

太赫兹时域光谱在邮件隐匿危险品检测中的应用

李涛¹, 张良¹, 何建安^{2,3}, 张思祥^{1*}, 顾大勇^{2,3*}

1. 河北工业大学机械工程学院, 天津 300130
2. 深圳市检验检疫科学研究院, 广东 深圳 518010
3. 深圳国际旅行卫生保健中心, 广东 深圳 518033

摘要 随着电子商务的快速发展, 邮件数量剧增, 在邮件中隐匿危险品已经成为犯罪分子重要的犯罪手段, 威胁公共安全和社会稳定。邮件的安全检查变得尤为重要, 而常规的检测技术不能准确识别危险品。太赫兹波是介于红外和微波之间的电磁波, 邮件中隐匿的爆炸物、毒品和有害生物因子等在太赫兹波段存在特征吸收光谱, 而邮件常用的非极性包装材料可以被太赫兹波穿透。太赫兹波还具有低能性、相干性等特性, 这些特性使得太赫兹技术可以实现邮件隐匿危险品高灵敏度的无损检测。文章介绍了太赫兹技术的特性, 太赫兹时域光谱系统的组成和获取光学常数的菲涅尔公式解析法。该方法通过样品透射或反射信号和参考信号来获取包括吸收光谱在内的材料参数。将样品的太赫兹特征吸收光谱和已建立的各种危险品的光谱特征数据库进行比对, 可以判断是否为危险品以及危险品种类。对爆炸物、毒品在太赫兹波段的特征吸收光谱的研究成果, 及在各种非极性材料遮挡下吸收光谱的特异性的研究进展进行了总结。获取吸收光谱的解析法适用于较厚样品, 针对薄样品, 还介绍了一种 P-谱法。该方法不需要参考信号就能准确获取覆盖物下样品的吸收光谱。除直接利用吸收光谱做检测外, 近些年还提出了很多其他识别危险品的的方法, 如光谱动力学分析法, 化学计量学方法和基于太赫兹时域光谱的成像分析法等。其中, 光谱动力学分析法可以很好的区分吸收频率有重叠的物质; 化学计量学方法可以对混合物进行成分的定性和定量分析; 光谱成像法可以完成较大面积的隐匿危险品识别。分析了太赫兹时域光谱技术识别有害生物因子的可行性, 以及针对有害生物因子携带量小的特点, 总结了太赫兹时域光谱技术在提高生物因子检测灵敏度方面的研究进展。探讨了太赫兹技术在邮件安检应用中一些有待解决的问题, 如太赫兹功率有限、受环境因素影响较大、缺乏统一的标准等, 展望了未来的发展趋势。

关键词 太赫兹时域光谱; 特征吸收光谱; 邮件; 危险品检测

中图分类号: O433 **文献标识码:** R **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)12-3724-07

引言

随着我国电子商务的快速发展, 快递行业迅猛崛起。从国家邮政局获悉, 2017 年跨境邮寄物数量已高达约 10 亿件, 国内快递业务量完成 401 亿件, 且以每年超过 20% 速度增长。伴随着快递业务的猛增, 在邮件、包裹中夹带违禁物品已成为犯罪分子重要的犯罪手段。如邮件、包裹中隐匿毒品、爆炸物、有害生物因子等, 会危害公共安全和社会稳定。解决邮寄物品中隐匿危险品的关键是准确、便捷的探测技术和检测手段。这些危险品在太赫兹波段有着特殊的光学性

质。利用这些性质, 太赫兹光谱技术可以用于爆炸物、毒品和有害生物因子的检测和识别。

太赫兹 (THz) 波是跨越 0.1 和 10 THz 频率之间的电磁波, 占据了微波和红外光波之间的大部分电磁频谱。太赫兹技术一个非常重要的特点是对非极性材料的穿透性, 能够“看到”隐藏邮件包裹中的危险物品^[1], 这使得潜在危险品的非破坏性或非侵入性探测成为可能。许多物质 (比如生物, 化学品) 分子, 尤其是大分子的振动和旋转频率跃迁的组合都处于太赫兹波段, 所以利用太赫兹波可以获得丰富的材料信息^[2]。这就是太赫兹的“指纹谱”特性, 利用太赫兹波的这一特性可以实现物质的准确识别。另外, 太赫兹光子的能量

收稿日期: 2018-10-31, 修订日期: 2019-02-14

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFC0809200) 资助

作者简介: 李涛, 1982 年生, 河北工业大学机械工程学院博士研究生 e-mail: litao9106@126.com

* 通讯联系人 e-mail: 13502063552@163.com; wanhood@163.com

低, 频率为 1 THz 电磁波的光子能量约 4.1 meV, 可以直接对物质进行检测而不会破坏物质结构。这些特性使得太赫兹技术可以作为邮件包裹中隐匿危险品的快速识别和检测手段。本文介绍和分析了太赫兹时域光谱 (THz-TDS) 技术在爆炸物、毒品和有害生物因子检测方面的最新研究进展和成果, 重点关注了这些危险品在非极性材料遮挡下的检测和用于危险品种类识别的几种光谱方法。同时总结了 THz-TDS 技术在提高生物因子检测灵敏度方面的研究方向。探讨了该技术在邮件安检应用中存在的问题、解决思路和发展方向。

