱以分析其差异, 采用正交实验法优化了稀释比例、制片厚度、制片压力对于样品太赫兹光谱的影响。本研究确定稀释比例为 10: 5, 制片厚度 1.2 mm, 制片压力 8 Mpa 为最佳乳糖样品制备方案, 为其他固体样本制备和太赫兹光谱数据测量提供了方法参考。

关键词: 太赫兹; 光谱测量; 正交实验; 固体粉末样品制备

Research on Preparation Methods of Solid Powder Samples for Terahertz Spectroscopy Measurement

Hualin Chen, XiangPeng Hu, Yuxuan Liu, Xiaofeng Zhang, Dedong Tang

(Chongqing University of Science and Technology, School of Electrical Engineering, Chongqing 401331, China)

Abstract: In order to reduce the measurement errors in terahertz spectroscopy caused by different sample preparation methods, lactose was taken as an example. Three sets of single-factor experiments were designed to prepare three groups of solid powder samples by pressing at different dilution ratios, thicknesses, and pressures. The terahertz spectra of the sample pellets under different preparation conditions were measured using a terahertz time-domain spectroscopy system to analyze their differences. Orthogonal experimental design was employed to optimize the effects of dilution ratio, thickness, and pressure on the terahertz spectra of the samples. This study determined that a dilution ratio of 10:5, a pellet thickness of 1.2 mm, and a pellet pressure of 8 MPa are the optimal preparation parameters for lactose samples, providing a method reference for the preparation of other solid samples and the measurement of terahertz spectroscopic data.

Keywords: Terahertz; Spectroscopy measurement; Orthogonal experiment; Solid powder sample preparation

1 研究背景

太赫兹波, 又称 THz 波或亚毫米波, 是位于电磁波谱中介于微波和红外之间的一种频率范围。它的频率范围通常被定义为 0.1 至 10 太赫兹 (THz), 相应的波长范围为约 3 毫米到 30 微米。太赫兹时域光谱技术主要基于时域光谱学原理, 通过记录材料对太赫兹波的响应时间来获得材料的光谱信息。因其高穿透性, 瞬态性以及指纹性在近年来发展迅速。其原理是利用太赫兹光源产生太赫兹波, 然后使用探测器捕获和分析样品反射或透射的太赫兹信号, 获取样品光谱, 但太赫兹波对于水分吸收十分强烈, 因此大多用于固体样本检测。

常见固体样本一般为块状、粉状。而对于透射式太赫兹时域光谱, 待检测的固体样本需要提前制成两面平行且光滑的薄片, 以便后续进行光学参数的提取。目前, 固体样本制备主要采用压片法, 其工艺包括: 烘干、粉碎、过筛、称量、研磨及压片六个步骤, 而最终压片效果主要与样品稀释比例、制片厚度、制片压力有关。

早在 2002 年, Fischer^[1]等人以及 Kawase^[2]等人获取和研究 MDMA、阿司匹林和甲基苯丙胺等样品的太赫兹特征谱时, 就将聚乙烯粉末与样品混合均匀后采用了压片法进行样品制备。李斌等^[3]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, 以样品质量和外界压力为变量进行用于太赫兹光谱测量土壤样品压片制备参数选择的实验探索。李帅及赵国忠^[4]还分别以是否压片、样品稀释比例、外界压力为变量对苯醚甲环唑固体粉末在不同制备方式下的太赫兹光谱差异性进行了研究

上述单因素实验研究表明, 不同的样品制备参数对太赫兹实验测量信息有着重要影响。样品制备是太赫兹光谱测量的第一步, 也是相当重要的环节, 样本制备的好坏直接影响后续光谱信息参数的提取, 为了有效获取太赫兹波段的物质信息, 支撑后续的固体样本太赫兹光谱研究开展, 本文确定乳糖粉末为研究对象, 分别以物质稀释

比例、制片厚度及制片压力为变量，展开单因素实验研究，并利用正交实验法，同时考察稀释比例、制片厚度及制片压力对压片质量的印象，按照正交实验分析结果对固体粉末样本制备工艺进行优化以获取最佳制备工艺。

