

DOI: 10.13382/j.jemi.B2508764

葡萄糖酸钙的太赫兹光谱特性研究*

李鸿图^{1,2} 崔立棋^{1,2} 韩奇志^{1,2} 赵国忠^{1,2}

(1. 太赫兹光电子学教育部重点实验室 北京 100048; 2. 首都师范大学物理系 北京 100048)

摘要: 针对葡萄糖酸钙在临床检测中的关键作用,设计了一种基于太赫兹时域光谱(THz-TDS)的检测方法,该方法能够实现快速、无损且高精度的光谱分析。首先,采用压片法制备了质量百分比为2.5%~20%的葡萄糖酸钙片状样品,并配置了以水-甘油混合物为溶剂的5~20 mmol/L摩尔浓度溶液。利用自主搭建的THz-TDS透射系统,在室温和真空环境下对这些样品进行光谱检测。随后,通过傅里叶变换将时域信号转为频域谱,提取得到的吸收系数与折射率谱,并通过线性拟合建立浓度与光谱参数之间的定量关系。实验结果表明,片状样品在1.19、1.39、1.66、1.87和2.29 THz处展示出显著的特征吸收峰。数据分析显示,这些吸收峰的吸收系数与样品质量百分比呈明显的线性关系,其中1.66 THz处的线性拟合度高达0.991。而对于溶液样品,由于溶剂的强吸收特性,折射率谱分析显示在1.66 THz处,折射率与摩尔浓度之间也具有良好的线性关系,拟合度为0.987。结果表明,该方法不仅能够有效定量分析样品的吸收特性,还可以准确评估样品的色散(折射率)特性。结合微型THz-TDS设备和人工智能算法后,此技术在临床血钙监测和药物真伪鉴别等应用中展现出显著的科学价值和应用潜力。

关键词: 葡萄糖酸钙;太赫兹时域光谱;浓度检测;吸收系数;折射率

中图分类号: TN247;O433.1 **文献标识码:** A **国家标准学科分类代码:** 1403025

Terahertz spectroscopy characteristics of calcium gluconate

Li Hongtu^{1,2} Cui Liqi^{1,2} Han Qizhi^{1,2} Zhao Guozhong^{1,2}

(1. Key Laboratory of Terahertz Optoelectronics of the Ministry of Education, Beijing 100048, China;

2. Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100048, China)

Abstract: Given the critical role of calcium gluconate in clinical detection, we have designed a detection method based on terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS), which enables rapid, non-destructive, and high-precision spectral analysis. Initially, calcium gluconate film samples were prepared using a compression method with a mass percentage ranging from 2.5% to 20%. Additionally, solutions with molar concentrations of 5 to 20 mmol/L were prepared using a water-glycerol mixture as the solvent. These samples were analyzed using a self-constructed THz-TDS transmission system under room temperature and vacuum conditions. Subsequently, Fourier transform was applied to convert the time-domain signals into frequency-domain spectra, from which the absorption coefficient and refractive index spectra were extracted. A quantitative relationship between concentration and spectral parameters was established through linear fitting. The experimental results indicate that the film samples exhibit distinct absorption peaks at 1.19, 1.39, 1.66, 1.87, and 2.29 THz. Data analysis reveals that the absorption coefficients at these peaks demonstrate a clear linear relationship with the sample's mass percentage, particularly at 1.66 THz, where the linear fitting degree reaches 0.991. For solution samples, due to the strong absorption characteristics of the solvent, the refractive index spectrum analysis shows a good linear relationship between the refractive index and molar concentration at 1.66 THz, with a fitting degree of 0.987. These results suggest that this method not only allows for effective quantitative analysis of the absorption properties of samples but also provides accurate evaluation of the dispersion (refractive index) properties. When combined with miniaturized THz-TDS equipment and artificial intelligence algorithms, this technology

收稿日期: 2025-09-24 Received Date: 2025-09-24

* 基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB3200102)、国家自然科学基金(62071312)项目资助

demonstrates significant scientific research value and application potential in clinical blood calcium monitoring and drug authenticity identification.

