

• 综 述 •

太赫兹无损检测技术在毒品检测中的研究进展及应用价值*

栾 艺^{1,2}, 詹新宇¹, 靳伟东¹综述, 府伟灵¹, 张 阳^{1,3△} 审校

(1. 陆军军医大学西南医院检验科, 重庆 400038; 2. 中山大学附属佛山医院检验科, 广东佛山 528000; 3. 重庆市人民医院检验科, 重庆 400013)

摘 要: 毒品泛指令人成瘾的药物, 严重危害人们的身心健康, 毒品犯罪给经济和社会带来严重威胁。传统的毒品现场检测方法和实验室检测方法都存在一定的局限性。近年来, 太赫兹无损检测技术因其独特的安全性、透视性、指纹谱性等特征逐渐进入了人们的视野, 不仅可以对毒品进行成像而且可以进行定性、定量检测, 在安检领域受到广泛关注。该文综述了太赫兹波用于毒品检测的理论基础, 太赫兹无损检测技术应用于毒品检测的范例及太赫兹无损检测技术用于毒品检测的前景和亟待解决的问题。太赫兹光谱技术在毒品检验领域展现了良好的应用前景, 有望发展为毒品现场快速筛查及定性定量检测的无损安检新技术。

关键词: 太赫兹光谱; 太赫兹成像; 无损检测; 毒品检验

DOI:10.3969/j.issn.1673-4130.2020.11.025

中图法分类号: O441.4

文章编号: 1673-4130(2020)11-1387-04

文献标识码: A

Research progress and application value of terahertz nondestructive testing in drug detection*

LUAN Yi^{1,2}, ZHAN Xinyu¹, JIN Weidong¹, FU Weiling¹, ZHANG Yang^{1,3△}

(1. Department of Clinical Laboratory, Army Medical University Southwest Hospital, Chongqing 400038, China; 2. Department of Clinical Laboratory, Foshan Hospital Affiliated to Sun Yat-sen University, Foshan, Guangdong 528000, China; 3. Department of Clinical Laboratory, Chongqing People's Hospital, Chongqing 400013, China)

Abstract: Drugs generally addicted to drugs that seriously harm people's physical and mental health. Drug crimes pose serious threats to the economy and society. Traditional drug field testing methods and laboratory testing methods had certain limitations. In recent years, terahertz non-destructive testing technology has gradually entered people's field of vision due to its unique security, perspective, and fingerprint spectrum characteristics. It can not only image drugs, but also perform qualitative and quantitative detection. It has received widespread attention in the field of security inspection. This article summarizes the theoretical basis of terahertz waves used for drug detection, the examples of terahertz nondestructive detection technology applied to drug detection, and the prospects and urgent problems of terahertz nondestructive detection technology used for drug detection. Terahertz spectroscopy technology has shown good application prospects in the field of drug testing, and is expected to develop into a new non-destructive security technology for rapid screening and qualitative and quantitative detection at the drug site.

Key words: terahertz spectroscopy; terahertz imaging; nondestructive testing; drug testing

20 世纪六十至七十年代, 全球毒品非法交易额已仅次于军火, 毒品与毒品犯罪已然成为一个全球性的社会问题, 为此联合国专门设立了毒品和犯罪问题办公室(UNODC)。最新公布的世界毒品报告显示, 过去 1 年里全球约有 2.75 亿人至少使用过一种毒品, 约 45 万人因为吸毒而死亡。广东地区是我国毒品生产和贩售的重灾区(仅次于我国毗邻“金三角”的云南地区), 84.60% 的冰毒生产来源于此, 且已逐渐形成

了产、供、销一体化的职业贩毒体系。其中毒品的运输又分为人体藏毒(体内或体表)和物流包裹^[1]。可见在人流物流、交通运输等安检环节加大对毒品的检查力度具有十分重要的意义。

传统的毒品检验方法主要包括: (1) 用于现场快速检验的安检门(X 射线透射透视设备)、警犬等; (2) 用于实验室定性定量的化学法、免疫法、光谱法、质谱法、色谱法等^[2]。当发生人体藏毒等较为特殊的案件

* 基金项目: 国家重点研发计划 973 基金项目(2015CB755400); 国家自然科学基金重点项目(81430054); 后勤科研基金项目(BWS13C013, AWS17J010, 2016XY08)。

