

文章编号: 2095-4980(2023)03-0311-06

基于太赫兹衰减全反射光谱的固体乳糖测试

刘金鸽, 吴玫晓, 刘 锋, 施 杰, 王 丹, 刘友明, 杨旻蔚*

(华太极光光电技术有限公司 产品开发部, 上海 200030)

摘 要: 利用衰减全反射式太赫兹时域光谱技术研究了固态 α -乳糖的光谱特性, 首先实验以传统透射式光谱技术为基准, 获得了 0.53 THz, 1.36 THz 2 个较强的吸收峰; 其次, 取剂量分别为 1.8 mg+2.56 mg 与 1.8 mg 的 α -乳糖, 利用衰减全反射式太赫兹时域光谱系统获得吸收谱线, 在 0.53 THz, 1.36 THz 均有较强吸收峰, 增加样品剂量对 0.53 THz, 1.36 THz 处吸收强度未产生影响; 最后取相同剂量的 2 份 α -乳糖, 一份过筛至 75 μm , 另一份未过筛, 利用衰减全反射式太赫兹时域光谱系统获得吸收谱线, 在 0.53 THz, 1.36 THz 均有较强吸收峰; 减小样品颗粒度, 在 0.53 THz, 1.36 THz 附近吸收强度增加。

关键词: 太赫兹时域光谱系统; 衰减全反射; α -乳糖

中图分类号: O433.1

文献标志码: A

doi: 10.11805/TKYDA2022051

Solid lactose test based on attenuated total reflection terahertz time-domain spectroscopy system

LIU Jinge, WU Meixiao, LIU Feng, SHI Jie, WANG Dan, LIU Youming, YANG Minwei*
(Product Development Department, Huatai Jiguang Photoelectric Technology Co., Ltd., Shanghai 200030, China)

Abstract: The spectral characteristics of solid α -lactose are studied by using the attenuated total reflection Terahertz Time-Domain Spectroscopy (THz-TDS) technique. Firstly, the experiment is based on the traditional transmission spectroscopy technique, and two strong absorption peaks at 0.53 THz and 1.36 THz are obtained. In addition, taking two samples of α -lactose with the doses of 1.8 mg+2.56 mg and 1.8 mg respectively the absorption lines are obtained by the attenuated total reflection THz-TDS system. Strong absorption peaks appear at 0.53 THz and 1.36 THz. Increasing the sample dose has no effect on the absorption intensity at 0.53 THz and 1.36 THz. Finally, taking two samples of α -lactose with the same doses, one is screened to 75 μm , and the other is not screened, the absorption lines are obtained by the attenuated total reflection THz-TDS system. Strong absorption peaks appear at 0.53 THz and 1.36 THz. When the particle size of the sample is reduced, the absorption intensity increases around 0.53 THz and 1.36 THz.

Keywords: Terahertz Time-Domain Spectroscopy system; attenuated total reflection; α -lactose

太赫兹波是指频率介于 0.1~10 THz, 兼备红外波段与微波的一些特性, 由于其穿透性强、可携带物质理化性质、光子能量低等特点, 其在生物学、医学、物理学及化学等领域拥有较为广泛的应用前景^[1-4]。衰减全反射 (Attenuated Total Reflection, ATR) 技术基于太赫兹时域光谱 (THz-TDS) 系统的研究始于 21 世纪初^[5], ATR 式 THz-TDS 系统设备要求简单, 只需要将 ATR 附件配置于常规 THz-TDS 系统即可实现测量; 样品制备简单, 节约人工成本, 无需压片, 需样品与全反射棱镜接触表面平整; 测量生物组织等样本时, 可实现即触即测, 不需要对其切片; 衰减全反射信号对样品的色散关系响应灵敏, 灵敏度高^[6]。

目前已知使用 ATR 式 THz-TDS 系统测试实验中, 大多测试利用水对太赫兹的强吸收, 以此测试含水量较高的物质, 本文将使用 ATR 式 THz-TDS 系统测试固态 α -乳糖, 为衰减全反射固体测试提供实验参考。

