

太赫兹时域光谱技术在食品、药品和环境领域中的应用研究进展

孙一健, 王继芬*

中国人民公安大学侦查学院, 北京 100038

摘要 太赫兹时域光谱技术能够利用物质在特定频率范围内的吸收得到物质的折射率、吸收系数、反射系数等光学参数, 因具有指纹性、低能性、强穿透性、相干性等优点, 近年来在食品、药品、环境领域中做出了重要的贡献。在介绍太赫兹时域光谱法的原理及获得光学参数方法的基础上, 重点讨论了太赫兹时域光谱技术在食品、药物、环境等方面的研究现状, 最后对其在实际工作中的局限性和发展的前景进行了总结和展望, 以期对未来太赫兹时域光谱技术在食药环领域的应用提供指导。

关键词 太赫兹时域光谱技术; 食品; 药品; 环境

中图分类号 O436

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.1600003

Research Progress of Terahertz Time-Domain Spectroscopy in Food, Drugs, and Environment

Sun Yijian, Wang Jifen*

School of Investigation, People's Public Security University of China, Beijing 100038, China

Abstract Terahertz time-domain spectroscopy utilizes the absorption of a substance in a specific frequency range to acquire optical parameters such as refractive index, absorption coefficient, and the reflection coefficient of a substance. It has made significant contributions in the fields of food, drugs, and environment recently due to its benefits such as fingerprint, low energy, strong penetration, and coherence. This study focuses on the current research status of terahertz time-domain spectroscopy in food, drugs, and environment based on an introduction to the principle of terahertz time-domain spectroscopy and method of acquiring optical parameters. Furthermore, for the future application of terahertz time-domain spectroscopy in the fields of food, drugs, and environment, we summarize and assess its limits in practical work and its development possibilities.

Key words terahertz time-domain spectroscopy; food; medicine; environment

1 引 言

食品、药品、环境(简称“食药环”)问题的安全关系到国家安全、社会稳定、经济发展等各方面, 与社会中的每个人都息息相关, 是关系老百姓自身权益的重要问题, 也是最基本的民生问题之一。我国人口数占世界人口数的五分之一, 是世界人口的第一大国, 必须依法保障我国食药环领域的安全。目前, 我国已经将食药环领域的安全作为国家的首要任务, 2020年, 公安部统一部署全国各地公安机关开展“昆仑行动”, 严厉

打击食药环领域的违法犯罪活动。

在食药环领域, 常见的检测方法有液相色谱-质谱联用法、气相色谱-质谱联用法、液相色谱法、气相色谱法、紫外光谱法、红外光谱法、荧光光谱法等。然而, 上述方法均具有一定的局限性, 例如, 色谱法的检测仪器庞大, 检测的成本较高, 耗时较长, 需要专业的人士进行前处理等操作。在食药环领域, 通常检材种类和数量较多, 且保质期较短, 不易储存, 需要进行现场的快速检测。上述方法无法满足对大量样品进行现场快速检测的要求, 近年来, 新兴的太赫兹光谱技术作为一种

收稿日期: 2021-06-02; 修回日期: 2021-06-17; 录用日期: 2021-07-05

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(2021JKF208)

通信作者: *wangjifen58@126.com

无损的检测技术,为食药环领域检材提供了新思路。

2 太赫兹时域光谱技术概述

2.1 太赫兹时域光谱法的原理

太赫兹 (THz) 区域是电磁频域的一部分,其频域范围为 0.1~10 THz,波长为 0.03~3 mm,指的是电磁频域的红外和微波区域之间非常小的间隙^[1-3],具有指纹谱性、低能性^[4-5]、强穿透性^[6-8]、相干性^[9]等优点。太赫兹时域光谱 (THz-TDs) 系统由超快脉冲激光器、太赫兹发射器、太赫兹接收器、时间延迟控制系统等部分组成,如图 1 所示。超快脉冲激光器发出的激光在经过分束镜之后被分成两束光,一束为泵浦光,另一束为探测光。泵浦光经过反射之后进入到延时装置,之后入射到 GaAs 发射天线的表面;在该表面之上产生的太赫兹脉冲进入到由 4 个抛物面反射镜排列成的 8-F 共焦几何结构之中。首先,第一个反射镜将光束准直成平行光束,而后,为了将太赫兹光束的直径压缩到与样本光束大小相当,放置第二面和第三面抛物面反射镜,光线在离开第三个反射镜后重新准直,并由第四个反射镜聚集到太赫兹接收器上。这种 8-F 共焦几何结构保证了发射机与接收机之间良好的光束耦合,并且对太赫兹光束的频率进行了压缩。另一束探测光经过反射镜反射之后,也可以和泵浦光一起聚集到太赫兹接收器上,最后,通过对延时装置的不断调整,就可以获得完整的太赫兹波形。

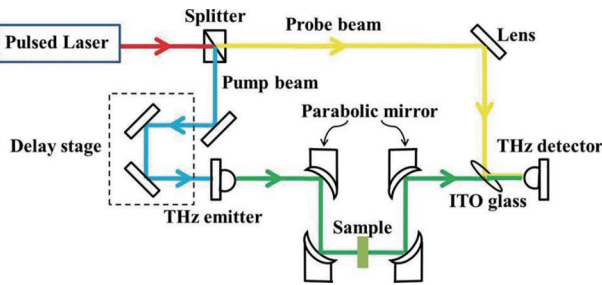


图 1 太赫兹透射时域光谱系统光学原理图^[10]

Fig. 1 THz-TDs configured in transmission mode^[10]

2.2 太赫兹时域光谱的光学参数提取

在经 THz-TDs 扫描之后,通过快速傅里叶变换,样本的时域信号转换为频域信号,通过 Dorney 等^[11]和 Duvillaret 等^[12]提出的方法,频域的振幅信息和相位信息转换为样本的吸收系数和折射率。 $\tilde{n}(\omega)$ 可以用来表示太赫兹的光学特征,表达式为

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) - jk(\omega), \quad (1)$$

式中: ω 表示频率; $n(\omega)$ 表示实折射率; $k(\omega)$ 表示消光系数; $\tilde{n}(\omega)$ 表示复折射率在实验中的三组太赫兹信号,分别为 $E_T(\omega)$ 、 $E_2(\omega)$ 、 $E_1(\omega)$,其中 $E_T(\omega)$ 表示初始的太赫兹信号, $E_2(\omega)$ 为传播一段距离 L 后的太赫兹信号, $E_1(\omega)$ 为初始信号穿过样品之后的信号。

$$H(\omega) = \frac{E_2(\omega)}{E_1(\omega)} = \frac{4\tilde{n}_b(\omega)}{[1 + \tilde{n}_b(\omega)]^2} \times e^{-j\frac{\omega d}{c}[\tilde{n}_b(\omega) - 1]} = \phi(\omega) e^{-j\sigma(\omega)}. \quad (2)$$