△ 通信作者, E-mail: millen001@163.com。

时,权力机关会选择和当地医院合作对嫌疑人进行腹部平片、CT 等影像学检查,再进一步采集嫌疑人血液或尿液等进行检验。但这种“有损”的强制检查存在一些争议。

目前,市面上投产应用的筛查试剂种类繁多,今年本院检验科开展了“吗啡/甲基安非他明/氯胺酮/亚甲二氧基甲基安非他明/四氢大麻酚酸”五联检(胶体金法),可对人体尿样中常见毒品类型及其代谢物或结构类似物实现初筛。但是实验室检查方法往往都存在相同的局限性,例如:(1)只能完成定性检查,无法定量;(2)检测阳性的结果除了可能为吸食毒品所致外,还有很多临床用药所产生的代谢产物,有可能会与预期事实不符的假阳性结果^[3]。

近年来,太赫兹(THz)无损检测技术因其独特的安全性、透视性、指纹谱性等特征逐渐进入了人们的视野,不仅可以对毒品进行成像,而且可以进行定性和定量检测,在安检领域受到广泛关注。本文将围绕 THz 技术用于毒品检测的理论基础、应用范例及未来展望展开介绍。

1 THz 波简介及其用于毒品检验的理论基础

THz 波通常是指频率在 0.1~10.0 THz,波长在 3.0 mm 至 30.0 μm 范围内的电磁波(1 THz=1 012 Hz)。它的频率介于毫米波和红外波之间如图 1 所示,从能量角度划分,它又恰好位于电子学向光子学的过渡区域,其所处位置较为特殊。20 世纪八十年代以前,由于缺乏高效的 THz 辐射源和检测器,其一度成为电磁波谱中最后一段未被全面研究的内容,称为“太赫兹空隙(THz Gap)”,随后的八十年代中期,伴随飞秒脉冲激光器等研究的飞速发展,THz 光谱技术(如:THz 时域光谱技术,THz-TDS)和成像技术逐渐被应用于多个领域(安全检查、医疗卫生、食品检测等)^[6]。

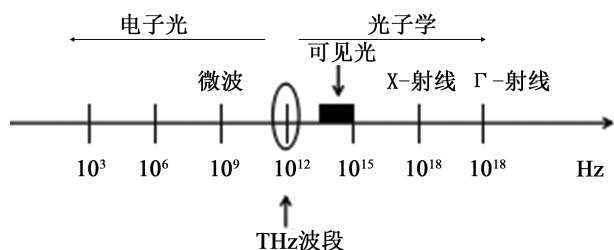


图 1 电磁波谱示意图

一方面包括毒品在内的有机大分子,其分子间(或分子内)的转动、振动能级恰好处于在 THz 波段内,从而在该频率范围内产生特征吸收光谱和结构信息,可用以识别。另一方面,THz 的光子能量低于各种化学键的键能,不会引起辐射伤害,即“无损”。同时,又对大部分电介质材料和非极性物质有较好的穿透性,能实现透视成像。综上所述,基于 THz 波特性的时域光谱和成像的无损检测技术,为毒品检验提供了新的思路^[4]。

2 THz 技术及其在毒品检验中的应用范例

THz 技术包括 THz 成像和 THz 光谱技术。根

据是否依靠主动 THz 源,可将 THz 成像技术分为:主动式和被动式。主动式 THz 成像是由光源发射 THz 波,遇被检人或物后反射回信号进行成像,其特点是信噪比高,图像分辨率也就高,但价格相对昂贵;被动式 THz 成像依据普朗克黑体辐射定律,对被检人或物表面发射的 THz 波进行成像^[5],其信噪比较低,图像清晰度较差,但成本相对低廉,检测效率高^[6]。

THz 光谱技术通常是指 THz 时域光谱(THz-TDS)技术,其采用脉冲式时域相干测量,具有光谱带宽大的特性,可提供物质在 THz 波段的丰富光谱信息。THz-TDS 主要由飞秒激光源、光电导天线或光整流晶体发射器、电光采样探测器、时域延迟装置和计算机组成。通过分光器将飞秒激光分为两束:一束为泵浦光束,其用于产生 THz 波;一束为探测光束,其经过延迟装置与透射或者反射样本后的 THz 光束共同入射到电光采样探测器中,最后经过计算机分析提取延时函数,得到时域光谱图形,通过傅里叶变换可得到频域光谱^[7]。