Keywords: calcium gluconate; terahertz time-domain spectroscopy; concentration detection; absorption coefficient; refractive index

0 引言

太赫兹(terahertz, THz)波段位于微波与红外波段之间,其频率范围为0.1~10 THz,波长在0.03~3 mm之间^[1]。THz波兼具低能光子和宽谱覆盖的优势。进而表现出强穿透性、非电离性、指纹识别特性等多种特性。其优良的指纹特性可用于物质成分辨识^[2]和隐蔽物体的安全性检测^[3]。在非电离性无损检测的应用中,曹丙花等^[4]开展了一项THz无损检测实验,实现了对陶瓷层厚度和折射率的精确测量。此外,在无损检测领域,叶梓龙等^[5]开发了一种结合小波图像融合与Canny边缘检测的算法,实现了对直径分别为10 mm和5 mm的孔洞缺陷的准确检测,检测误差被控制在0.5 mm以内。徐文升等^[6]则提出了一种基于太赫兹成像技术的城市轨道交通受电弓接触特性检测方法,成功识别受电弓与接触点的检测区域,这是对THz波强穿透性这一优良特性的成功应用。太赫兹时域光谱技术(terahertz time-domain spectroscopy, THz-TDS)是基于上述THz波特性发展起来的一种先进光谱检测技术。该技术通过探测物质在THz波段的特征吸收和谐振响应,实现对样品的非破坏性分析。目前,国内外很多学者应用THz光谱技术在物质检测方面进行了大量研究,取得了不少研究成果。

黄瑞瑞等^[7]利用THz-TDS测量了4种乳糖在0.2~2.6 THz范围内的吸收谱,根据吸收峰的差异判断有无结晶水。刘晓庆等^[8]基于THz-TDS技术对青霉素钠标准品及多源阿莫西林胶囊制剂的光谱特性进行了系统性研究,为该类药物的成分鉴别与质量控制提供了重要依据。白军朋等^[9]利用THz-TDS技术实现了诺氟沙星的全浓度范围检测。胡军等^[10]实验验证了THz-TDS技术在奶粉违禁添加剂三聚氰胺检测中的适用性,并构建了基于广义回归神经网络(GRNN)的掺杂样品优化检测模型。朱莉等^[11]利用THz-TDS技术开展食品添加剂的检测研究,为食品中有害成分的THz光谱检测方法奠定了实验基础。刘晓松等^[12]利用THz-TDS技术,对比分析肠胃类药品的吸收峰位的移动、新增和消失等进行药品鉴别。Gorenflo等^[13]应用THz-TDS技术,在0.2~2 THz范围内测定了不同含水量的聚乙二醇油和水混合溶液的吸收系数和折射率,证明了油溶液的吸收系数和折射率都与油溶液中水的浓度线性相关。

葡萄糖酸钙是一种有机钙盐,通常以水合物的形式存在,最常见的是葡萄糖酸钙一水合物($C_{12}H_{22}CaO_{14} \cdot$

H_2O),摩尔质量为448.39。它是重要的钙补充剂和药物,在预防和治疗钙缺乏症(如骨质疏松、佝偻病)、减轻过敏反应(如荨麻疹、湿疹)、中毒急救和维持人体电解质平衡中具有重要作用。

当前临床实践中,葡萄糖酸钙的定量分析主要依赖于高效液相色谱法^[14]、离子色谱法^[15]及原子吸收分光光度法^[16]3种标准方法。然而上述方法存在操作流程繁琐、分析周期长、仪器成本高的缺点和不足。基于THz-TDS技术的葡萄糖酸钙检测研究尚处于探索阶段,目前国内公开文献中未见THz光谱指纹数据库及定量分析报告。