将式(1)代入式(2),得

$$\phi(\omega) = \frac{4[\tilde{n}_b^2(\omega) + k_b^2(\omega)]^{\frac{1}{2}} e^{\frac{k_b(\omega)d\omega}{c}}}{[1 + \tilde{n}_b(\omega)]^2 + k_b^2(\omega)}, \quad (3)$$

$$\sigma(\omega) = \frac{[n_b(\omega) - 1]\omega d}{c} +$$

$$\arctan \left\{ \frac{k_b(\omega)}{n_b(\omega)[n_b(\omega) + 1] + k_b^2(\omega)} \right\}. \quad (4)$$

若样品在 THz 波段的吸收比较弱,消光系数一般远远小于折射系数,式(3)和式(4)可以近似表示为

$$\phi(\omega) = \frac{4n_b(\omega)}{[1 + \tilde{n}_b(\omega)]^2} e^{\frac{k_b(\omega)d\omega}{c}}, \quad (5)$$

$$\sigma(\omega) = \frac{[n_b(\omega) - 1]\omega d}{c}, \quad (6)$$

式中:下标 b 表示样品。进一步可以获得折射率、消光系数和吸收系数,表达式分别为

$$n_b(\omega) = \frac{\sigma(\omega)c}{\omega d} + 1, \quad (7)$$

$$k_b(\omega) = \ln \left[\frac{4n_b(\omega)}{\phi(\omega)[n_b(\omega) + 1]^2} \right] \frac{c}{\omega d}, \quad (8)$$

$$\alpha_b(\omega) = \frac{2k_b(\omega)\omega}{c} = \frac{2}{d} \ln \left\{ \frac{4n_b(\omega)}{\phi(\omega)[n_b(\omega) + 1]^2} \right\}, \quad (9)$$

式中: c 代表真空中的光速; d 是样品厚度。

3 THz-TDs 在食品检测方面的应用

伴随着人民生活水平的不断提升和食品安全问题的频发,人们越来越关注食品检测领域的新技术。THz-TDs 能够对食品和农产品进行无损检测,而且对检测者没有损害,因此近年来该方法在食品安全领域备受关注。

李斌等^[13]研究了病虫害对美洲核桃的影响,利用 THz-TDs 采集了所制作切片在 0~2 THz 波段的太赫兹吸收光谱,结果显示,含水量较高的烟草天蛾切片会呈现较高的吸收性,含水量的多少是太赫兹波谱吸收的重要因素。三聚氰胺是一种富含氮的分子,因氮含量高,这种化学物质被非法加入到奶粉等食品中以增加总氮的浓度,对人体造成危害。Baek 等^[14]利用 THz-TDs 技术,在室温下获得了三聚氰胺混合物在 0.1~3 THz 频率范围内的太赫兹光谱,在不同的基质中进行检测,三聚氰胺都具有相同的吸收峰,表明 THz-TDs 可以作为食品中对三聚氰胺进行定性检测的工具。苯甲酸作为一种食品添加剂,经常被添加到

面粉中以延长保质期,过量的苯甲酸会对人体造成严重的损害。胡军等^[15]使用 THz-TDs 技术建立了一种检测面粉中苯甲酸含量的模型,他们采用平滑、多元散射校正及归一化等方法对所得到的原始 THz 光谱进行校正,并建立了三种预测模型,分别是主成分分析(PCA)模型、最小二乘支持向量机模型及反向传播神经网络模型。结果表明,在预处理方面,归一化方法的处理结果优于其他方法,所建立的三种模型中,反向传播神经网络模型的 r_p 为 0.9945,预测均方根误差(RMSEP)为 0.66%,所建立的方法能够实现对面粉中苯甲酸的无损检测,具有重要的意义。

硝苯醚作为一种除草剂,被广泛地应用于菜园中,防止杂草的生长。Wang 等^[16]使用 THz-TDs 对不同质量比(0~51.84%)的硝菊酯混合物进行测定,并采用了偏最小二乘(PLS)、反向区间偏最小二乘、移动窗口偏最小二乘等算法,通过控制变量的选择实现了最佳的分析精度。结果表明,硝苯醚在 0.3~0.6 THz 内有三个吸收峰(0.48, 0.98, 1.33 THz),同时太赫兹光谱与双偏最小二乘法结合的方式具有最好的模型精度和预测精度($R=0.9995$),因此可以利用太赫兹光谱对硝苯醚进行定性定量分析。吡虫啉是一种新型的杀虫剂,因高效、灵敏度高等特点被广泛应用于农业生产中,但其过量的残留问题也给人们的健康造成了危害。霍帅楠等^[17]开发了一种利用超材料太赫兹光谱法检验低密度吡虫啉的方法,所建立的方法可以检测出质量浓度低于 1 mg/L 的吡虫啉溶液。Cao 等^[18]为测量面粉中的吡虫啉和多菌灵,将 THz-TDs 法与简单线性回归相结合,采用多光谱基线校正方法消除倾斜基线,对修正过的光谱使用 Voigt 函数进行拟合后再进行偏最小二乘分析,并将结果与单独使用偏最小二乘的方法进行比较。结果表明,在样本量较小的情况之下,方法 2(Voigt-偏最小二乘)比方法 1(偏最小二乘)具有更好的预测结果,当样本数量逐渐增大时,所获得的精度趋于一致,所以 Voigt-偏最小二乘法可以适用于对面粉中的吡虫啉和多菌灵进行检测。Qin 等^[19]在对多菌灵和番茄粉的混合物进行检测的过程中,将 THz-TDs 法与快速搜索寻找密度峰聚类相结合,使用主成分分析方法对 THz-TDs 的数据进行预处理,并将得到的结果作为快速搜索寻找密度峰聚类的输入值,并将该方法与 K-均值算法进行比较。结果表明,偏最小二乘和快速搜索寻找密度峰聚类相结合的方法在检测距离较近的类别时比 K-均值算法具有更好的性能,且具有更高的稳定性。

敌百虫在农业生产中被用作预防害虫,体内若含有过多的敌百虫会使人体免疫系统受到损害。王昀等^[20]将 THz-TDs 应用于检测土壤中的敌百虫,光谱信息显示敌百虫在 1.18, 1.55, 1.91 THz 处存在特征吸收峰,通过对不同浓度的敌百虫-土壤混合压片的光谱进行分析,可以看出随着敌百虫含量的降低,吸光度也