2.1 THz 成像技术在毒品查验现场的应用 THz 波对于多数非极性包装材料具有较高的穿透性,使用 THz 成像技术可以对隐藏在纸张、塑料、衣物内的毒品进行检测。2003 年,有学者率先报道使用 THz 参量振荡器实现了在不拆开信封的情况下,提取信封内可疑物指纹谱来识别信封内的毒品,并采用不同 THz 频率对毒品可疑物进行多光谱成像并以此区分信封内的毒品可疑物的种类^[8-9],这些研究使得工作人员切断毒品藏匿在信封的运输途径成为可能,见图 2。2009 年,由这些研究转化而来的检测设备投入日本邮局试用^[10]。与此大约同期的 2007 年,英国机场开始使用频率范围在 50 GHz-1 THz 的成像安检仪^[11]。2006 年,有学者利用 THz 成像技术和空间图样成分分析,完成了信封中 MA、MDA、海洛因、乙酰可待因和吗啡的快速检验^[12]。2007 年,ZHANG 等^[13]利用 THz 时域光谱技术对 MA、MDA、MDMA 3 种毒品进行了表征,并利用密度泛函理论计算出与实验结果相吻合的结果,同时将其与 THz 成像系统相结合,将多种毒品进行了区分。

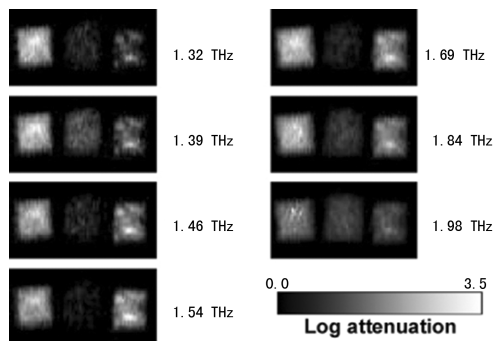


图 2 信封内的毒品成像示意图

2.2 THz 时域光谱技术在毒品定性、定量检验的应用 早在 2003 年,TADA 等^[14]就对盐酸雷尼替丁的

不同晶型进行过表征。最初的研究从毒品粉末的定性检测开始(相关研究报道整理见表 1)^[8,15-18],逐步引入多元的运算模型和统计分析方法,例如 2005 年 NING 等^[16]报道的使用密度泛函理论计算 MA 特征吸收谱,并将理论计算值与实验值进行比对吻合,提示二者可相互印证,检测结果可靠。随着 THz 技术及其数据挖掘工作的不断进展,2013 年和挺等^[19]认为除了使用密度泛函理论外,还应当考虑实验中干涉及包装物对光谱的影响,结合人工神经网络、支持向量机等方法对毒品光谱进行定性定量识别。此外,因毒品的运输过程充斥着各种藏匿手段,单从理想状态下(粉末、片剂)实现查验显然是不够的。2013 年 PUC 等^[20]将酒石酸、柠檬酸等覆盖或浸泡在聚乙烯、

棉花、丝绸、黏胶、涤纶、信封上,利用 THz 技术能够完成识别和区分,该试验为隐匿藏毒的检测提供了新的研究思路和理论基础。

基于 THz 光谱技术对混合毒品进行定量检验时,主要采用朗伯-比耳定律和线性回归等方法^[21-22],但其使用前提是混合物中的各个组分已知,然而毒品查验的实际工作中,面对的往往是“未知”。虽然已有很多学者,例如 ZEITLER 等^[23]结合微变化算法对含有海洛因、MA 等 5 种成分的毒品混合物实现了定量检测,在实验室的研究工作中取得了长足进展,但具体到实际应用仍有一段距离。这同时也从侧面说明,加快建立有关毒品的 THz 图像数据库尤为重要。

表 1 THz 时域光谱技术在毒品定性的应用研究

年份	作者	检测物	THz 波范围	分析方法
2003	KODO 等 ^[10]	MA、MDA、苯丙胺、麻黄碱、甲基麻黄碱、对乙酰氨基酚、咖啡因	1.0~2.0 THz	—
2005	JINHAI 等 ^[17]	MA、MDA、MDMA	0.2~2.5 THz	—
2005	贾燕等 ^[18]	MA、MDA、MDMA	0.2~2.6 THz	—
2005	NING 等 ^[19]	MA	0.2~2.6 THz	密度泛函理论
2010	GUIFENG 等 ^[20]	吗啡、可卡因、可待因、哌替啶、罂粟碱等	0.3~2.0 THz	密度泛函理论
2011	TROFIMOV 等 ^[21]	MA、MDA、MDMA、氯胺酮	2D THz 信号	光谱动力学分析法