由于许多生物大分子的振动、转动能级均落在THz波段^[17],近年来,THz-TDS技术在药物分析领域展现出独特的优势,特别是在药物成分检测和质量控制方面具有重要应用潜力。为探索THz-TDS技术在钙制剂检测中的适用性,本文搭建了一套透射式THz-TDS系统(光谱范围0.1~2.5 THz,分辨率14.6 GHz),系统研究葡萄糖酸钙的THz光谱特性,进而开发出快速精确的检测方法。研究结果预期可在药物真伪鉴别、制剂含量检测评估等多个实际应用场景中发挥作用,同时也为临床血钙监测和代谢性骨病诊断等医学领域提供新的技术参考。

1 实验样品及检测系统

1.1 实验样品及其制备

本文采用的高纯度葡萄糖酸钙标准品(Calcium Gluconate,纯度 $\geq 99\%$,CAS号:66905-23-5)购置于阿拉丁化学试剂有限公司。实验过程中,首先使用精密电子分析天平(称量精度0.01 mg)准确称量不同质量的葡萄糖酸钙粉末,并与高密度聚乙烯粉末(纯度 $> 99\%$)混合,制备成总质量为120 mg不同质量百分比的混合物,保证混合均匀。随后,使用压片机在6.5 t的压力条件下,制备得到直径为13.00 mm、厚度为 1.20 ± 0.05 mm的片状样品,并将其密封保存。所配制的葡萄糖酸钙片状样品质量百分比和称量出的葡萄糖酸钙粉末质量对应关系,如表1所示。

为了分析葡萄糖酸钙溶液的THz光谱特性,实验也配制了溶液样品。采用Shu等^[18]的研究方法,选择体积比为1:4的水和甘油混合液作为溶剂。这是因为,溶剂中水对THz波的强吸收作用会严重影响溶质的光谱特性,进而影响传感效果。原则上可以采用极薄的水溶液进行测量,但这样的样品厚度难以确定,且样品制备需要

用到微流控系统。甘油的极性相对较弱,对 THz 波的吸收较弱,加入甘油稀释水的比例,可减少整体溶剂对 THz 波的吸收损耗,同时保证溶液中葡萄糖酸钙分子的间距,分子间相互作用相当于相应浓度水溶液中分子的相互作用。考虑到溶质均匀分布,避免出现溶质难溶或过饱和的问题,甘油的比比例又不能过高。按照 Shu 等^[18]的研究结果,1:4 的水和甘油比例的选择是减少水对 THz 波的吸收并保证溶质溶解性之间的最优选择,能够确保实验的有效性和准确性。

表 1 不同质量百分比的片状样品所含葡萄糖酸钙的质量

Table 1 Mass of calcium gluconate in tablet samples with various mass percentages

| No. | Mass Percentage/% | Weighed Mass/mg | Thickness/mm |
|-----|-------------------|-----------------|--------------|
| 1 | 2.5 | 3.00 | 1.18 |
| 2 | 5.0 | 6.00 | 1.17 |
| 3 | 7.5 | 9.00 | 1.18 |
| 4 | 10.0 | 12.00 | 1.17 |
| 5 | 12.5 | 15.00 | 1.19 |
| 6 | 15.0 | 18.00 | 1.17 |
| 7 | 17.5 | 21.00 | 1.17 |
| 8 | 20.0 | 24.00 | 1.19 |

首先,利用精密电子分析天平,准确称取一定质量的葡萄糖酸钙粉末溶于 400 μL 的蒸馏水,用试管密封保存并静置一段时间。待粉末完全溶解后,继续向 400 μL 水溶液试管中加入 1 600 μL 的甘油。最后得到 2 mL 不同摩尔浓度的葡萄糖酸钙待测溶液,并将其密封保存。实验所配制的葡萄糖酸钙溶液摩尔浓度和所称量的葡萄糖酸钙粉末质量对应关系,如表 2 所示。

表 2 不同摩尔浓度溶液样品所含葡萄糖酸钙的质量

Table 2 Mass of calcium gluconate in solution samples with different molar concentrations

| No. | Molar Concentration/mmol | Weighed Mass/mg |
|-----|--------------------------|-----------------|
| 1 | 0 | 0 |
| 2 | 5.0 | 4.48 |
| 3 | 10.0 | 8.97 |
| 4 | 20.0 | 17.94 |