1 实验部分

1.1 太赫兹时域光谱系统

THz-TDS 系统根据检测方式的不同分为透射式、反射式、衰减全反射 (ATR)、差分式、椭圆偏式等, 其中应用最广泛的是透射式和反射式 THz-TDS 系统。典型的 THz-TDS 系统如图 1 所示, 组成模块包括飞秒激光器、太赫兹波产生和探测模块、延迟线控制系统和锁相放大器。随着技术的更新, 部分新型 THz-TDS 系统没有延时控制系统或锁相放大器, 实现设备的便携化和低成本化。THz-TDS 系统的工作过程和工作原理在很多文献中都有描述^[3]。

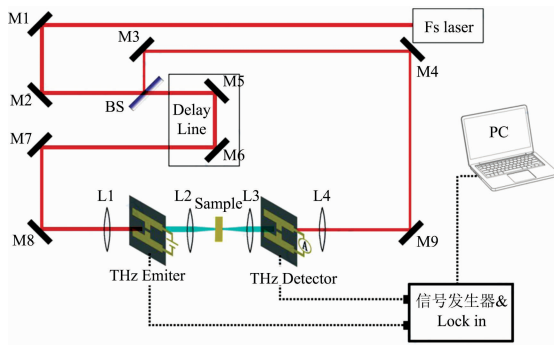


图 1 透射式 THz-TDS 系统示意图

Fig. 1 The principal scheme of the THz-TDS for the transmission

随着光电技术的进步, 太赫兹产生和探测器件取得了快速的发展。太赫兹时域光谱系统也向宽频带、高功率、小型化和全光纤方向发展。全光纤式太赫兹时域光谱仪不需要复杂的光路, 为 THz-TDS 技术从实验室走向应用奠定了坚实的基础。

1.2 太赫兹吸收光谱

太赫兹时域光谱 (THz-TDS) 技术是一种同时获得太赫兹脉冲的振幅和相位信息的相干探测技术。THz-TDS 系统利用太赫兹辐射脉冲对样品进行透射或反射, 同时记录下参考信号和样品透射或反射信号的时域电场强度, 通过光学常数提取方法, 得到被测样品的折射率、吸收系数等光学常数。

获取样品太赫兹光学常数最常用的方法是基于菲涅尔公式的解析法。首先对待测样品做了一系列理想化假设, 在样品足够厚的情况下忽略标准具 (法布里-帕罗) 效应。同时测

得样品信号和没有样品时 (空气) 的参考信号, 可以得到透射函数关系式

$$H(\omega) = \frac{E_{\text{sam}}(\omega)}{E_{\text{ref}}(\omega)} = A(\omega)\exp(-j\varphi(\omega)) \quad (1)$$

式中, $E_{\text{sam}}(\omega)$ 为测量样品信号的傅里叶变换, $E_{\text{ref}}(\omega)$ 为参考信号的傅里叶变换。 $A(\omega)$ 为透射函数的幅度, $\varphi(\omega)$ 为透射函数的相位。样品在太赫兹波段弱吸收的情况下, 做进一步近似可以得到

$$n(\omega) = \frac{\varphi(\omega)c}{\omega L} + n_0 \quad (2)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2k(\omega)\omega}{c} = \frac{2}{L} \ln \frac{4n(\omega)}{A(\omega)(n(\omega) + n_0)^2} \quad (3)$$

式中, $n(\omega)$ 为样品的折射率, $k(\omega)$ 为消光系数, $\alpha(\omega)$ 为吸收系数, n_0 空气中的折射率, c 为真空中的光速, L 为样品的厚度。吸收系数曲线也称为吸收光谱, 存在能表征物质的特征吸收峰。太赫兹吸收光谱包含着被测样品的物理和化学信息, 是对被测样品识别和检测的依据。

2 爆炸物的识别

2.1 爆炸物的特征吸收光谱

多种爆炸物的太赫兹吸收光谱都呈现特异性, 利用太赫兹吸收光谱不仅能快速的识别爆炸物, 还能对不同种类的爆炸物加以区分。早在 2003 年, Kemp, Yamamoto, Cook 等团队先后研究了 RDX, TNT, HMX, PETN, PE-4, 塞姆汀塑胶等爆炸物的吸收光谱, 同时证明这些爆炸物的吸收光谱都有独特的特征吸收峰。为了证明吸收光谱中特征吸收峰的准确性, M. B. Campbell, John F. Federici, Huang 等科研人员利用傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱技术和太赫兹光谱仪分别对 C4, PETN, RDX 和塞姆汀塑胶炸药的吸收光谱进行对比检测^[4], 结果存在很好的一致性, 证明太赫兹吸收光谱可以用来识别爆炸物。随后该领域的研究主要集中在获取各种爆炸物在不同频带的特征吸收光谱和利用密度泛函理论来分析产生特征吸收峰的原因。