随之减少,如图 2 所示。实验中,对化学计量法与太赫兹光谱法进行结合,采用偏最小二乘法对 1.174~1.193 THz 频段内的光谱进行建模,结果表明该模型的相关系数 R^2 大于 0.99304,校正均方根误差(RMSEC)小于 0.0219, RMSEP 小于 0.0246,交叉验证均方根误差(RMSECV)小于 0.0286,因此可以使用 THz-TDs 技术检测土壤中的敌百虫。Maeng 等^[21]使用 THz-TDs 检测小麦粉混合物中的多种杀虫剂,结果表明有 5 种杀虫剂在太赫兹范围内显示出特定的吸收光谱,可以据此对农药的种类进行识别。Lee 等^[22]使用基于纳米材料的 THz-TDs 检测苹果表面的灭多威,该方法能够将灭多威的检出限降至 8 mg/kg。表 1 总结了近期在食品领域的文献中常用的化学计量学方法,其中 MSBC 表示多光谱基线校正,OLS 表示普通最小二乘,CFSPDP 表示基于密度峰值的快速聚类。

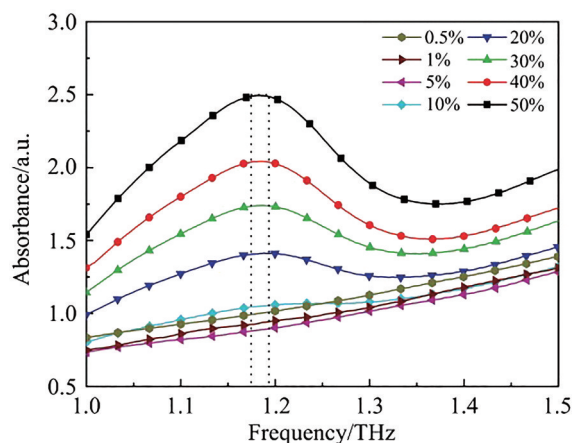


图 2 不同浓度的敌百虫在土壤中的吸收光谱^[20]

Fig. 2 Absorption spectra of trichlorfon with different contents in soil^[20]

近年来,一些经济高效的太赫兹系统已经被开发出来,虽然这些技术需要进一步的改进,但太赫兹技术已经成为食品工业领域中强大的检测和定量工具,在不久的将来,太赫兹光谱有望在食品领域得到广泛的应用。

4 THz-TDs 在药品检测方面的应用

青霉素作为一种 β -内酰胺类的抗生素,自被发现具有抗菌作用以来,便在全世界广泛应用,挽救了无数的生命。刘晓庆等^[27]使用 THz-TDs 对纯青霉素钠和三种不同的阿莫西林胶囊四种不同的药物进行了检测,结果表明,四种药物在 0.2~1.4 THz 内均存在明显的吸收峰,三种不同品牌的阿莫西林的质量分数越大,所对应的吸收峰强度值也越大,所建立的方法对检测青霉素类药品具有重要的意义。牛黄是一种价格昂贵的中药材,市场中有很多不法商贩将其与黄连、人工牛黄等物质混杂出售。章龙等^[28]采用 THz-TDs 测定了包括天然牛黄、人工牛黄、黄连等六种物质的光谱

表 1 太赫兹时域光谱处理方法及其在食品检测中的研究汇总

Table 1 Terahertz time-domain spectral processing methods and their applications in food detection

Target object	Pretreatment method	Method	Result	Reference
Cyfluthrin		SLR	$R=0.996$	[17]
		PLS	RMSEC is 0.546	
		LS-SVM	RMSEV is 0.782	
		PLS-LS-SVM		
Imidacloprid and carbendazim in flour matrix	MSBC	Voigt-PLS	RMSEC is 3.7382%	[20]
		PLS		
Trichlorfon in soil		PLS	$R^2 > 0.99304$	[23]
			RMSEC is less than 0.0219	
			RMSEP is less than 0.0246 RMSECV is less than 0.0286	
Mixture of carbendazim and tomato powder	PCA	CFSFDP	Accuracy is 86%	[21]
Imidacloprid, carbendazim, fomediazine, dioxonitrile		MPGA-SVM	Accuracy is 100%	[24]
Nitrofen		BiPLS	RMSEP is 0.4064	[25]
		PLS	$R=0.9995$	
		MwPLS		
Chlorodifon, Diptorex		PCA	Accuracy is 100%	[26]
		SVM		
Cyfluthrin		OLS	Error is 1%	[16]
		ANN		

图,建立了支持向量机识别模型以及合成少数类过采样技术的随机森林模型。结果表明,后一种模型的分类准确率达到95%,且运行速度远远高于前一种分类模型,所建立的模型方法为识别天然牛黄与其他易混品提供了高效的方法。亚甲基蓝是一种杂环芳香化合物,在医学方面,被用作治疗尿液结石、排尿疼痛等泌尿外科疾病。Yan等^[29]建立了一种太赫兹光谱技术,对三种亚甲基蓝水合物(五水合物、二水合物和非水合物)进行了测定,并研究了温度对亚甲基蓝水合物太赫兹光谱的影响,他们以10℃/min的升温速率将亚甲基蓝的五水合物从20℃加热到160℃,并对它们的太赫兹吸收光谱进行了测定。结果表明,三种物质的太赫兹吸收光谱和折射率均具有明显的差异,其中五水亚甲基蓝在0.84 THz和1.68 THz处有两个明显的吸收峰,二水亚甲基蓝在0.89 THz处有一个宽而弱的吸收峰,亚甲基蓝的无水合物在0.2~2 THz内没有明显的吸收峰。并且随着温度的不断升高,五水亚甲基蓝的两个吸收峰强度不断减小,当温度达到75℃时,两个吸收峰开始消失,表明五水亚甲基蓝的晶态随着温度的升高而改变。

穿心莲是一种中草药,具有抵抗人类免疫缺陷病毒的功效。Ma等^[30]用THz-TDs法测定了穿心莲的两种活性成分(穿心莲内酯、脱水穿心莲内酯)的光谱性质,并对穿心莲内酯和脱水穿心莲内酯按照质量比1:1.25、1:1.5、1:10、1:20进行混合,同时将聚乙烯混合在样品中,以增加药物之间的吸附性。研究的结果表明,在THz光谱中,由于分子间的相互作用或者是分子

的构象不同,THz-TDs可以区分两种相似活性成分的区别,根据朗伯-比尔定律对双组分的混合物进行分析,分析结果与实际的质量比相符。所建立的方法可以广泛用于制药领域的卫生质量评价和产品稳定性检验。Nowak等^[31]在研究THz光谱的双杂环药物识别的过程中,比较了六种统计机器学习的方法,方法包括线性判别分析、定量描述分析、支持向量机(SVM)、余弦相似性、朴素贝叶斯等,结果表明利用四次多项式的支持向量机对双杂环毒品药物进行分类的准确率高达98%。