1.2 THz-TDS 系统

THz-TDS 系统所使用的激光器是由美国相干公司生产的 Chameleon Vision-S 钛宝石飞秒激光器,其中心波长为 800 nm,脉宽 100 fs,重复频率 82 MHz,平均输出功率 3.4 W@800 nm。实验室自行搭建的 THz-TDS 系统,如图 1 所示。采用半导体 InAs 作为发射极,利用飞秒激光激发的半导体表面辐射产生 THz 波,采用电光晶体 ZnTe 取样差分探测 THz 波。图中 M1~M18 为反射镜,L1 和 L2 为聚焦透镜,Delay line 是计算机控制的电动平移台延时线。HWP 和 QWP 分别是半波片与四分之一波片,

Chopper 是斩波器,PBS 是偏振分束镜,BS 是沃拉斯顿分束镜,Detector 是差分探测器,PM1~PM4 是离轴抛物物面镜。

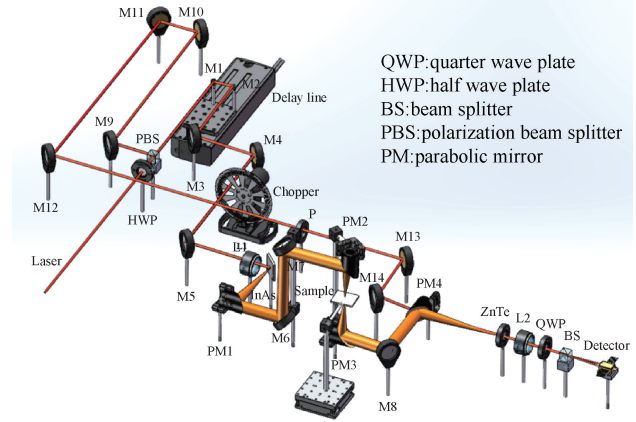


图 1 THz-TDS 系统光路

Fig. 1 Schematic of the THz-TDS system optical path

1.3 测量过程及数据采集

在采用 THz-TDS 系统测量片状样品的实验中,首先在 THz 光路的样品架上不放置片状样品进行测量,可得到 THz 光在空气中传播的光谱,保存测量数据作为参考信号。接着,在样品架上放置样品,测量透过样品后的 THz 时域光谱信号,保存实验数据作为样品信号。有了这两个时域光谱信号数据,通过傅里叶变换,提取透过样品的 THz 频域光谱信号,由此可以获得频域振幅比即透射率和相位差。

在采用 THz-TDS 系统测量溶液的实验中,使用如图 2 所示的液体样品池,其中 TPX 是日本三井化学株式会社生产的四甲基戊烯聚合物,在 THz 波段具有良好的透射特性,所以作为液体样品池的窗口材料,有益于研究液体样品在 THz 波段的透射特性。两片 TPX 中间放置厚度为 50 μm 的金属垫片,确保溶液厚度固定为 50 μm 。中间圆环是塑料密封片,起到结构连接的作用。将样品池组装后,放置在 THz-TDS 系统的样品架上进行测试,保存原始时域光谱数据作为参考信号。然后,沿半圆形凹槽注入待测溶液,放置于样品架上相同的位置,连续进行多次测试,得到溶液样品的 THz 时域光谱信号。

2 实验分析及讨论

2.1 数据处理方法

在获取参考时域光谱信号和样品时域光谱信号之后,需要对数据进行进一步处理才能得到样品的特征信息。样品光谱特性参数的提取采用 Duvillaret 等^[19]提出的方法。对时域信号做傅里叶变换可以得到对应的频域