注:—表示无数据。

2.3 THz 时域光谱毒品数据库的建立 构建和完善毒品的 THz 光谱数据库,是实现利用 THz 谱图快速鉴别毒品的重要途径,也是 THz 光谱技术走向实际应用的必由之路。在数据库的建设工作中,他们通过比较同一个样品在不同 THz 时域光谱仪、以及傅里叶红外光谱仪上进行测量的结果,并和国际上已经发表的数据作比较,得到较为一致的结果,认定数据可靠。该数据库于 2013 年报道收录了包括甲基苯丙胺类、海洛因、吗啡、咖啡因等在内的 38 种毒品的 THz 光谱数据,包括吸收谱和折射率谱,是当时国际上报道毒品种类最多的数据库^[19]。

由此可见,利用 THz 成像技术可以通过安全无损的快速成像解决安检现场的毒品查验工作,结合 THz 时域光谱技术可以同时为毒品进行定性、定量检测。利用 THz 技术对未知混合物定量检测虽存在一定困难,但伴随毒品数据库的逐渐完善有望突破该技术瓶颈。

3 小结与展望

THz 波因其处在电磁波谱中较为特殊的区域,同时具有安全性、透视性、指纹谱性等特点,因而在毒品检验领域有着较为诱人的应用前景。除了上文中提到的可以利用 THz 成像技术完成安检现场的快速查验(毒品等危险品)外,又因 THz 波在空气中传播距离较远,所以使用 THz 成像技术的检测者和被检者可以在间隔较远的距离进行操作,其安全性优于传统的放射线检测。THz 光谱技术在定性、定量检测方面

更是显示出优于色谱等传统检测方法的特点:能够区分同种毒品的碱型和盐型,这是色谱法所不能比拟的,相关研究已有报道^[24-25]。如图 4 所示的可卡因游离碱和盐酸可卡因,两种分子结构极为类似,使用色谱法无法区分,但利用 THz 光谱技术则可以区分开来^[4]。但 THz 光谱技术在实际的毒品检验工作中也存在一定局限性,例如基于 THz 成像技术的仪器设备暂无法穿透金属材料,有关毒品的 THz 光谱数据库的构建仍处于初级阶段等。

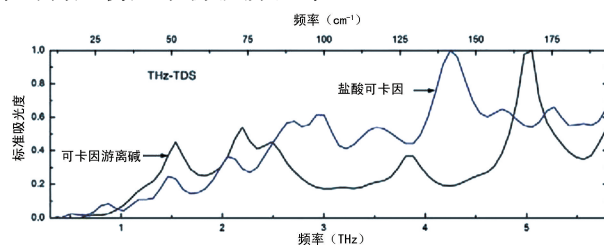


图 4 可卡因游离碱与盐酸可卡因的 THz 时域光谱比较

综上所述,近年来快速发展的 THz 光谱技术在实现毒品现场快速筛查,以及定性定量检测方面都有良好的应用前景。THz 光谱技术具有无损检测、原位检测等不可忽视的优势,目前可作为毒品缉查传统方法的延展补充,实现互补验证。可以预见,随着该领域研究的不断深化,THz 光谱技术能够完善优化当前毒品检验领域的不足,为缉查工作提供更科学全面的判别,做出更重大的贡献。

参考文献

[1] 杨亚飞. 人体藏毒安全检查相关问题探究[D]. 兰州: 甘肃

政法学院, 2017.

[2] 袁博, 苗翠英, 翟博. 国内外毒物、毒品检验现状及发展趋势[J]. 中国人民公安大学学报(自然科学版), 2004, 20(2): 48-51.

[3] 卢秋菊, 谷费菲, 胡凯. 胶体金法检测尿毒品假阳性结果分析[J]. 国际检验医学杂志, 2014, 35(1): 104-105.

[4] 乔晓利, 任姣姣, 张丹丹, 等. 太赫兹波谱多特征参数成像方法[J]. 长春理工大学学报(自然科学版), 2017, 40(3): 25-31.

[5] KOWALSKI M, KASTEK M. Comparative studies of passive imaging in terahertz and mid-wavelength infrared ranges for object detection[J]. IEEE Tran Infor Foren Sec, 2016, 11(9): 2028-2035.

[6] MOROZOV D, DOYLE SM, BANERJEE A, et al. Design and Characterisation of Titanium Nitride Subarrays of Kinetic Inductance Detectors for Passive Terahertz Imaging[J]. J Low Temp Phys, 2018, 193(3): 196-202.