20世纪80年代以来,毒品的泛滥给各个国家造成了巨大的损害,目前许多实验室都利用太赫兹技术得到毒品的太赫兹吸收光谱。表2展示了14种常见毒品的太赫兹吸收光谱。和挺等^[32]建立了包含吗啡、咖啡因、可待因、杜冷丁、海洛因、3,4-亚甲基二氧基苯丙胺(MDA)、3,4-亚甲基二氧基甲基苯丙胺(3,4-methylenedioxymethamphetamine, MDMA)等38种常见毒品的太赫兹光谱数据库。Fan等^[33]以盐酸可卡因和无碱可卡因为对象,在4~296 K的温度范围内研究了它们的吸光度与温度的关系,结果表明,尽管两种物质的分子结构近似,但是太赫兹吸收光谱的峰位和强度具有明显的差异,吸收带从室温到4 K逐渐变窄,并向更高频率移动,如图3和图4所示,表明变温测试可以揭示更加复杂的光谱结构。Chen等^[34]在改进的微遗传算法的辅助下,利用THz-TDs法分析了四种毒品混合物的太赫兹光谱(MA、MDA、MDMA、海洛因)。他们制作了包含四种毒品以及抗生素的样本混合物,样品的光谱不是从实验中获得的实际光谱数据,

表 2 14 种毒品的太赫兹吸收光谱
Table 2 THz absorption spectra of 14 drugs

Drug	Characteristic absorption peak location /THz				Reference	
Synthetic cannabinoid	1.27	2.20			[40]	
Ketamine hydrochloride	1.16	1.31	1.52	1.94	[42]	
MDMA	1.20	1.83	2.57		[43]	
Methamphetamine	1.23	1.67	1.87		[44]	
Cocaine hydrochloride	0.85	1.20	1.47	1.56	1.96	[44]
Codeine phosphate	0.81	1.01	1.25		[44]	
Morphine	1.50	1.97			[44]	
Pethidine hydrochloride	1.15	1.84			[44]	
Heroin	1.89	2.42			[40]	
N-(1-carbamoyl-2-Methyl propyl)-1- amyl indazole 3-formamide	1.15	1.96	2.40		[45]	
N-(1-carbamoyl-2-methyl propyl)-1-(4- Fluorine benzyl)indazole-3-formamide	1.01	1.99			[45]	
N-(1-carbamoyl-2-Methyl propyl)-1-(Cyclohexyl methyl)indazole-3-formamide	2.01				[45]	
Ephedrine hydrochloride	1.26	1.96			[40]	
Caffeine	1.30	1.49	1.64	1.96	[40]	

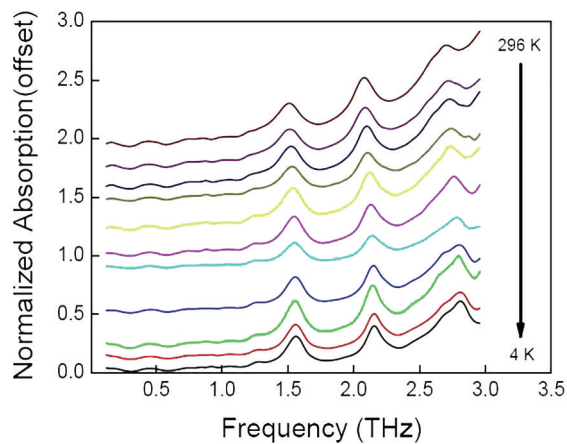


图 3 无碱可卡因的变温吸收光谱^[33]

Fig. 3 Temperature-dependent absorption spectra of cocaine free base^[33]

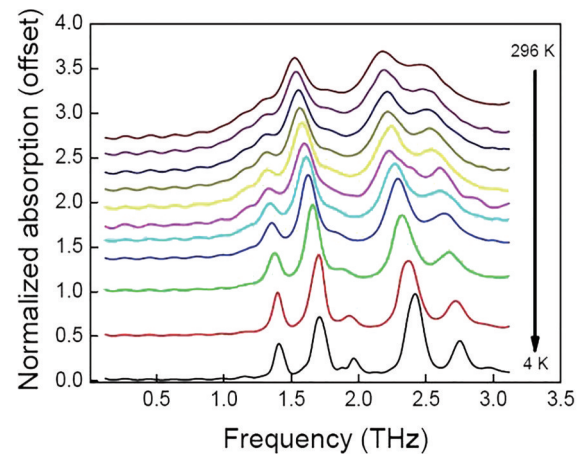


图 4 盐酸可卡因的变温吸收光谱^[33]

Fig. 4 Temperature-dependent absorption spectra of cocaine hydrochloride^[33]

而是通过对混合物中全部的组分进行加权后获得的,结果表明,所涉及的方法可以在误差范围内分析识别混合物中的组分及对应的百分比。王光琴^[35]使用高斯软件对 MDMA、咖啡因、盐酸氯胺酮、O3 吗啡、MDA 等毒品的太赫兹吸收光谱进行仿真,与 THz-TDs 系统得到的吸收谱图进行对比,得出了实验结果与模拟结果差异的原因。

目前,许多国家的法律不允许在没有搜查令的情况下打开可疑的信件或者包裹,而获取搜查令在一定程度上导致了更高的非法毒品走私率。大多数的非极性材料在太赫兹波段内没有吸收,所以太赫兹技术可以对隐藏在邮件、行李中的各种危险物品进行检测。Kato 等^[36]研制出基于注入种子 THz 参数产生和检测

的大功率、高灵敏度的 THz 波谱成像系统,他们用麦芽糖、葡萄糖和果糖三种糖类代替毒品,制备 10 mm × 10 mm 大小、1 mm 厚的三个样品,并使用了三种类型的覆盖材料,包括国际邮件的 EMS 信封、纸板以及气泡纸包装。所得到的实验结果表明,该方法获得了 80 dB 以上的动态范围。水分子是极性分子,其振动及转动能级处于太赫兹波长的范围内,因此水分子的存在会干扰太赫兹光谱对物质的检测。曹恩达等^[37]采用谱减法处理太赫兹光谱中水分子吸收的干扰,测试了食品级淀粉、食品级蔗糖以及氯雷他定三种物质在 8 种包装物下的折射率和吸收系数,对所得的太赫兹脉冲信号进行谱减法处理,结果表明,所建立的方法能够有效地抑制水分子吸收的干扰。徐哲^[38]应用 THz-