非极性材料的太赫兹吸收光谱不存在明显的特征吸收峰, 在太赫兹波段可以认为是透明的。那么, 能否利用太赫兹吸收光谱检测非极性材料覆盖下的爆炸物? 日本大阪大学的 Yamamoto 在研究 C4 太赫兹吸收光谱的同时, 对隐藏在信件中的 C4 进行研究, 证实太赫兹技术在邮件隐匿爆炸物检测中应用的可行性。2016 年, 西安应用光学研究所的解琪等研究了 THz-TDS 技术对障碍物后的爆炸物的探测^[3]。实验表明放置于 2, 4 和 6 mm 厚度的土壤、水泥和塑料障碍物后面 RDX, CL-20, LLM-105, FOX-1 四种爆炸物的太赫兹波段特征吸收光谱和没有障碍物的特征吸收光谱一致。这些研究结果表明太赫兹时域光谱可以用来实现隐匿爆炸物的检测和识别。

2.2 P-谱法

由于较薄样品的标准具 (法布里-帕罗) 效应的影响, 吸收光谱误差比较大。针对这一问题, 波兰军事科技大学 Norbert Palka 在 2014 年提出一种基于 THz-TDS 系统反射测量的 P-谱法^[5]。如图 2 所示, 从主脉冲后第一个过零点 (B 点)

后面的部分称为 P-信号。用汉明窗对 P-信号进行处理,以平滑采样时间记录的不连续性,然后进行傅里叶变换得到 P-谱。利用 P-谱法得到覆盖有塑料和纸张的 RDX, PETN 和 C4 等爆炸物的特征谱,结果和透射吸收光谱一致。在覆盖材料和样品间空隙小于 1 mm 或覆盖物比较薄的情况下, THz-TDS 反射脉冲和主脉冲会有重叠,普通的计算方法误差很大,但 p-谱法可以很好的识别。p-谱法的缺点是频宽有限(小于 2 THz)、受检测环境湿度影响较大。

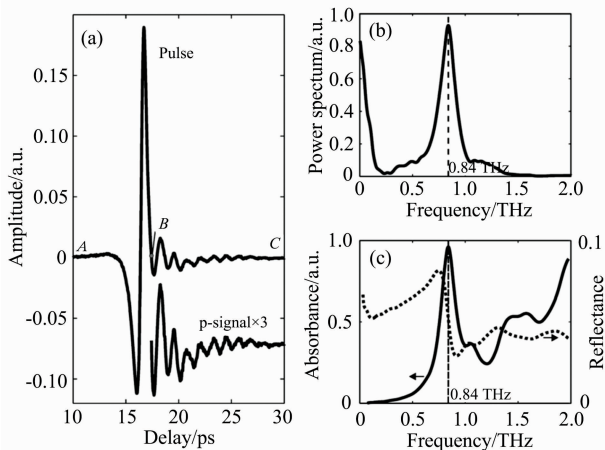


图 2 RDX 的 p 谱

(a): RDX 反射脉冲和 p 信号; (b): 计算的 p 谱;
(c): 测量的吸收光谱和反射率^[5]

Fig. 2 The p-spectrum concept for RDX

(a): The reflected pulse and the p-signal; (b): The calculated p-spectrum; (c): The measured absorbance and the reflectance

2.3 化学计量学在光谱分析中的应用

法国 JB Sleiman 等对化学计量学在太赫兹光谱分析中的应用做了大量研究。化学计量学可以对混合物的太赫兹光谱进行定性和定量分析,确定混合物中的物质成分和比例。该方法对吸收光谱的特征峰有重叠的样品混合后也能做到很好的区分。以 RDX 和 PETN 为例,这两种爆炸物在 2 THz 附近有吸收峰重叠,这造成了两种爆炸物混合物的识别困难。分别获取纯 RDX 和 PETN 样品和不同混合比例样品在 0.1~3 THz 波段的太赫兹光谱数据,通过主成分分析(PCA)法对光谱数据进行分析,结果 PCA 模型能够根据 RDX 和 PETN 的相对浓度值在不同样品之间正确地地区分混合物^[6]。随后,他们还利用 PLS(偏最小二乘)回归模型分别对 RDX 和 PETN 混合物吸收光谱和时域光谱图像进行定量分析^[7]。化学计量学为混合物,特别是有重叠吸收峰的混合物的检测和识别提供了可靠的依据。

2.4 光谱动力学分析(SDA)法

太赫兹光谱用于爆炸物的识别,通常是将样品的吸收光谱和数据库中的光谱进行吸收频率比对,以此判断是否存在爆炸物及爆炸物的种类。这种方法存在一定的弊端,一是爆炸物与普通物质存在类似的吸收频率;二是包装材料、物质表面的不均匀,以及大气的湿度影响等因素会降低识别效率^[8]。Vyacheslav 等提出一种新的分析方法:光谱动力学分