[7] XIANG Y, DONGSHAN W, SHIHAN Y, et al. Rapid and label-free detection and assessment of bacteria by terahertz time-domain spectroscopy[J]. J Biophotonics, 2016, 9(10): 1050-1058.

[8] KODO K, YUICHI O, YUUKI W, et al. Non-destructive terahertz imaging of illicit drugs using spectral fingerprints[J]. Opt Express, 2003, 11(20): 2549-2554.

[9] KAWASE K. Terahertz Imaging For Drug Detection and Large-Scale Integrated Circuit Inspection[J]. Optics and Photonics News, 2004, 15(15): 34-39.

[10] HIROMICHI H, YOSHIKI S, AYA H, et al. Noninvasive Mail Inspection System with Terahertz Radiation[J]. Appl Spectrosc, 2009, 63(1): 81-86.

[11] APPLEBY R, WALLACE H B. Standoff detection of weapons and contraband in the 100GHz to 1 THz region[J]. IEEE Trans Ante Propogate, 2007, 55(11): 2944-2956.

[12] MEIHONG L, JINGLING S, NING L, et al. Detection and identification of illicit drugs using terahertz imaging[J]. Jour Appli Phys, 2006, 100(10): 103-104.

[13] ZHANG C, MU K, JIANG X, et al. Identification of explosives and drugs and inspection of material defects with THz radiation[J]. Proc Spie, 2007, 6840: 10.

[14] TADAY P F, BRADLEY I V, ARNONE D D, et al. Using terahertz pulse spectroscopy to study the crystalline structure of a drug: A case study of the polymorphs of ranitidine hydrochloride[J]. J Pharm Sci, 2003, 92(4): 831-838.

[15] JINHAI S, JINGLING S, LAISHUN L, et al. Experimental Investigation on Terahertz Spectra of Amphetamine Type Stimulants[J]. 中国物理快报(英文版), 2005, 22(12): 3176-3178.

[16] NING L, SHEN J, JINHAI S, et al. Study on the THz spectrum of methamphetamine[J]. Opt Express, 2005, 13(18): 6750-6755.

[17] GUIFENG L, SHIHUA M, JI T, et al. Differentiation of illicit drugs with THz time-domain spectroscopy[J]. Nuclear Sci Techn, 2010, 21: 209-213.

[18] TROFIMOV V A, VARENTSOVA S A, SHEN J, et al. 2D signature for detection and identification of drugs[J]. Act Pass Signat II, 2011, 804007: 1

[19] 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.

[20] PUC U, ABINA A, RUTAR M, et al. Terahertz spectroscopic identification of explosive and drug simulants concealed by various hiding techniques[J]. Appl Opt, 2015, 54(14): 4495-4502.

[21] 马帅. 基于深层信念网络的太赫兹光谱识别研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2015.

[22] 丁志龙. 太赫兹时域光谱用于混合物定性和定量分析[D]. 成都: 电子科技大学, 2015.

[23] ZEITLER J A. Pharmaceutical Terahertz Spectroscopy and Imaging[M]. 1: Analyt Techni Pharmaceu Sci, 2016: 171-222.

[24] DAVIES A G, BURNETT A D, FAN W H, et al. Terahertz spectroscopy of explosives and drugs[J]. Materialstoday, 2008, 11(3): 18-26.

[25] FAN W H, ZHAO W, CHENG G H, et al. Time-domain terahertz spectroscopy and applications on drugs and explosives[J]. Terahertz Photonics, 2007, 6480: 68400T-1.

(收稿日期: 2019-08-06 修回日期: 2019-12-28)

• 综 述 •

临床检验基于患者数据室内质量控制方法的研究与进展*

何书康^{1,2}, 王 薇¹, 杜雨轩¹ 综述, 王治国^{1,2△} 审校

(1. 北京医院/国家老年医学中心/国家卫生健康委员会临床检验中心/中国医学科学院老年医学研究院, 北京 100730; 2. 北京协和医学院研究生院, 北京 100730)

摘 要: 室内质量控制是实验室工作的重要组成部分, 传统的室内质量控制通过测定质控品来完成。另一种室内质量控制方法是利用实验室的患者数据, 来对实验室误差进行监测, 与利用质控品进行质控相比, 基

* 基金项目: 国家自然科学基金项目(81871737)。

△ 通信作者, E-mail: zgwang@nccl.org.cn.

本文引用格式: 何书康, 王薇, 杜雨轩, 等. 临床检验基于患者数据室内质量控制方法的研究与进展[J]. 国际检验医学杂志, 2020, 41(11):