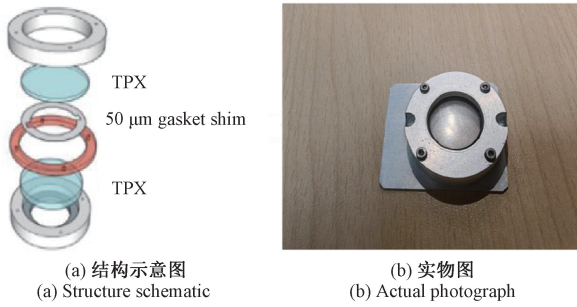


图2 液体样品池
Fig. 2 Liquid sample cell

信号,傅里叶变换为:

$$E(\omega) = A(\omega) \exp[-i\varphi(\omega)] = \int E(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (1)$$

式中: $E(\omega)$ 为频域内的电场; $E(t)$ 为时域内的电场; $A(\omega)$ 为频域内电场的振幅; $\varphi(\omega)$ 为频域内电场的相位; t 为时间; ω 为频率。

由式(1)以及测得的参考时域光谱信号 $E_r(t)$ 和样品时域光谱信号 $E_s(t)$ 可以得到参考频域光谱信号 $E_r(\omega)$ 和样品频域光谱信号 $E_s(\omega)$ 为:

$$E_r(\omega) = A_r(\omega) \exp[-i\varphi_r(\omega)] = \int E_r(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (2)$$

$$E_s(\omega) = A_s(\omega) \exp[-i\varphi_s(\omega)] = \int E_s(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (3)$$

式中: $A_r(\omega)$ 为参考频域光谱信号的振幅; $A_s(\omega)$ 为样品频域光谱信号的振幅; $\varphi_r(\omega)$ 为参考频域光谱信号的相位; $\varphi_s(\omega)$ 为样品频域光谱信号的相位。

根据式(2)和(3)可以计算光谱特性参数^[20]。

$$n(\omega) = 1 + \frac{c}{\omega d} [\varphi_s(\omega) - \varphi_r(\omega)] \quad (4)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2}{d} \left[\ln \left(\frac{4n(\omega)}{(n(\omega) + 1)^2} \right) + \ln \left(\frac{|E_r(\omega)|}{|E_s(\omega)|} \right) \right] \quad (5)$$

式中: $n(\omega)$ 为样品折射率; c 为真空光速; d 为样品厚度; $\alpha(\omega)$ 为吸收系数; $\ln \left(\frac{4n(\omega)}{(n(\omega) + 1)^2} \right)$ 修正了样品表面反射引起的损失。

为了验证实验系统稳定性及测试可靠性,对所得实验结果进行了误差分析,获得测量数据的平均值、标准差、离散系数,公式为:

$$\bar{\alpha}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \alpha_i(\omega) \quad (6)$$

$$\bar{n}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N n_i(\omega) \quad (7)$$

$$\delta_\alpha = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\alpha_i - \bar{\alpha})^2}{N-1}} \quad (8)$$

$$\delta_n = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (n_i - \bar{n})^2}{N-1}} \quad (9)$$

$$CV_\alpha = \frac{\delta_\alpha}{\bar{\alpha}} \quad (10)$$

$$CV_n = \frac{\delta_n}{\bar{n}} \quad (11)$$

式中: $\bar{\alpha}(\omega)$ 为吸收系数的平均值; $\alpha_i(\omega)$ 为测量吸收系数; $\bar{n}(\omega)$ 为折射率的平均值; $n_i(\omega)$ 为测量折射率; δ_α 为吸收系数的样本标准差; δ_n 为折射率的样本标准差; CV_α 为吸收系数的离散系数; CV_n 为折射率的离散系数。

2.2 结果与讨论

1) 葡萄糖酸钙片状样品的 THz 光谱特性

利用 THz-TDS 系统,对我们所制备的葡萄糖酸钙片状样品和溶液进行测量。在相同的实验条件下(室温 23 °C,湿度<3RH%),对 8 组不同质量百分比的葡萄糖酸钙片状样品进行了测量,每组样品测量了 10 次,提取每组样品的 10 次平均测量结果,分别给出参考和样品信号的时域谱和频域谱,如图 3(a)和(b)所示。由图 3(a)可知,样品信号相对于参考信号,时域谱脉冲有时间延迟,这是由样品的色散及自身的厚度引起的。另一方面,THz 脉冲峰值出现了一定程度的降低,这是由样品对 THz 波的吸收引起的。样品质量百分比越大,峰值减小越多,图 3(a)中的插图明显地说明了这种 THz 脉冲峰值随样品质量百分比的增大而减小的规律。由图 3(b)可知,经过傅里叶变换,样品透射特性的频域谱更加明确了不同频率下各种质量百分比的葡萄糖酸钙片状样品透射振幅随样品质量百分比增加而下降,该结果刚好印证了比尔-朗伯定律中吸光度和样品浓度的关系。