析(SDA)法^[8-9]。

SDA 方法的基本思想:利用窗函数遍历光谱信号,然后进行傅里叶变换得到表征谱线动力学的光谱幅度 P_ν ,称为频率 ν 下的动力学谱线。分别计算实际测量信号和标准信号在频率 ν 下的动力学谱线 $P_{\nu,1}$ 和 $P_{\nu,2}$,利用 $P_{\nu,1}$ 和 $P_{\nu,2}$ 得到实际信号和标准信号动力学谱线的积分相关系数。通过积分相关系数的比较可以判断该物质是否存在。如爆炸物 RDX 的一个吸收频率为 0.82 THz,当检测一未知样品时出现 0.82 THz 附近的吸收峰时,可以通过计算 SDA 方法中的相关系数判断该吸收频率是否来自 RDX,即样品中是否含有 RDX。Vyacheslav 等通过多次实验验证 SDA 方法的正确性。例如,在湿度为 50% 环境中的厚纸袋的太赫兹吸收光谱中发现和 RDX, HMX 和 PETN 等爆炸物类似的吸收频率,如图 3(a) 所示。通过 SDA 方法的相关系数曲线成功实现这些吸收频率不是来自爆炸物,如图 3(b) 中,样品中的吸收频率 2.42 THz 不是来自 RDX。

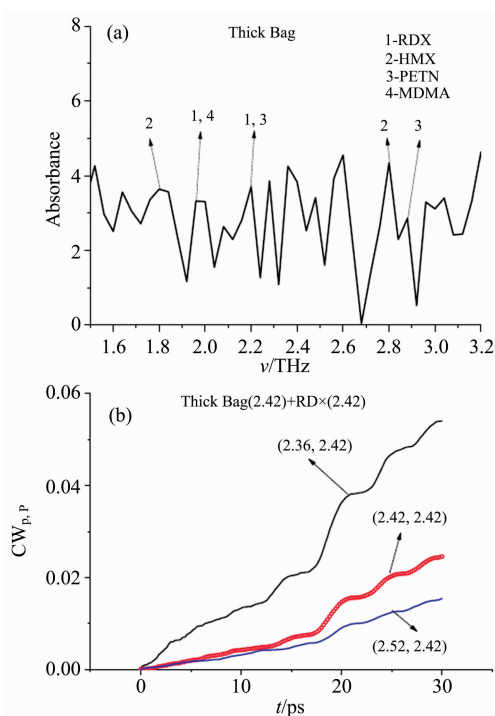


图 3 (a)厚纸袋的太赫兹吸收光谱, (b)频率 $\nu=2.42$ THz 的积分相关系数^[8]

Fig. 3 The absorbance of the Thick Bag signal (a) and The Integral Correlation Criteria for the frequencies $\nu=2.42$ THz (b)

3 毒品的识别

3.1 毒品的太赫兹特征吸收光谱

毒品的分子间存在的弱相互作用(如氢键)及大分子的振动、偶极子的旋转和振动跃迁以及晶体中晶格的低频振动,都在太赫兹波段,这使得毒品在太赫兹波段有特征吸收峰。通过对吸收频率的识别可以实现邮寄物隐匿毒品的检测。

日本大阪大学 Kawase 等使用太赫兹参量振荡器对苯丙

胺类毒品甲基安非他明(MA)和3,4-亚甲二氧基安非他明(MDA)进行研究,获取到在1.0~2.0 THz 频率范围内的特征吸收光谱,提出太赫兹光谱图像组分模式分析方法^[10]。Sun 等用反射式 THz-TDS 测得 0.2~2.5 THz 范围内 MA, MDA 和 MDMA 的特征吸收光谱^[11],这些吸收光谱的存在是利用 THz-TDS 技术对毒品进行无损检测的基础。Fischer 和 Li 等分别报道了啡啡、可卡因和 MA 在 0.2~2.6 THz 的太赫兹吸收光谱并使用密度泛函理论(DFT)计算振动频率。理论计算结果与实验值进行了互相印证,计算结果进一步证实了特征频率来自集体振动模式^[12]。

首都师范大学是国内最早从事太赫兹研究的机构,也一直致力于毒品的太赫兹检测。2006 年开始对 MA, MDA 和 3,4-亚甲二氧基甲基安非他明(MDMA)等毒品在太赫兹波段进行研究,获得这些样品在 0.2~2.6 THz 频率范围内的吸收指纹谱^[13]。经过多年的研究,首都师范大学建立了超过 38 种毒品的太赫兹光谱数据的毒品数据库。除首都师范大学外,国内还有很多机构展开了利用太赫兹技术对毒品进行检测和识别的研究工作。表 1 是天津大学太赫兹研究中心近些年来获取 11 种常见毒品特征吸收光谱。