TDs 在 0.3~2 THz 的范围内对甲基苯丙胺的左消旋体和右消旋体进行检测,结果表明,右消旋体的第二吸收峰弱于第三吸收峰,左消旋体的第二吸收峰强于第三吸收峰,以此可以作为区分左右消旋体的依据。

在实际的检测中,由于实验时温度的不同、水蒸气的吸收、毒品包装的影响等原因,传统的太赫兹光谱识别方法会经常发生误判的情况,在这种情况下,神经网络算法可以通过训练,从而更好地对被测样品进行分类识别,实现自动快速的机器识别应用。张平鹤^[39]对来源不同的毒品进行 THz-TDs 分析,对得到的太赫兹指纹吸收光谱进行归一化和小波变换预处理,提取特征,然后使用径向基人工神经网络、支持向量机神经网络、限制玻尔兹曼机神经网络对光谱样本进行训练和识别,证明了三种网络能够在不同性状、不同包装物、不同检测环境下的同种毒品进行太赫兹指纹吸收光谱训练识别^[40]。贾燕等^[41]在 0.2~2.6 THz 频率范围内,使用 THz-TDs 法对常见的 9 种毒品进行研究,并使用误差逆传播神经网络对所得到的光谱进行分析,结果表明,将 BPNN 和用二阶导数方法对毒品的吸收谱进行预处理的方法结合起来,识别率可以达到 89%。

5 THz-TDs 在环境方面的应用

土壤是全人类重要的资源,伴随着经济的快速发展,工业废渣、矿源以及化肥等污染物进入土壤中,进而污染了土壤。其中,重金属离子的污染是当前土壤污染的一个关键方面,土壤中的重金属能够通过作物进入到人的体内。Li 等^[46]首次将太赫兹技术应用于土壤中重金属离子的检测,他们使用 THz-TDs 仪器采集了含有不同重金属离子的土壤样品的吸收光谱。结果表明,含有 Pb^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的土壤样品在 0.1~1.1 THz 的频段内具有不同的吸收特性,但是由于土壤中的各种颗粒对 THz 光谱具有较强的吸收和散射特性,获得的宽带仅为 1.1 THz,因此需要进一步的研究来降低成本,提高仪器的灵敏度和信噪比。随后, Li 等^[47]开发出了一种可行、高效的检测土壤中 Pb^{2+} 的方法,他们将化合物 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 加入到纯土中,选取 30 个质量分数为 $30 \times 10^{-6} \sim 900 \times 10^{-6}$, 间隔为 30×10^{-6} 的样品,使用遗传-偏最小二乘法对所收集的光谱数据进行分析,所得的 R^2 为 0.81, RMSEP 为 58.75, 表明所建立的模型能够预测土壤中 Pb^{2+} 的含量。牟诗怡等^[48]使用 THz-TDs 技术对土壤中的六价铬和微塑料进行了定性以及定量分析,他们使用干燥箱干燥的方法除去土壤中的水分,以排除水分对太赫兹吸收的影响。实验结果表明,六价铬对太赫兹的吸收系数高于土壤,对太赫兹的吸收频率在 2 THz 内,当吸收频率为 1 THz 时,铬的含量为 50% 的土壤与纯土壤相比,吸收系数上升了 5 cm^{-1} , 因此可以通过对土壤进行太赫兹光谱分析来检测土壤中六价铬的含量。 Pb^{2+} 是环境中典型的重金属污染离子,其进入土壤之

后,能够以多种不同的方式富集于土之中,因此对土壤中铅进行检测具有重要的意义。

生活和工业用水的不断排放,以及除草剂、杀虫剂等物质的不断增加,对水环境造成了严重的影响,因此水污染检测一直以来都是环境污染控制领域的研究热点问题。Park 等^[49]使用带有超材料传感器的 THz-TDs 检测环境和水环境中的微生物,如酵母细胞、霉菌和细菌等,这些微生物的直径为 1~100 μm 。超材料具有强烈局部化和增强场特征的微米级带隙结构,因此这些微生物与间隙的大小是兼容的;此外,超材料由周期性排列的亚波长金属元素组成,对表面附近的物质非常敏感,有利于在水环境中传输。实验结果表明,所建立的方法可以用来检测水和环境中的各种微生物。Sun 等^[50]提出了一种利用反射式脉冲太赫兹系统监测水中油污的方法,他们利用太赫兹成像技术对一杯覆盖着一层芝麻油的水进行了模拟油污监测分析,通过对反射太赫兹脉冲进行分析,可以精确地计算出芝麻油层的光学厚度和漫射面积。

在过去的几十年间,随着经济和工业的快速发展,空气质量一直受到世界各国的高度关注,目前大气中的悬浮颗粒物被公认为是大气中的首要污染物。 $\text{PM}_{2.5}$ 是指直径小于或者等于 2.5 μm 的悬浮颗粒物,是目前空气中的主要污染物。Zhan 等^[51]对 27 组不同含量的 $\text{PM}_{2.5}$ 的 THz 介电效应进行了基础研究,并将逆误差传播神经网络和 THz-TDs 法相结合,对大气中的 $\text{PM}_{2.5}$ 进行研究,他们在 27 个样本中随机选择 18 个样本作为训练集,其余 9 个样本作为预测集。结果表明, $\text{PM}_{2.5}$ 具有明显的吸收特性,在太赫兹范围内表现出区域性特征,随着 $\text{PM}_{2.5}$ 含量的增加,光强减小,太赫兹峰值强度与 $\text{PM}_{2.5}$ 呈线性关系, $\text{PM}_{2.5}$ 含量越大,线性关系越好。所建立的预测集和训练集的 $\text{PM}_{2.5}$ 预测值与实际值的相关系数均超过 0.98, 因此所建立的方法是监测大气中 $\text{PM}_{2.5}$ 的一种有潜力的方法。

6 THz-TDs 在其他方面的应用

近年来,恐怖主义在全球蔓延的趋势愈演愈烈,反恐已经成为国际社会的共识,其中在安检过程中对爆炸物的识别是目前面临的重要课题。当前,已经使用很多不同的技术来检测爆炸物和相关的化合物,例如 X 射线和中子成像等,然而这些方法均具有一定的局限性。而新兴的太赫兹技术的电磁辐射可以通过许多非导电材料,如衣服和普通包装等,且具有非电离性等优点,因此具有高信噪比的太赫兹技术可以作为一种新型的方式,为爆炸物的检测提供一种非侵入性、非破坏性、非电离和高灵敏度的检测方式。