收稿日期: 2022-02-28; 修回日期: 2022-04-20

*通信作者: 杨旻蔚 email: yangminwei@163.com

1 理论分析

在 ATR 式 THz-TDS 系统中, 太赫兹波由光密介质入射到光疏介质, 当入射角大于全反射临界角时, 在棱镜和待测样品之间产生全反射, 倏逝波由界面进入待测样品, ATR 棱镜的折射率、入射太赫兹波的偏振态及待测样品的折射率都将影响倏逝波的穿透深度^[7]。

通过调研发现 P 偏振入射的太赫兹波获得的太赫兹时域信号更强, 频域范围更广^[8], 因此, 实验也将采用 P 偏振入射, 其中太赫兹的全反射系数决定了输出信号的强弱。

$$r_p = \frac{\tilde{n}_2 \cos \theta - \tilde{n}_1 \sqrt{1 - \left(\frac{\tilde{n}_1}{\tilde{n}_2} \sin \theta\right)^2}}{\tilde{n}_2 \cos \theta + \tilde{n}_1 \sqrt{1 - \left(\frac{\tilde{n}_1}{\tilde{n}_2} \sin \theta\right)^2}} \quad (1)$$

$$r_s = \frac{\tilde{n}_1 \cos \theta - \tilde{n}_2 \sqrt{1 - \left(\frac{\tilde{n}_1}{\tilde{n}_2} \sin \theta\right)^2}}{\tilde{n}_1 \cos \theta + \tilde{n}_2 \sqrt{1 - \left(\frac{\tilde{n}_1}{\tilde{n}_2} \sin \theta\right)^2}} \quad (2)$$

$$E_o = r_p E_i \quad (3)$$

式中: r_p 为 P 偏振太赫兹波入射的全反射系数; r_s 为 S 偏振太赫兹波入射的全反射系数; θ 为入射角; \tilde{n}_2 为空气的复折射率; \tilde{n}_1 为 ATR 棱镜的复折射率; E_o 为输出太赫兹信号; E_i 为输入太赫兹信号。

在衰减全反射式太赫兹时域光谱系统中, 将太赫兹接收天线所测的时域信号进行傅里叶变换^[9], 可以得到传输函数及其幅值、相位。

$$H(\omega) = \frac{E_s}{E_r} = \frac{E_i r_p}{E_i r_p'} = \frac{r_p}{r_p'} \quad (4)$$

$$H(\omega) = \rho(\omega) e^{j\varphi(\omega)} \quad (5)$$

$$\rho(\omega) = \left| \frac{r_p}{r_p'} \right| \quad (6)$$

$$\varphi(\omega) = \text{Arg} \left(\frac{r_p}{r_p'} \right) \quad (7)$$

式中: H 为传输函数; E_s 为电场强度(参考信号); E_r 为电场强度(样品信号); r_p' 为空气与棱镜界面的全反射系数; ρ 为传输函数的模; φ 为传输函数的辐角。

实验中入射角 θ 为 60° , ATR 棱镜折射率为 3.42, 参考信号的全反射系数 $r_p' = e^{-3.02j}$, 联立式(2)、式(4)~式(6)可得样品信号的全反射系数:

$$r_p = H(\omega) r_p' = \rho(\omega) e^{j[\varphi(\omega) - 3.02]} \quad (8)$$

由此可得样品介电常数:

$$\epsilon_2 = n_2^2 = \frac{\cos^2(\theta)(1 - r_p)^2 + \sin^2(\theta)(1 + r_p)^2}{(1 + r_p)^2} \times n_1^2 \quad (9)$$

最后可得样品吸收系数^[10]:

$$\alpha = \sqrt{\frac{2\omega \left(\sqrt{[\text{Re}(\epsilon_2)]^2 + [\text{Im}(\epsilon_2)]^2} - \text{Re}(\epsilon_2) \right)}{c^2}} \quad (10)$$