2 研究内容

实验样品制备使用试剂与仪器有： α -乳糖，分析纯，天津市众联化学试剂有限公司；聚醚醚酮（PEEK），食品接触级，英国顾特服剑桥有限公司；QT-T0100 太赫兹时域测量系统，青岛市青源峰达太赫兹有限公司、HY-12 液压压片机，天津天光新光学仪器科技有限公司、LC-FC1004A 电子精密天平，上海力辰邦西仪器科技有限公司；游标卡尺、玛瑙研钵、取样勺、称量纸等。

实验可分为两部分，第一部分以单因素实验分析各因素对最终获得光谱的影响，并通过单因素实验确定合适的水平，另一部分为设计正交实验，同时考察三个因素对所测得太赫兹光谱的影响，两部分实验互为对照及验证。

（1）单因素实验

第一组是不同稀释比例的样品制备，PEEK 粉末在 0~3 THz 波段无吸收峰^[5]，可视为空白背景，因此在控制每一个压片总重量均为 0.2 g 的情况下，在乳糖中掺入不同质量比例 PEEK 粉末并混合均匀后以 10 Mpa 压力进行制片，制片时长为 3min。共制备了从纯样品到质量比为 10:9 的 6 个样品，其厚度均为 1 mm。实验结果如图 1 所示，乳糖吸收峰高度随着乳糖稀释比例的升高而降低，纯乳糖的吸收峰最明显但不易脱模，而添加 PEEK 比例低于 10: 5 时，其吸收峰变化不明显。

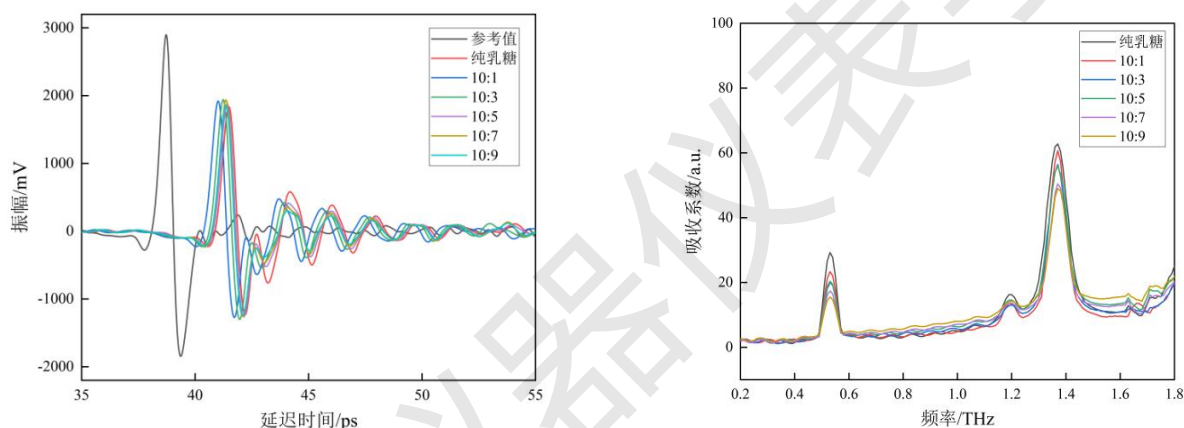


图 1 不同稀释比例的样品太赫兹光谱

第二组是不同厚度的样品制备，为便于压片脱模，选择向纯乳糖中掺入质量比为 10: 3 的 PEEK 粉末用于粘合及润滑，在制片压力为 8 Mpa，制片时长 3 min 的情况下，通过控制样品总重量，即可制得不同厚度的样品。一般来说，太赫兹固体粉末样品厚度应控制在 1~2mm 之间，过薄会产生回波，过厚则会导致高频段有效信号减少。本组实验分别制得 0.9mm、1.2mm、1.5mm 样品共三个。实验结果如图 2 所示，在 0.2-1.8THz 范围内，样品的厚度与吸收峰强度呈负相关。