表 1 毒品特征吸收峰

Table 1 The characteristic absorption peaks of drug

物质	特征吸收峰位置/THz			
海洛因	1.89	2.42		
甲基苯丙胺(右旋)	1.23	1.64	1.84	
氯胺酮盐酸盐	1.16	1.31	1.52	1.94
甲卡西酮盐酸盐	1.05	1.73	2.30	
盐酸伪麻黄碱	1.22	1.60	1.76	
盐酸麻黄碱	1.26	1.96		
可卡因碱	1.48	2.10		
咖啡碱	1.30	1.49	1.64	1.96
MDPV 盐酸盐	1.99			
合成大麻素	1.27	2.20		
2C-B 盐酸盐	1.71	2.03	2.64	

值得注意的是,在现实世界的“街头”样本中,毒品可能被杂质污染。这些杂质是晶体有机材料,如药物,咖啡因或乳糖,在太赫兹范围内具有独特的光谱特征。2012 年英国的 Burnett 等检测了“街头”药物样品的太赫兹光谱^[14]。将它们与纯毒品的光谱进行了对比,得出的结论是各种杂质对毒品的识别与检测有一定的影响,但在混合样本中识别毒品仍然可以实现。

3.2 信件中隐匿毒品的识别

Kawase 等早在 2003 就探讨了识别装在邮件信封中的毒品的可能性^[9],他们将聚乙烯袋包装的甲基苯丙胺,摇头丸和阿司匹林(作为参考)放入航空邮件信封中,通过太赫兹光谱成像进行识别。随后 Li 等^[12]成功实现了 MA 和 MDA 两种毒品在厚度分别为 0.28 和 0.22 mm 的信封中的识别。2015 年 Puc 等研究了用不同纸张和纺织品覆盖的毒品在 1.5~4 THz 的太赫兹吸收光谱,同时还利用太赫兹光谱检测沉积和浸渍在覆盖材料中的毒品^[15]。2016 年 Kawase 团队成功

地开发了一种使用注入种子 THz 参数生成和检测的高功率和高灵敏度太赫兹波谱成像系统如图 4 所示,用于邮件中毒品的检测,动态范围超过 80 dB^[16]。由于管理严格, Kawase 团队用麦芽糖、葡萄糖、果糖代替毒品作为实验样品放入聚乙烯袋中,并使用三种覆盖材料(EMS 信封,纸板和泡沫包装)完成包裹,图 5 是三种物质在新系统下的吸收光谱和成像结果。该系统结合了太赫兹时域光谱和太赫兹成像的优点,方便直观的呈现较大面积的光谱特征,但要做到实时检测还需要提高光谱成像的速度。

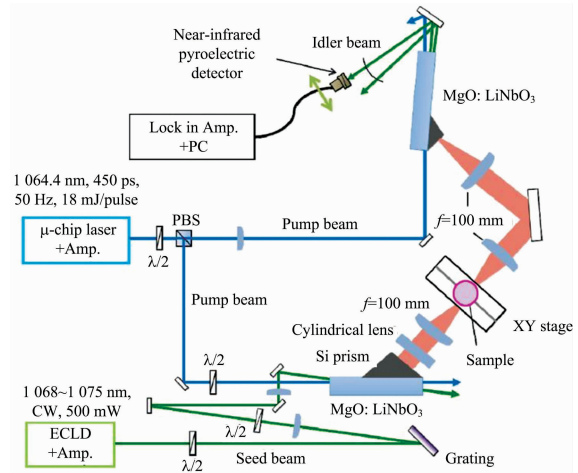


图 4 太赫兹光谱成像系统^[16]

Fig. 4 Terahertz (THz) spectral imaging system

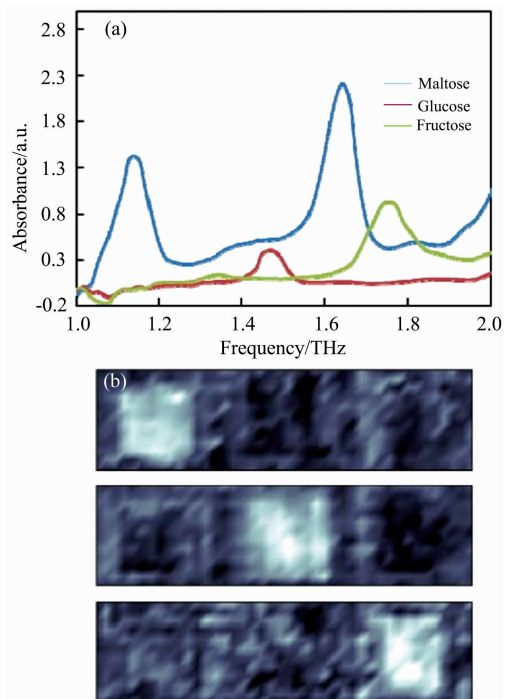


图 5 (a) 每种糖样品的吸收光谱, (b) 光谱成像结果(从上到下: maltose, glucose, fructose)^[16]

Fig. 5 Absorption spectrum of each saccharide sample (a), Spectral imaging results (from the top: maltose, glucose, and fructose) (b)