2 实验研究

2.1 实验仪器

本实验采用华太极光电技术有限公司自主研发的便携式太赫兹波谱仪，除探头及延迟线外，光路皆为光纤耦合，其中 1 550 nm 的飞秒光纤激光器输出激励光和探测光两部分，激励光激发太赫兹天线产生太赫兹脉冲，探测光通过光学延迟线后激励太赫兹接收天线以实现太赫兹波形的采样。

探头部分采用自行搭建的衰减全反射探头，ATR 棱镜为自制棱镜，材料为高阻硅，其折射率为 3.42，平行于光束传播平面为等腰梯形，底角 60°，聚焦太赫兹波由硅棱镜侧面入射，太赫兹波折射并聚焦至硅棱镜上表面待测样品处，在硅棱镜上表面发生全反射产生倏逝波并携带样品信息出射硅棱镜，如图 1 所示。图 1(b)中：1 为太赫兹发射天线，2,4,7,11 为离轴抛物面镜，3,8 为椭圆反射镜，5 为硅棱镜，9 为太赫兹接收天线，10 为光学平台。

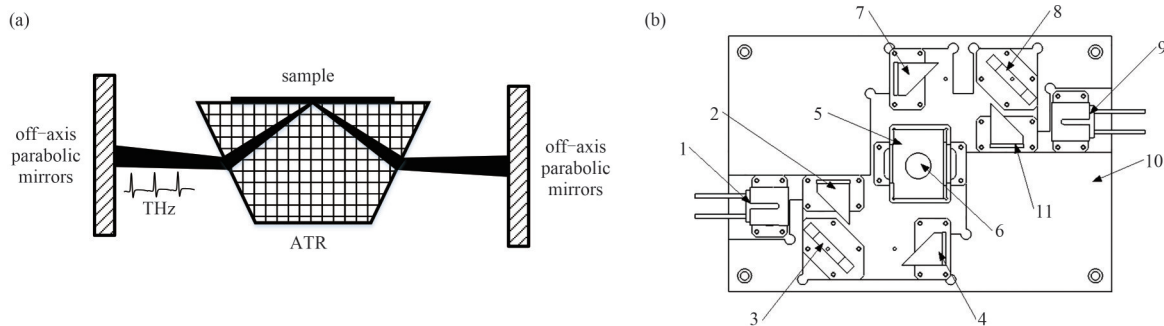


Fig.1 (a) Silicon prism and beam transmission path; (b) attenuated total reflection probe
图 1 (a) 硅棱镜及光束传输路径图; (b) 衰减全反射探头

探头部分采用密封、充高纯氮(纯度≥99.999%)的方式降低空气中水汽对测量谱线的影响。实验中以未加入任何样品的衰减全反射信号为参考，加入 α-乳糖为样品信号，为增加光谱可信度，参考信号采集 8 次，样品信号采集 16 次，取平均后作为最终的信号。

2.2 测试样品及器件

测试样品及测试所用器件如表 1 所示。

表 1 测试样品及测试器件信息
Table 1 Information of test samples and test devices

samples and devices	manufacturer	information
α-lactose	National medicine group chemical reagent Co., Ltd	C ₁₂ H ₂₄ O ₁₂
pharmacopoeia sieve	Shaoxing Shangyu Zhangxing Sieve factory	particle size=75 μm
electronic balance	Shanghai Huachao industry Co., Ltd	model:HC1204
pipettor	LICHEN	dose range:2~20 μL
ethanol	National medicine group chemical reagent Co., Ltd	95%

3 实验结果与分析

3.1 透射模式与衰减全反射模式结果对比

使用华太极光电技术有限公司 CT-200 透射式太赫兹时域波谱仪测试 α-乳糖纯品压片测试结果如图 2 所示。α-乳糖纯品压片吸收谱线，在 0.53 THz, 1.36 THz 有 2 个较强的吸收峰，在 1.2 THz 附近有较弱的吸收峰。查阅文献可知乳糖除了在 0.53 THz, 1.38 THz 附近有较强的吸收峰外，在 1.2 THz 附近有较弱的吸收峰^[11-13]，本实验透射模式吸收峰与参考文献基本一致。误差在于使用测试仪器的频谱分辨力不同。