Trofimov 等^[52]将光谱动力学的方法引入到爆炸物的检测中,针对黑索金、奥克托金、2,4,6-三硝基甲苯、太恩及其不同比例的混合物,对样品表面从 90° (远距离反射) 和 45° (镜面反射) 两个不同角度反射的 THz

信号进行分析,研究了方法探测纯炸药和隐藏在薄层材料下炸药的可能性。这种方法克服了太赫兹波在爆炸物表面多次反射的问题,能够通过一组积分测量同时分析多条谱线的动态,并获得物质独特的二维太赫兹特征。获得的反射信号包含两个脉冲:从小球表面反射的主脉冲和源自小球内部多次反射的幅度较小的子脉冲。研究表明,若对样品进行远距离反射,通过对主脉冲进行分析可以检测到 PE 薄层下的黑索金,但若检测到棉花下的黑索金,则必须对子脉冲进行分析,但即使同时对主脉冲和子脉冲进行分析也很难对奥克托金和太恩进行识别,然而,在镜面反射下,可以通过对子脉冲进行分析来区分棉花下的黑索金和太安。Puc 等^[53]研究了不同纸张和纺织品对爆炸物太赫兹光谱的影响,他们测试了三种不同的情况,包括使用不同类型的纸张和纺织品覆盖爆炸物模拟器,以及用四种不同的模拟器沉积和浸渍覆盖材料。结果表明,当模拟颗粒被纺织品和纸张样品覆盖时,在 THz 吸收光谱中可以成功识别出模拟颗粒的光谱特征,在其他的两种情况下也能够得到相同的结果。

在过去的二十年,化学计量学的方法被用于处理太赫兹光谱数据,化学计量学的应用减少了大量的变量,方便了数据分析的过程。Sleiman 等^[54]将偏最小二乘回归模型应用在太赫兹光谱分析爆炸物的研究中,所建立的方法能对吸收峰有重叠的两种爆炸物进行区分,且能够确定两种爆炸物的混合物中各物质所占的比例。实验中以两种常见的爆炸物黑索金和太恩为例,两种物质的太赫兹吸收光谱在 2 THz 附近有显著的重叠,如图 5 所示。实验过程中对比了两种不同的偏最小二乘算法,其中偏最小二乘法 1 只能检索一个分析物的浓度,而偏最小二乘法 2 可以检索两个甚至更多个物质的浓度。实验结果表明,偏最小二乘算法 2 能够同时考虑黑索金和太恩,具有更好的效果,能够实现对具有重叠吸收峰的混合物进行检测和识别。Palka^[55]在对样品反射信号进行频谱分析的基础

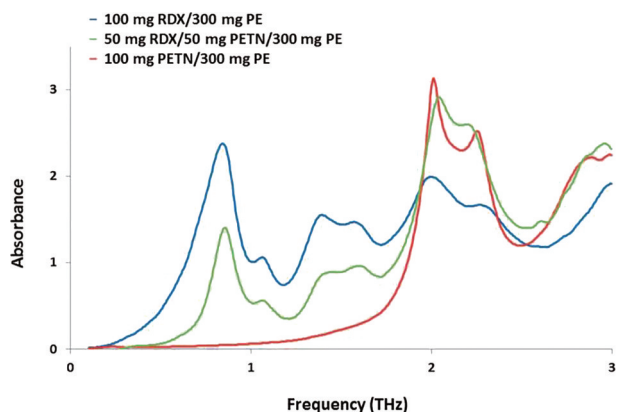


图 5 RDX、PETN 及其混合物的太赫兹吸收光谱^[54]

Fig. 5 Terahertz absorption spectra of RDX, PETN, and their mixture^[54]

上,提出一种在 0.5~1.8 THz 范围内的新光谱指纹的提取方法,所提出的技术仅考虑了反射脉冲的一部分(称为 p-信号),因此被称为 p-谱法。该方法最重要的优点是可以用来识别未被覆盖的材料以及被几层常用的包装材料覆盖的物质,但该方法对大气中的水蒸气十分敏感,因此未来需要开发一种消除水蒸气的算法,以便在不能吹扫的条件下也能够对物质进行检测。

7 展 望

与传统的拉曼光谱、液相色谱、气相色谱等检测技术相比,太赫兹光谱法作为一种新兴的技术手段,在食药环领域的应用尚处于起步阶段,在公安工作的实际应用过程中也存在着诸多的问题,未来在食药环领域的研究应当着重从以下方面入手。

1) 目前,有关毒品的太赫兹光谱数据库的构建仍处于起步阶段,各地针对毒品检测的标准不一致,在今后要不断完善毒品的太赫兹光谱数据库,建立统一的现场检测标准。

2) 在未来,要开发更优的模型来定性定量检测食品成分,建立与食品安全相关的化合物的资料库,用于食品的监测与控制。

3) 要进一步加强太赫兹技术的研发,目前太赫兹光谱法的检测上限为 3 THz,在未来要利用超材料,进一步研发新的发射光源以及探测器,提高 THz 波的检测范围以及灵敏度等。

4) 在远距离探测固态以及气态爆炸物时,空气中的浮尘、烟雾、水分等都会影响太赫兹光谱的检测,尽管目前已经有研究通过薄层透过式及衰减全反射模块等方法消除水分、烟雾等在太赫兹检测中的影响,但是仍然无法解决这一问题,在未来要进一步突破各种干扰因素对太赫兹吸收的影响。

5) 随着社会不断进步,食药环领域中的检测对象愈加复杂,监测数据的维度也不断增加,传统的化学计量学方法的准度和精度已经不能满足工作需求,在未来,要考虑将机器学习、人工智能算法等耗时少、精确度高的模型与太赫兹光谱法相结合。

综上所述,尽管目前太赫兹光谱技术仍然存在技术和理论上的不足,但伴随着太赫兹技术的不断发展和完善,在不远的未来,太赫兹技术将成为食药环领域中的常规分析和研究工具。

参 考 文 献

- [1] 刘盛纲. 太赫兹科学技术的新发展[J]. 中国基础科学, 2006, 8(1): 7-12.
Liu S G. Recent development of terahertz science and technology[J]. China Basic Science, 2006, 8(1): 7-12.
- [2] Siegel P H. Terahertz technology[J]. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 2002, 50(3): 910-928.