4 有害生物因子的快速检测

4.1 太赫兹吸收光谱实现生物因子检测的可行性

近些年,有害生物因子作为生物恐怖事件的主要手段备受人们的关注。邮件中隐匿生物因子的检测也被提上日程。太赫兹时域光谱技术能否实现有害生物因子的快速检测是太赫兹生物应用的研究重点。经过大量实验,研究人员发现各种类型的细菌在太赫兹波段也存在特征吸收光谱。例如,芽孢杆菌种类^[17],大肠杆菌和枯草芽孢杆菌^[18]的孢子具有不同的吸收光谱。Wang 等证实枯草芽孢杆菌细胞和细胞内代谢物核黄素在太赫兹范围内具有独特的吸收特征^[19],吸收光谱如图 6 所示。Globus 等研究了表征大肠杆菌(*E. coli*)和枯草芽孢杆菌(BG)的冻干和体外培养的细菌细胞的亚太赫兹光谱^[18]。

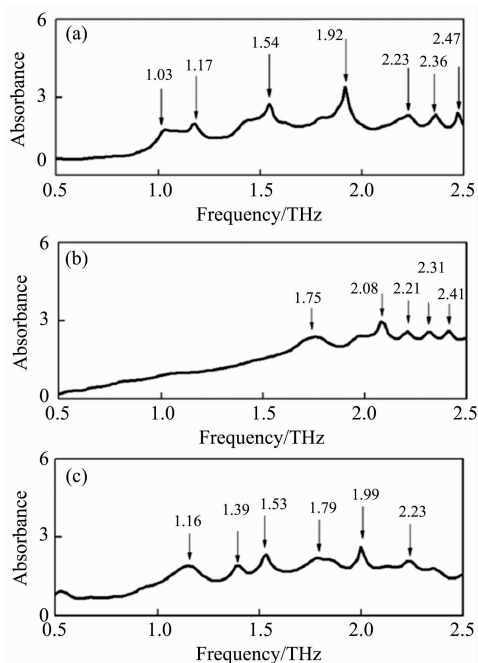


图 6 核黄素和枯草芽孢杆菌压片的 THz 吸收光谱

(a): 核黄素吸收光谱; (b): 核黄素生产能力差的枯草芽孢杆菌菌株吸收光谱; (c): 具有高核黄素生产力的枯草芽孢杆菌菌株吸收光谱^[19]

Fig. 6 THz absorbance spectra of pressed tablets of riboflavin and *B. subtilis*

(a): Riboflavin; (b): *B. subtilis* strains with poor riboflavin productivity; (c): *B. subtilis* strains with high riboflavin productivity

2016 年 Yang 等研究了太赫兹光谱学检测传染病中四种常见细菌包括大肠杆菌,金黄色葡萄球菌,铜绿假单胞菌和鲍氏不动杆菌不同吸收光谱特征^[20]。对比相同物种的活细菌,死细菌和细菌粉末的 THz 吸收差异。该研究证明太赫兹不仅可以用于细菌种类鉴定,还可用于快速评估被测细菌的生存状态。

4.2 基于太赫兹光谱的生物传感器

有害生物因子不像爆炸物和毒品那么大量,可能只有毫

克级甚至微克级,对检测技术的灵敏度要求很高。太赫兹生物传感器利用太赫兹光谱与超材料芯片的共振或光谱的异常透射等技术可以提高检测灵敏度。由细菌沉积层引起的太赫兹超材料阵列的有效介电常数的变化可以导致光谱共振频率的改变,这一特性已被用于细菌的检测研究。2014 年韩国亚洲大学 Park 等根据这一原理设计高度敏感和选择性的 THz 超材料微生物传感器^[21]。他们利用传感器现场高速检测普通环境和水中的细菌,检测原理如图 7 所示。根据细菌的数量密度和介电常数的不同引起光谱共振频率的不同频移,来判断细菌的存在和浓度。

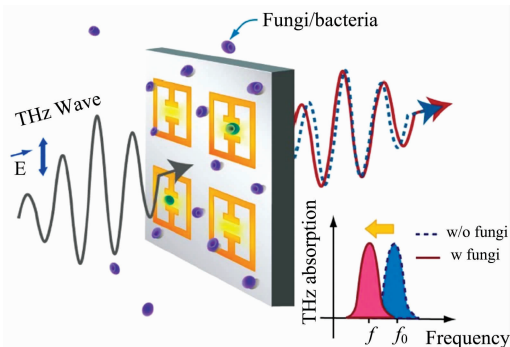


图 7 THz 超材料微生物传感示意图^[21]