室温 18 °C，用少量 α-乳糖置于药典筛，筛取粉末至颗粒度为 75 μm，用电子天平称取 1.8 mg α-乳糖置于硅棱镜上表面光线聚焦处，用移液枪取 20 μL 乙醇溶液与硅棱镜表面 α-乳糖混合，因为 α-

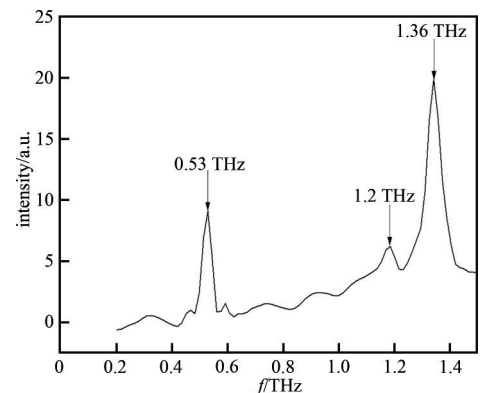


Fig.2 Absorption spectrum of pure α-lactose tablets
图 2 α-乳糖纯品压片吸收谱线

乳糖微溶于乙醇，滴加乙醇并没有造成 α -溶解，只是类似悬浮液一样均匀分散，因此再结晶出来不会造成晶型的改变，用聚乙烯棒充分搅拌，使混合液更加均匀并完全覆盖硅棱镜上表面光线聚焦处，静置 10 min 至乙醇溶液完全挥发，密封探头，充入 5 min 氮气至水汽完全排出，利用太赫兹时域衰减全反射光谱系统对结晶的 α -乳糖时域、频域及吸收谱线分别测试，结果如图 3 所示。

由衰减全反射光谱时域谱线及频域谱线可以看出，本实验仪器可应用于 ATR 式 THz-TDS 测试，且频域范围可达 0.1~2.5 THz。

由图 4 可知 ATR 式 THz-TDS 系统测试所得吸收谱线， α -乳糖在 0.53 THz, 1.36 THz 有明显的吸收峰，实验验证了 ATR 固体测试在太赫兹领域的可行性。图 5 的吸收谱线为样品信号与参考信号的差值，由于参考信号未能完全除湿，导致在 1.098 THz, 1.154 THz 2 个水的吸收峰处出现 2 处低值。

3.2 样品量对测试结果的影响

1) 透射模式下

使用华太极光电技术有限公司 CT-200 透射式太赫兹时域波谱仪测试 α -乳糖与聚乙烯混合压片， α -乳糖比例 $\mu = m_1 / (m_1 + m_2)$ ，其中 m_1 为 α -乳糖质量， m_2 为聚乙烯质量，分别取 μ 为 0.4, 0.6, 0.8 和 1.0。测试结果如图 5 所示。不同比例 α -乳糖与聚乙烯混合压片吸收谱线，在 0.53 THz, 1.36 THz 有 2 个较强的吸收峰，吸收峰强度随 α -乳糖比例 μ 的增加而增加，透射式 THz-TDS 测试中，待测样品剂量对吸收频率无影响，对吸收强度有较大影响。