- [3] 蔡禾, 郭雪娇, 和挺, 等. 太赫兹技术及其应用研究进展[J]. 中国光学与应用光学, 2010, 3(3): 209-222.
Cai H, Guo X J, He T, et al. Terahertz wave and its new applications[J]. Chinese Journal of Optics and Applied Optics, 2010, 3(3): 209-222.
- [4] Federici J F, Barat R, Gary D, et al. THz standoff detection and imaging of explosives and weapons[J]. Proceedings of SPIE, 2005, 5727: 123-131.
- [5] Liu H B, Zhang X C. Terahertz spectroscopy for explosive, pharmaceutical, and biological sensing applications[M]//Miles R E, Zhang X C, Eisele H, et al. Terahertz frequency detection and identification of materials and objects. NATO science for peace and security series. Dordrecht: Springer, 2007: 251-323.
- [6] 赵晶晶, 葛庆平, 张存林. LVQ 聚类算法在爆炸物 THz 光谱识别中的应用[J]. 计算机工程与应用, 2009, 45(18): 239-241, 244.
Zhao J J, Ge Q P, Zhang C L. Application of LVQ clustering algorithm to identification of explosive by THz spectroscopy[J]. Computer Engineering and Applications, 2009, 45(18): 239-241, 244.
- [7] Fitch M J, Schauki D, Dodson C, et al. THz spectroscopy of explosives and related compounds[J]. Proceedings of SPIE, 2004, 5411: 84-91.
- [8] Jepsen P U, Cooke D G, Koch M. Terahertz spectroscopy and imaging-modern techniques and applications [J]. Laser & Photonics Reviews, 2011, 5(1): 124-166.
- [9] Afsah-Hejri L, Akbari E, Toudeshki A, et al. Terahertz spectroscopy and imaging: a review on agricultural applications[J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2020, 177: 105628.
- [10] Qin J Y, Ying Y B, Xie L J. The detection of agricultural products and food using terahertz spectroscopy: a review[J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2013, 48(6): 439-457.
- [11] Dorney T D, Baraniuk R G, Mittleman D M. Material parameter estimation with terahertz time-domain spectroscopy[J]. Journal of the Optical Society of America. A, Optics, Image Science, and Vision, 2001, 18(7): 1562-1571.
- [12] Duvillaret L, Garet F, Coutaz J L. A reliable method for extraction of material parameters in terahertz time-domain spectroscopy[J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 1996, 2(3): 739-746.
- [13] 李斌, 张伟立, 赵春江, 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.
Li B, Zhang W L, Zhao C J, et al. A preliminary study on detection of internal insect pests in hickory based on terahertz spectroscopy[J]. Spectroscopy, and Spectral Analysis, 2014, 34(5): 1196-1200.
- [14] Baek S H, Lim H B, Chun H S. Detection of melamine in foods using terahertz time-domain spectroscopy[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(24): 5403-5407.
- [15] 胡军, 刘燕德, 孙旭东, 等. 基于 BP 神经网络的太赫兹时域光谱对面粉中苯甲酸的定量检测研究[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(7): 073002.
Hu J, Liu Y D, Sun X D, et al. Quantitative determination of benzoic acid in flour based on terahertz time-domain spectroscopy and BPNN model[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(7): 073002.
- [16] Wang Q, Ma Y H. Qualitative and quantitative identification of nitrofen in terahertz region[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2013, 127: 43-48.
- [17] 霍帅楠, 李斌, 张丽琼, 等. 低浓度吡虫啉的超材料太赫兹光谱检测研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(4): 1044-1049.
Huo S N, Li B, Zhang L Q, et al. Study on terahertz spectroscopy detection of low concentration imidaclopridon metamaterials[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41(4): 1044-1049.
- [18] Cao B H, Li H, Cai E Z, et al. Determination of pesticides in flour by terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS) with Voigt function fitting and partial least squares (PLS) analysis[J]. Analytical Letters, 2021, 54(5): 830-841.
- [19] Qin B Y, Li Z, Luo Z H, et al. Terahertz time-domain spectroscopy combined with PCA-CFSFDP applied for pesticide detection[J]. Optical and Quantum Electronics, 2017, 49(7): 1-12.
- [20] 王昀, 秦坚源, 贾生尧, 等. 太赫兹频域光谱用于土壤中敌百虫的检测[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(6): 1791-1795.
Wang Y, Qin J Y, Jia S Y, et al. Detection of trichlorfon in soil using THz-FDS[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(6): 1791-1795.
- [21] Maeng I, Baek S H, Kim H Y, et al. Feasibility of using terahertz spectroscopy to detect seven different pesticides in wheat flour[J]. Journal of Food Protection, 2014, 77(12): 2081-2087.
- [22] Lee D K, Kim G, Kim C, et al. Ultrasensitive detection of residual pesticides using THz near-field enhancement [J]. IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology, 2016, 6(3): 389-395.
- [23] 李斌, 杜秀洋, 刘燕德, 等. 太赫兹时域光谱葛粉掺薯粉检测研究[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(20): 203001.
Li B, Du X Y, Liu Y D, et al. Detection research of seed potato starch in kudzu using terahertz time-domain spectroscopy[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(20): 203001.
- [24] 覃斌毅. 太赫兹光谱结合化学计量在农作物农药残留快速检测中的应用研究[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2018: 73-80.
Qin B Y. Rapid detection of pesticide residue in crops base on combined terahertz spectroscopy with chemometrics [D]. Xi'an: Xidian University, 2018: 73-80.
- [25] Shen J L, Wang G Q, Jiang D J. Terahertz spectroscopic investigations of caffeine and 3-acetylmorphine[J]. Optik - International Journal for Light and Electron Optics, 2010, 121(18): 1712-1716.
- [26] 黄翼虎, 刘淑泉, 栾浩杰, 等. 三氯杀螨砜和敌百虫的太赫兹光谱研究[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2015, 36(3): 291-296.