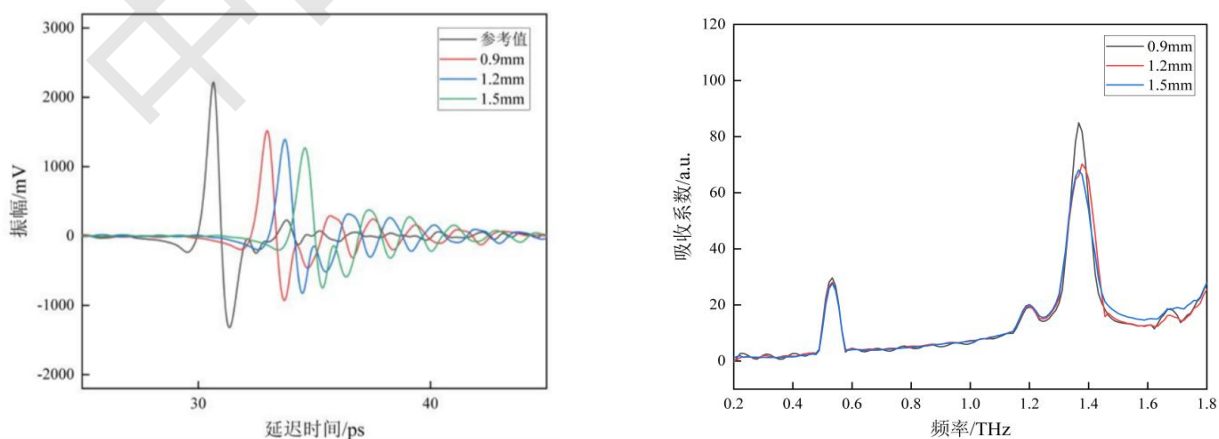


图 2 不同厚度的样品太赫兹光谱

第三组实验用于探究制片压力对样品的影响，在前两组的基础上选择掺入质量比为 10: 3 的 PEEK 粉末，每个压片总重量为 0.3g。分别在 2 Mpa，4 Mpa，6 Mpa，8 Mpa 及 10 Mpa 五个制片压力下进行样品制备，制片时长为 3 min。并统计最终压片厚度，2 Mpa 压力下压片厚度为 1.8 mm，而其余四个压片均为 1.5 mm。其太赫兹测量结果如图 3 所示，可见，除了 2 Mpa 所制成的压片的太赫兹光谱以外，其余几组数据重合度都较好，这可能是因为在 2 Mpa 的制片压力下，压片并未紧实，内部空气尚未完全排出，存在着较强的散射效应的影响。

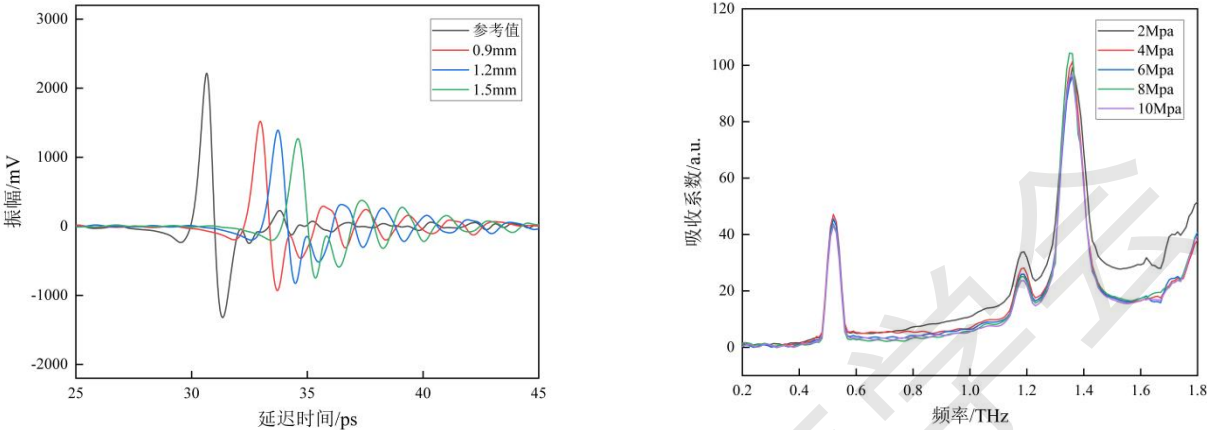


图 3 不同制片压力下的样品太赫兹光谱

(2) 正交实验

选择 $L_9(3)^4$ 正交表进行实验，因素水平表见表 1，实验选取稀释比例、制片厚度、制片压力作为因素，分别用 A、B、C 表示，稀释比例、制片厚度、制片压力的水平按照单因素实验结果进行选择，留出一列作为空白参照，记为 D，便于后续进行方差分析。评价指标由所制成的压片在 0.53THz、1.20THz 及 1.36THz 处的加权太赫兹吸收峰面积确定，其权重分别确定为 0.2、0.1、0.7，实验中加权峰面积最大者为 100 分。