2) 衰减全反射模式下

在室温 18 °C 时，用少量 α -乳糖置于药典筛，筛取粉末至颗粒度为 75 μm ；用电子天平称取 1.8 mg α -乳糖置于硅棱镜上表面光线聚焦处，用移液枪取 20 μL 乙醇溶液与硅棱镜表面 α -乳糖混合，用聚乙烯棒充分搅拌，使混合液更加均匀并完全覆盖硅棱镜上表面光线聚焦处，静置 10 min 至乙醇溶液完全挥发；密封探头，充入 5 min 氮气至水汽完全排出，利用 ATR 式 THz-TDS 系统对结晶的 α -乳糖吸收谱线测试。用电子天平称取 1.8 mg+2.56 mg α -乳糖置于硅棱镜上表面光线聚焦处，用移液枪取 60 μL 乙醇溶液与硅棱镜表面 α -乳糖混合，用聚乙烯棒充分搅拌，使混合液更加均匀并完全覆盖硅棱镜上表面光线聚焦处，静置 10 min 至乙醇溶液完全挥发，密封探头，充入 5 min 氮气至水汽完全排出，利用 ATR 式 THz-TDS 系统对结晶的 1.8 mg+2.56 mg 与 1.8 mg α -乳糖吸收谱线进行测试，对比图如图 6 所示。由图 6 可知 ATR 式 THz-TDS 系统测试所得吸收谱线， α -乳糖在 0.53 THz, 1.36 THz 有明显的吸收峰，增加样品剂量未使 0.53 THz, 1.36 THz 附近吸收强度有较大变化。

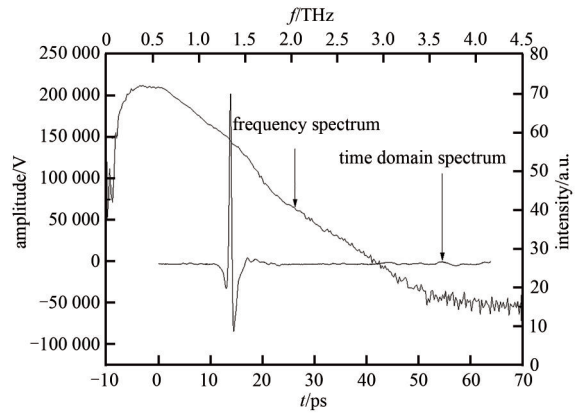


Fig.3 Time-domain and frequency-domain spectra of 1.8 mg α -lactose
图 3 1.8 mg α -乳糖时域谱线及频域谱线

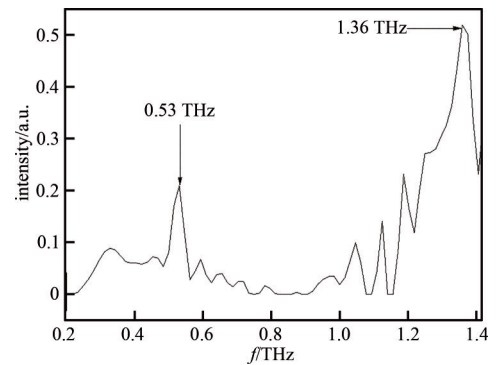


Fig.4 Absorption spectrum of 1.8 mg α -lactose
图 4 1.8 mg α -乳糖吸收谱线

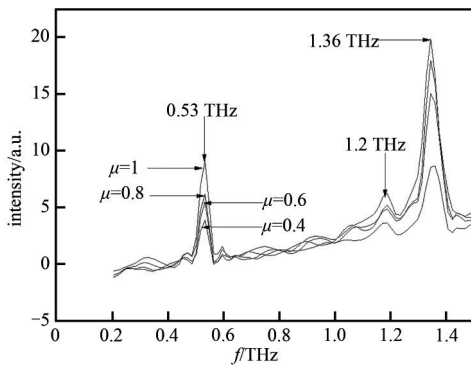


Fig.5 Absorption spectra of mixed tableting of α -lactose and polyethylene in different proportions
图 5 不同比例 α -乳糖与聚乙烯混合压片吸收谱线

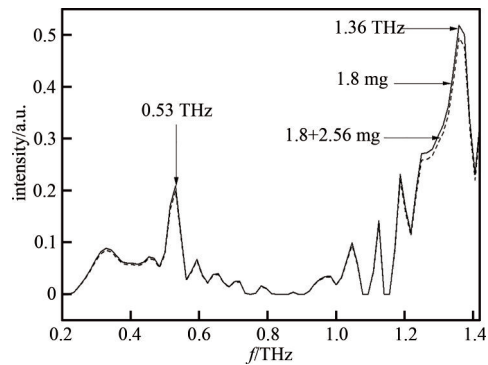


Fig.6 The absorption spectra of 1.8 mg+2.56 mg and 1.8 mg α -lactose
图 6 1.8 mg+2.56 mg 与 1.8 mg α -乳糖吸收谱线