- Huang Y H, Liu S Q, Luan H J, et al. Terahertz spectroscopic investigation on dipterex and chlorodifon [J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2015, 36(3): 291-296.
- [27] 刘晓庆, 姚嘉丽, 黄凡, 等. 基于太赫兹时域光谱的青霉素类药物检测研究[J]. 光学学报, 2020, 40(6): 0630001.
Liu X Q, Yao J L, Huang F, et al. Study on detection of penicillin drugs based on terahertz time-domain spectroscopy[J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(6): 0630001.
- [28] 章龙, 李春, 李天堂, 等. 基于太赫兹时域光谱的牛黄及其易混品分类研究[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(23): 233001.
Zhang L, Li C, Li T Y, et al. Classification of calculus bovis and its confounding substances based on terahertz time-domain spectroscopy[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(23): 233001.
- [29] Yan S H, Zhang H, Yang Z B, et al. Transformation and dehydration kinetics of methylene blue hydrates detected by terahertz time-domain spectroscopy[J]. RSC Advances, 2017, 7(66): 41667-41674.
- [30] Ma S H, Wang W F, Liu G F, et al. Study on THz spectra of the active ingredients in the TCM[J]. Proceedings of SPIE, 2007, 6840: 68400P.
- [31] Nowak M R, Nowak K, Grzelczak M, et al. Machine learning applied to bi-heterocyclic drugs recognition[C]// 2017 42nd International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz), August 27-September 1, 2017, Cancun, Mexico. New York: IEEE Press, 2017: 17259064.
- [32] 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.
He T, Shen J L. Applications of terahertz spectroscopy in illicit drugs detection[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(9): 2348-2353.
- [33] Fan W H, Zhao W, Cheng G H, et al. Time-domain terahertz spectroscopy and applications on drugs and explosives[J]. Proceedings of SPIE, 2007, 6840: 68400T.
- [34] Chen Y, Ma Y, Lu Z, et al. Quantitative analysis of terahertz spectra for illicit drugs using adaptive-range micro-genetic algorithm[J]. Journal of Applied Physics, 2011, 110(4): 044902.
- [35] 王光琴. 毒品的 THz 光谱研究[D]. 北京: 首都师范大学, 2008: 23-33.
Wang G Q. Terahertz spectroscopic investigation of illicit drugs[D]. Beijing: Capital Normal University, 2008: 23-33.
- [36] Kato M, Tripathi S R, Murate K, et al. Non-destructive drug inspection in covering materials using a terahertz spectral imaging system with injection-seeded terahertz parametric generation and detection[J]. Optics Express, 2016, 24(6): 6425-6432.
- [37] 曹恩达, 于勇, 宋长波, 等. 基于太赫兹时域谱分析的常见包裹物屏蔽下食品药品检测方法[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(1): 0112002.
Cao E D, Yu Y, Song C B, et al. Method of food and drug detection under shielding of common wrappings based on terahertz time domain spectroscopy[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(1): 0112002.
- [38] 徐哲. 中药和毒品的太赫兹光谱分类识别及其实用化研究[D]. 天津: 天津大学, 2016: 32-38.
Xu Z. Identify terahertz spectrum for traditional Chinese medicine & drug and its applications[D]. Tianjin: Tianjin University, 2016: 32-38.
- [39] 张平鹤. 基于太赫兹时域光谱技术的毒品识别平台的建立与使用[D]. 北京: 北京邮电大学, 2018: 24-35.
Zhang P H. Establishment and application of drug identification platform based on terahertz time-domain spectroscopy[D]. Beijing: Beijing University of Posts and Telecommunications, 2018: 24-35.
- [40] 赵树森, 陈思嘉, 沈京玲. 用支持向量机识别毒品的太赫兹吸收光谱[J]. 中国激光, 2009, 36(3): 752-757.
Zhao S S, Chen S J, Shen J L. Identification of terahertz absorption spectra of illicit drugs using support vector machines[J]. Chinese Journal of Lasers, 2009, 36(3): 752-757.
- [41] 贾燕, 陈思嘉, 李宁, 等. 利用误差逆传播神经网络法识别几种毒品的太赫兹光谱[J]. 中国激光, 2007, 34(5): 719-722.
Jia Y, Chen S J, Li N, et al. Identification of terahertz absorption spectra of illicit drugs using back propagation neural networks[J]. Chinese Journal of Lasers, 2007, 34(5): 719-722.
- [42] 何明霞, 张凯, 赖慧彬, 等. 太赫兹光谱技术应用于毒品与炸药的检测[J]. 警察技术, 2016(3): 15-18.
He M X, Zhang K, Lai H B, et al. The application of terahertz spectroscopy in the detection of drugs and explosives[J]. Police Technology, 2016(3): 15-18.
- [43] 邓富胜, 沈京玲. 用两种不同测量技术对毒品 THz 光谱的研究[J]. 红外, 2011, 32(11): 33-38.
Deng F S, Shen J L. Study of THz spectra of illicit drugs by using two different measurement techniques[J]. Infrared, 2011, 32(11): 33-38.
- [44] Liu G F, Ma S H, Ji T, et al. Differentiation of illicit drugs with THz time-domain spectroscopy[J]. Nuclear Science and Techniques, 2010, 21: 209-213.
- [45] 张志远. 基于太赫兹光谱的毒品检测方法研究与应用[D]. 上海: 上海应用技术大学, 2020: 41-50.
Zhang Z Y. Research and application of drug detection method based on terahertz spectrum[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology, 2020: 41-50.
- [46] Li B, Wang M H, Cao W, et al. Research on heavy metal ions detection in soil with terahertz time-domain spectroscopy[J]. Proceedings of SPIE, 2011, 8195: 81951V.
- [47] Li B, Guo W Z. Feasibility study of soil heavy metal Pb^{2+} content detection using terahertz spectroscopy[C]// 2013 ASABE Annual International Meeting, July 21-July 24, 2013, Kansas City, Missouri. Joseph: American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2013.
- [48] 牟诗怡, 杨美慧, 陈钦清, 等. 太赫兹光谱技术对土壤污染物检测分析的研究[J]. 实验技术与管理, 2021, 38(4): 89-93.

- Mu S Y, Yang M H, Chen Q Q, et al. Study on detection and analysis of soil pollutants by terahertz spectroscopy[J]. *Experimental Technology and Management*, 2021, 38(4): 89-93.
- [49] Park S J, Hong J T, Choi S J, et al. Detection of microorganisms using terahertz metamaterials[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 4988.
- [50] Sun W F, Wang X K, Zhang Y. A method to monitor the oil pollution in water with reflective pulsed terahertz tomography[J]. *Optik*, 2012, 123(21): 1980-1984.
- [51] Zhan H L, Zhao K, Bao R M, et al. Monitoring $PM_{2.5}$ in the atmosphere by using terahertz time-domain spectroscopy[J]. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 2016, 37(9): 929-938.
- [52] Trofimov V A, Varentsova S A, Szustakowski M, et al. Efficiency of the detection of explosive using the spectral dynamics analysis of reflected signal[J]. *Proceedings of SPIE*, 2011, 8189: 81890L.
- [53] Puc U, Abina A, Rutar M, et al. Terahertz spectroscopic identification of explosive and drug simulants concealed by various hiding techniques[J]. *Applied Optics*, 2015, 54(14): 4495-4502.
- [54] Sleiman J B, Bousquet B, Palka N, et al. Quantitative analysis of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5, triazine/pentaerythritol tetranitrate (RDX-PETN) mixtures by terahertz time domain spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 2015, 69(12): 1464-1471.
- [55] Palka N. Identification of concealed materials, including explosives, by terahertz reflection spectroscopy[J]. *Optical Engineering*, 2013, 53(3): 031202.