经计算得到的这些样品的吸收光谱参数如图 3(c)所示,可以清楚地看到,纯聚乙烯样品对 THz 波的吸收系数很小,因此图中出现的吸收峰,完全是葡萄糖酸钙对 THz 波的特征吸收引起的,葡萄糖酸钙在 1.19、1.39、1.66、1.87、2.29 THz 处存在明显的吸收峰。随着葡萄糖酸钙质量百分比的增加,吸收峰处的吸收系数也呈现规律性上升的特点。图 3(d)采用类似王莹莹^[21]的线性拟和方法。分别提取不同质量百分比的葡萄糖酸钙样品在上述 5 个特征吸收峰处的吸收系数,并将吸收系数与质量百分比的关系进行线性拟合,对应的线性拟合关系分别为:

$$\alpha_1 = 0.399 \times \rho + 1.577 \quad (12)$$

$$\alpha_2 = 0.571 \times \rho + 1.787 \quad (13)$$

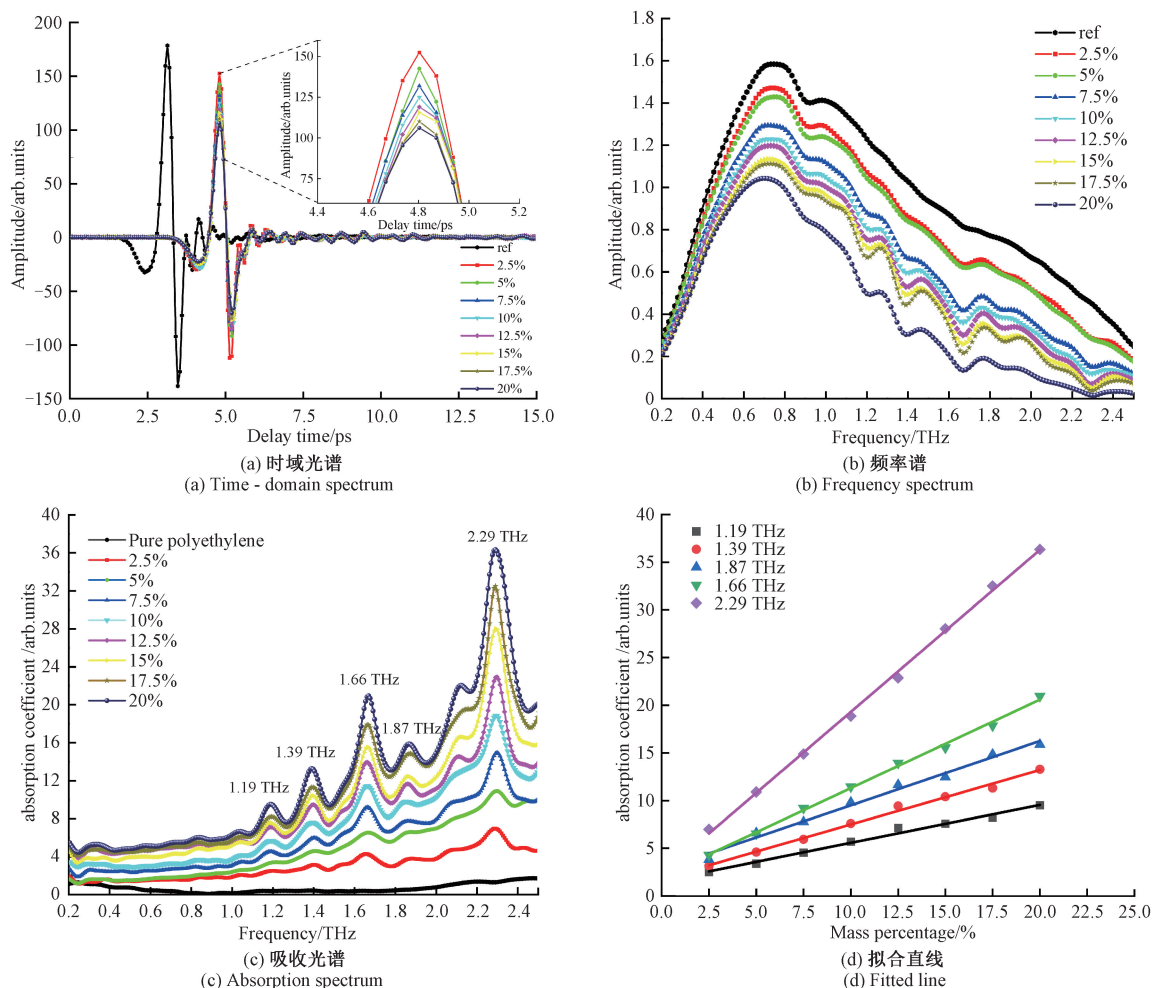


图 3 葡萄糖酸钙片状样品测量结果

Fig. 3 Measurement results of calcium gluconate tablet samples

$$\alpha_3 = 0.675 \times \rho + 2.760 \quad (14)$$

$$\alpha_4 = 0.925 \times \rho + 2.054 \quad (15)$$

$$\alpha_5 = 1.700 \times \rho + 2.299 \quad (16)$$

式中： ρ 为片状样品的质量百分比； $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5$ 分别为片状样品在 1.19、1.39、1.87、1.66、2.29 THz 处的吸收系数。