3.3 颗粒度对测试结果的影响

在室温 18°C 时, 用少量 α -乳糖置于药典筛, 筛取粉末至颗粒度为 75 μm , 用电子天平称取 1.8 mg α -乳糖置于硅棱镜上表面光线聚焦处, 用移液枪取 20 μL 乙醇溶液与硅棱镜表面 α -乳糖混合, 用聚乙烯棒充分搅拌, 使混合液更加均匀并完全覆盖硅棱镜上表面光线聚焦处, 静置 10 min 至乙醇溶液完全挥发, 密封探头, 充入 5 min 氮气至水汽完全排出, 利用 ATR 式 THz-TDS 系统对结晶的 α -乳糖吸收谱线进行测试; 用电子天平称取 1.8 mg 未过筛 α -乳糖置于硅棱镜上表面光线聚焦处, 用移液枪取 20 μL 乙醇溶液与硅棱镜表面 α -乳糖混合, 用聚乙烯棒充分搅拌, 使混合液更加均匀并完全覆盖于硅棱镜上表面光线聚焦处, 静置 10 min 至乙醇溶液完全挥发, 密封探头, 充入 5 min 氮气至水汽完全排出, 利用 ATR 式 THz-TDS 系统对结晶的 α -乳糖吸收谱线做最终测试, 二者对比图见图 7。由图 7 可知 ATR 式 THz-TDS 系统测试所得吸收谱线, α -乳糖在 0.53 THz, 1.36 THz 有明显的吸收峰, 减小样品颗粒度, 在 0.53 THz, 1.36 THz 吸收强度明显增加。

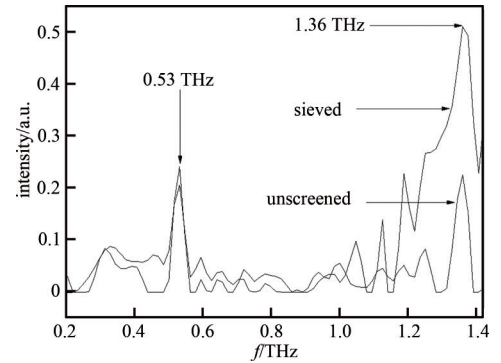


Fig.7 Absorption spectra of sieved and unsieved α -lactose

图7 过筛与未过筛 α -乳糖吸收谱线

4 结论

综上所述, α -乳糖在 0.53 THz, 1.36 THz 有 2 个较强的吸收峰; 样品剂量对吸收谱线未见影响, 因此测试使用 2 mg 即可, 可以避免资源浪费。减小样品颗粒, 在 0.53 THz, 1.36 THz 附近吸收强度增加, 因此, ATR 实验中, 对固体样品研磨及过筛将得到更好的实验效果, 但是对于普通测试, 颗粒度对样品吸收峰影响较小, 不必对样品进行二次加工, 可以节约人工成本。应用 ATR 测试固体的方法在 THz-TDS 系统中具有操作简单、避免浪费、节约人工成本等特点。

参考文献:

- [1] DHILLON S S, VITIELLO M S, LINFIELD E H, et al. The 2017 terahertz science and technology roadmap[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2017, 50(4): 043001.
- [2] BAXTER J B, SCHMUTTENMAER C A. Conductivity of ZnO nanowires, nanoparticles, and thin films using time-resolved terahertz spectroscopy[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(50): 25229–25239.
- [3] KLEINE-OSTMANN T, NAGATSUMA T. A review on terahertz communications research[J]. Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, 2011, 32(2): 143–171.
- [4] TONOUCHI M. Cutting-edge THz technology[J]. Nature Photonics, 2007, 1(2): 97–105.
- [5] HIRORI H, YAMASHITA K, NAGAI M, et al. Attenuated total reflection spectroscopy in time domain using terahertz coherent pulses[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2004, 43(10A): L1287–L1289.
- [6] 刘宏翔. 太赫兹波衰减全反射成像及其在生物医学中的应用研究[D]. 天津: 天津大学, 2018. (LIU Hongxiang. Terahertz attenuated total reflection imaging and its application in biomedicine[D]. Tianjin, China: Tianjin University, 2018.)
- [7] NAGAI M, YADA H, ARIKAWA T, et al. Terahertz time-domain attenuated total reflection spectroscopy in water and biological solution[J]. International Journal of Infrared and Millimeter Waves, 2006, 27(4): 505–515.
- [8] 聂美彤, 徐德刚, 王与焯, 等. 基于衰减全反射式太赫兹时域光谱技术的食用油光谱特性研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(7): 2016–2020. (NIE Meitong, XU Degang, WANG Yuye, et al. Study on spectral characteristics of edible oil based on attenuated total reflection terahertz time-domain spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(7): 2016–2020.)
- [9] SHIRAGA K, OGAWA Y, SUZUKI T, et al. Determination of the complex dielectric constant of an epithelial cell monolayer in the terahertz region[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(5): 217.
- [10] 曹秋红, 林红梅, 周薇, 等. 基于太赫兹衰减全反射光谱的水质分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42(1): 31–37. (CAO QiuHong, LIN Hongmei, ZHOU Wei, et al. Water quality analysis based on terahertz attenuated total reflection spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2022, 42(1): 31–37.)
- [11] 陈涛, 蔡治华, 胡放荣, 等. 结构相似单糖和二糖分子的太赫兹时域光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(3): 686–692. (CHEN Tao, CAI Zhihua, HU Fangrong, et al. A study of terahertz spectra of monosaccharides and disaccharides with structural similarities[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2019, 39(3): 686–692.)

- [12] YAMAUCHI S, HATAKEYMA S, IMAI Y, et al. Nondestructive evaluation of crystallized-particle size in lactose-powder by terahertz time-domain spectroscopy[J]. Optical Engineering, 2014, 53(3):031203.
- [13] 侯磊, 王俊喃, 王磊, 等. α -乳糖水溶液太赫兹吸收光谱实验研究及模拟分析[J]. 物理学报, 2021, 70(24):113-119. (HOU Lei, WANG Junan, WANG Lei, et al. Experimental study and simulation analysis of terahertz absorption spectrum of α -lactose aqueous solution[J]. Acta Physica Sinica, 2021, 70(24):113-119.)

作者简介:

刘金鸽(1995-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事太赫兹时域光谱系统研究. email:256502724@qq.com.

吴玫晓(1990-), 女, 硕士, 工程师, 主要从事太赫兹时域光谱测试与评价技术.

刘 锋(1994-), 男, 学士, 工程师, 主要从事结构设计.

施 杰(1983-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事光电仪器系统研究.

王 丹(1991-), 女, 硕士, 工程师, 主要从事光学系统设计.

刘友明(1988-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事电路与系统研究.

杨旻蔚(1983-), 男, 博士, 正高级工程师, 主要从事太赫兹光谱仪器及太赫兹光谱检测应用、光电仪器开发等研究.

(上接第300页)

作者简介:

鲍 艳(1981-), 女, 博士, 二级教授, 主要研究方向为无源互调抑制涂层材料及介质层. email:baoyan0611@126.com.

王露旋(1997-), 女, 在读硕士研究生, 主要研究方向为无源互调抑制涂层材料及介质层.

刘 超(1988-), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为无源互调抑制涂层材料及介质层.

胡天存(1983-), 男, 硕士, 研究员, 主要研究方向为无源互调测试及抑制技术.

蒋 文(1986-), 男, 学士, 工程师, 主要研究方向为绝缘材料.