表 1 因素水平表

水平 \ 因素	A	B	C	D
	稀释比例	制片厚度 (mm)	制片压力 (Mpa)	空列
1	10: 3	0.9	4	1
2	10: 5	1.2	6	2
3	10: 7	1.5	8	3

实验结果如表 2 所示，由极差分析结果可知，在确定下的三个因素中，制片厚度对样品吸收峰面积的影响最大，稀释比例对吸收峰面积影响次之，制片压力影响不大。方差分析如表 3 所示，方差分析中因素 B 呈现极显著性，制片厚度会引起吸收峰面积改变的置信度可以达到 95%以上，有 77%的概率相信样品稀释比例对吸收峰面积造成影响，而制片压力显著性不强，可按需选取。根据正交实验结果所得出理论最佳制片参数为 $A_1B_1C_1$ 。而在实际制片过程中选择 $A_2B_2C_3$ 更佳，这样既能保证所测得光谱吸收峰强度较高，也能节省药品，同时保证压片具备一定机械强度。

表 2 实验结果

因素 \ 实验号	A	B	C	D	加权峰面积得分
	稀释比例	制片厚度	制片压力	空列	
1	1	1	1	1	100.00
2	1	2	2	2	84.34
3	1	3	3	3	82.00
4	2	1	2	3	97.39
5	2	2	3	1	91.12
6	2	3	1	2	77.04

7	3	1	3	2	91.39
8	3	2	1	3	82.46
9	3	3	2	1	73.02
K_1	266.34	288.78	259.50	264.14	
K_2	265.55	257.93	254.75	252.77	
K_3	246.87	232.06	264.52	261.86	
R	6.49	18.97	3.26	3.79	

表 3 方差分析

方差来源	离差平方和	自由度	均方	F 值	P 值
A	80.96	2	40.48	3.36	0.23
B	537.60	2	268.80	22.28	0.04
C	15.90	2	7.95	0.66	0.60
D	24.13	2	12.06		

3 结论

本文着眼固体粉末样本的制备方式，以乳糖为例，通过测量并分析其太赫兹光谱，首先利用单因素实验法探究了三个变量各自对样品制备的影响。实验发现，在所选范围内，样品的吸收强度与稀释比例及制片厚度呈负相关，在能够保证压片紧实的情况下，制片压力对样品所测得的太赫兹光谱没有明显影响。其次采用正交实验法同时考察三个因素对样品制备的影响，并进行了方差分析。对于一般的固体样品，优化后的方案是：稀释比例控制在 10: 5，厚度为 1.2 mm，制片压力为 8 Mpa，如果样品吸收较强，可适当增大稀释比例来避免吸收饱和。按此标准制得的样品脱模简单，表面完整光洁，且具备一定机械强度，不易破碎，可降低后续太赫兹光谱测量中因样品制备环节引起的误差。

参考文献

- [1] Fischer B M, Walther M, Jepsen P U. Far-infrared vibrational modes of DNA components studied by terahertz time-domain spectroscopy[J]. Physics in Medicine & Biology, 2002, 47 (21): 3807-3815.
- [2] Kodo Kawase Y O Y W, Hiroyuki I. Non-destructive terahertz imaging of illicit drugs using spectral fingerprints[J]. Optics Express, 2003, Vol. 11 (No. 20): 2549-2554.
- [3] 李斌, 赵春江. 用于太赫兹光谱测量的土壤样品压片制备方法研究[J]. 红外与激光工程, 2016, 45(6): 304-308
- [4] 李帅, 赵国忠. 固体样品不同压片制备条件下的太赫兹光谱差异性研究[J]. 首都师范大学学报(自然科学版), 2019, 40(6): 52-58
- [5] 高建魁, 李奕杰, 章勤男, 等. 温度对 PEEK 太赫兹光谱特性影响研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(11): 3347-3351