Fig. 7 A schematic presentation of THz metamaterials sensing of microorganisms

Berrier 等设计了 THz 等离子体天线生物传感器^[22],研究了等离子体天线顶部的细菌层之间的相互作用。研究表明,THz 等离子体天线增加了生物物质薄膜的灵敏度极限,并且能检测单层厚度的细菌。该实验利用细菌在太赫兹范围内的不同介电响应实现了对 5 种革兰氏型细菌的定性和定量分析。太赫兹等离子体天线的使用对无标签,低成本,快速检测和鉴定细菌的技术具有巨大的潜力。2015 年 Xie 等开发了一种基于异常光学透射(EOT)的新型太赫兹生物传感器,完成太赫兹光谱在生物、化学领域的痕量分子检测,成功将检测灵敏度提高了 1 010 倍^[23]。传感器通过在硅衬底上制作正方形金属狭缝阵列,在 0.3 THz 附近产生异常光学透射。通过透射光谱的频率和幅度变化来判断被检样品中是否含有目标物。2017 年第三军医大学西南医院的 Yang 等开发了一种基于滚环扩增(RCA)的太赫兹生物传感器,用于细菌 DNA 的等温检测^[24]。利用 DNA 分子的吸收能力比太赫兹范围内的水分子要小的特点,通过太赫兹光谱学来敏感地探测。研究结果显示,可以有效的检测 0.12 fmol 合成细菌的 DNA 和 0.05 ng · μL⁻¹ 基因组 DNA。这些 THz 生物传感器虽然不能实现隐匿生物因子的无损检测,但可以作为一种补充的检测技术,判断痕量可疑生物因子。

5 结论

近几年对太赫兹光谱技术应用的研究已经不是过去单纯的证实和获取样品的特征吸收光谱,而是更加趋向于实用性的研究。国内外很多机构对不同包装,不同覆盖物或障碍物

下的毒品和爆炸物进行研究,分析对隐匿风险品检测的可行性。混合物的多成分或多组分定性、定量分析,通过引入化学计量法中的 PCA, PLSR 等分析方法,可以避免吸收峰重叠产生的误判,同时还能分析不同成分的比例。太赫兹光谱传感技术也是近些年研究的重点,利用亚波长结构的特殊光学性质制作各种 THz 传感器,包括纳米天线、EOT 狭缝天线和超材料结构阵列等等。通过这些光谱传感技术将生物、化学分子检测灵敏度提升 3~4 个数量级,实现痕量检测。

太赫兹光谱技术在毒品、爆炸物和有害生物因子等危险品检测的研究中取得了很大进展,但实际应用还受到一些因素的制约。虽然全光纤式的 THz-TDS 系统具有光路简单、抗干扰能力强、便于携带等优点,但设备成本高、功率有限。实现大规模的应用需进一步降低成本、提高功率、缩小体积,尤其是对邮件和包裹的检测,需要大功率的太赫兹设备。目前缺乏统一的标准和完备的数据库,由于各个研究机构的实验条件不同、设备不同、数据处理方法不同,得到的结果不一致。以 RDX 的吸收光谱为例,不同机构测得的特

征吸收不同,如:新泽西理工学院物理系^[25]测得 0.79, 1.05, 1.34, 1.44, 1.56, 1.77, 1.92 THz; 延世大学物理系和物理与应用物理研究所^[26]测得 0.84, 1.08, 1.50, 1.92, 2.30 THz; 中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学与光子学国家重点实验室^[27]测得 0.80, 1.05, 1.30, 1.91 THz, 特征吸收峰的数量和频率都不同。太赫兹光谱还容易受到环境的影响,水对太赫兹吸收很大,一般实验过程都采用氮气干燥,温度变化也会影响检测结果。Lucia Lepodise 等研究了温度为 7~245 K 变化情况下的 DNT 爆炸物的 THz 光谱曲线。实验表明不同温度下吸收峰数量会不同,而且随着温度的变化,特征吸收频率产生了红移和蓝移。

虽然太赫兹光谱技术在毒品、爆炸物和有害生物因子等危险品检测领域受到多方面因素制约,但太赫兹光谱技术拥有其他检测技术无法比拟的优势。相信随着太赫兹光谱技术的不断进步和科研工作者的共同努力,太赫兹技术将很快应用于邮件和包裹的安检领域。

References

- [1] May R K, Evans M J, Zhong S, et al. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2011, 100(4): 1535.
- [2] Bradley Ferguson, Zhang X C. *Nature Materials*, 2002, 1: 26.
- [3] CAO Can, ZHANG Chao-hui, ZHAO Xiao-yan, et al(曹 灿, 张朝晖, 赵小燕, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2018, 38(9): 2688.
- [4] XIE Qi, YANG Hong-ru, LI Hong-guang(解 琪, 杨鸿儒, 李宏光). *Optics and Precision Engineering(光学精密工程)*, 2016, 24(10): 2392.
- [5] Palka N. *Optical Engineering*, 2014, 53(3): 031202.
- [6] Sleiman J B, El Haddad J, Perraud J B, et al. *International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves. IEEE*, 2014.
- [7] Sleiman J B, Bousquet B, Palka N, et al. *Applied Spectroscopy*, 2015, 69(12): 1464.
- [8] Trofimov V A, Varentsova S A. *Sensors*, 2016, 16(4): 502.
- [9] Trofimov V A, Varentsova S A. *Journal of the European Optical Society*, 2016, 11: 16016.
- [10] Kawase K, Ogawa Y, Watanabe Y, et al. *Optics Express*, 2003, 11(20): 2549.
- [11] Sun J H, Shen J L, Liang L S, et al. *Chinese Physics Letter*, 2005, 22: 3176.
- [12] Li N, Shen J L, Sun J H, et al. *Optics Express*, 2005, 13(18): 6750.
- [13] SHEN Jing-ling, LI Ning, LU Mei-hong, et al(沈京玲, 李 宁, 逯美红, 等). *Optical Technique(光学技术)*, 2006, 32(5): 747.
- [14] Burnett A D, Cunningham J E, Davies A G, et al. *Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science*, 2012: 295.
- [15] Puc U, Abina A, Rutar M, et al. *Applied Optics*, 2015, 54(14): 4495.
- [16] Mikiya Kato, Kodo Kawase et al. *Optics Express*, 2016, 24: 6425.
- [17] Zhang W, Brown E R, Viveros L, et al. *Journal of Biophotonics*, 2015, 7(10): 818.
- [18] Globus T, Dorofeeva T, Sizov I, et al. *American Journal of Biomedical Engineering*, 2012, 2(4): 143.
- [19] Wang C, Gong J, Xing Q, et al. *Journal of Biophotonics*, 2010, 3(10-11): 641.
- [20] Yang X, Wei D, Yan S, et al. *Journal of Biophotonics*, 2016, 9(10): 1050.
- [21] Park S J, Hong J T, Choi S J, et al. *Scientific Reports*, 2014, 4(1): 4988.
- [22] Berrier A, Schaafsma M C, Nonglaton G, et al. *Biomedical Optics Express*, 2012, 3(11): 2937.
- [23] Xie L, Gao W, Shu J, et al. *Scientific Reports*, 2015, 5: 8671.
- [24] Yang X, Yang K, Zhao X, et al. *Analyst*, 2017, 142(24): 4661.
- [25] Huang F, Schulkin B, Altan H, et al. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(23): 5535.
- [26] Choi K, Hong T, Ik Sim K, et al. *Journal of Applied Physics*, 2014, 115(2): 023105.
- [27] Liu J, Fan W H, Chen X, et al. *Journal of Physics Conference Series*, 2016: 012030.

Terahertz Time-Domain Spectroscopy for Identification of Hazardous Substances in Mail

LI Tao¹, ZHANG Liang¹, HE Jian-an^{2,3}, ZHANG Si-xiang^{1*}, GU Da-yong^{2,3*}

1. School of Mechanical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China

2. Shenzhen Academy of Inspection and Quarantine, Shenzhen 518010, China

3. Shenzhen International Travel Healthcare Center, Shenzhen 518033, China

Abstract With the rapid development of e-commerce, the number of mails has increased dramatically, and the hazardous substances in the mail have become an important criminal means for criminals, which threatens public safety and social stability. The security check of emails becomes especially important, but the conventional detection techniques can not accurately identify hazardous substances. Terahertz waves occupy the region between microwaves and the infrared. The explosives, illicit drugs and harmful biological factors concealed in the mail have a characteristic absorption spectrum in the terahertz band, and THz waves can penetrate the non-polar packaging materials commonly used in mail. Terahertz radiation also has characteristics of low energy, coherence and so on, making it possible to achieve high-sensitivity and non-destructive detection of hazardous substances by using terahertz technology. The present paper introduces the characteristics of terahertz technologies, the composition of the terahertz time-domain spectroscopy system and the Fresnel formula analytic method for obtaining optical constants. The method obtains material parameters including absorption spectra by sample transmission or reflection signals and reference signals. The terahertz characteristic absorption spectra of samples were compared with the established spectral characteristic databases of various dangerous substances to determine whether the samples were dangerous and the types of hazardous substances. The research achievements of the characteristic absorption spectra of explosives and drugs in the terahertz band and the research progress of the absorption spectra under various non-polar materials were summarized. The analytical method for obtaining the absorption spectrum is suitable for thicker samples. For the thin sample article, a P-spectrum method is also introduced, which can accurately obtain the absorption spectrum of the sample under the cover without the reference signal. In addition to directly using absorption spectroscopy for detection, in recent years, many methods for terahertz spectroscopy have been proposed, such as the spectral dynamics analysis method which can distinguish the substances with overlapping absorption frequencies well, chemometrics method which can achieve qualitative and quantitative analyses of terahertz spectra, and imaging analysis based on terahertz time domain spectroscopy which can complete the identification of hidden dangers of large areas. The feasibility of terahertz time-domain spectroscopy to identify harmful biological factors, and the characteristics of for small carrying amount of harmful biological factors were also analyzed. Meanwhile, the progress of terahertz time domain spectroscopy in improving the detection sensitivity of biological factors was summarized. Finally, the existing technique difficulties, such as limited power of terahertz, large influence by environmental factors, lack of unified standards, were discussed and the future development trend was analyzed.

Keywords Terahertz time-domain spectroscopy; Terahertz fingerprint spectra; Mail; Identification of hazardous substances

(Received Oct. 31, 2018; accepted Feb. 14, 2019)

* Corresponding authors