为了确保实验结果的可靠性与准确性，本研究针对测量误差展开了系统性分析。以质量百分比为 20% 的葡萄糖酸钙片状样品作为典型研究对象，对其吸收光谱数据进行深度处理，获取该质量百分比下的吸收系数平均值、标准差、离散系数，如图 4 所示。

误差分析表明，系统测量稳定性对测量结果具有显著影响。在 1.19、1.39、1.66、1.87、2.29 THz 频率处，样本标准差均小于 0.2，同时离散系数控制在 3% 以内，这充分说明本实验测量系统在该频段内具有良好的测量精度与稳定性。

根据实验结果可知，葡萄糖酸钙的质量百分比与

THz 指纹吸收谱峰位的幅值呈显著的线性关系。在 1.19 THz 处，二者关系为 $\alpha_1 = 0.399 \times \rho + 1.577$ ，决定系数 $R^2 = 0.986$ 。在 1.39 THz 处，二者关系为 $\alpha_2 = 0.571 \times \rho + 1.787$ ，决定系数 $R^2 = 0.993$ 。在 1.66 THz 处，二者关系为 $\alpha_4 = 0.925 \times \rho + 2.054$ ，决定系数 $R^2 = 0.997$ 。在 1.87 THz 处，二者关系为 $\alpha_3 = 0.675 \times \rho + 2.760$ ，决定系数 $R^2 = 0.987$ 。在 2.29 THz 处，二者关系为 $\alpha_5 = 1.700 \times \rho + 2.299$ ，决定系数 $R^2 = 0.998$ 。由此可见，实验结果可靠，误差范围较小，系统稳定性高。基于此，本文提出了一种基于 THz 光谱的葡萄糖酸钙含量定量检测方法，具体操作流程如下：首先采用 THz-TDS 系统测定待测样品在上述 5 个频率处的吸收系数；随后将获得的吸收系数代入对应的拟合线性方程，通过数值计算可实现样品中葡萄糖酸钙质量百分比的测定。该方法具有检测速度快、精度高且非破坏性等优势，在物质成分分析及检测领域具有潜在的应用价值。

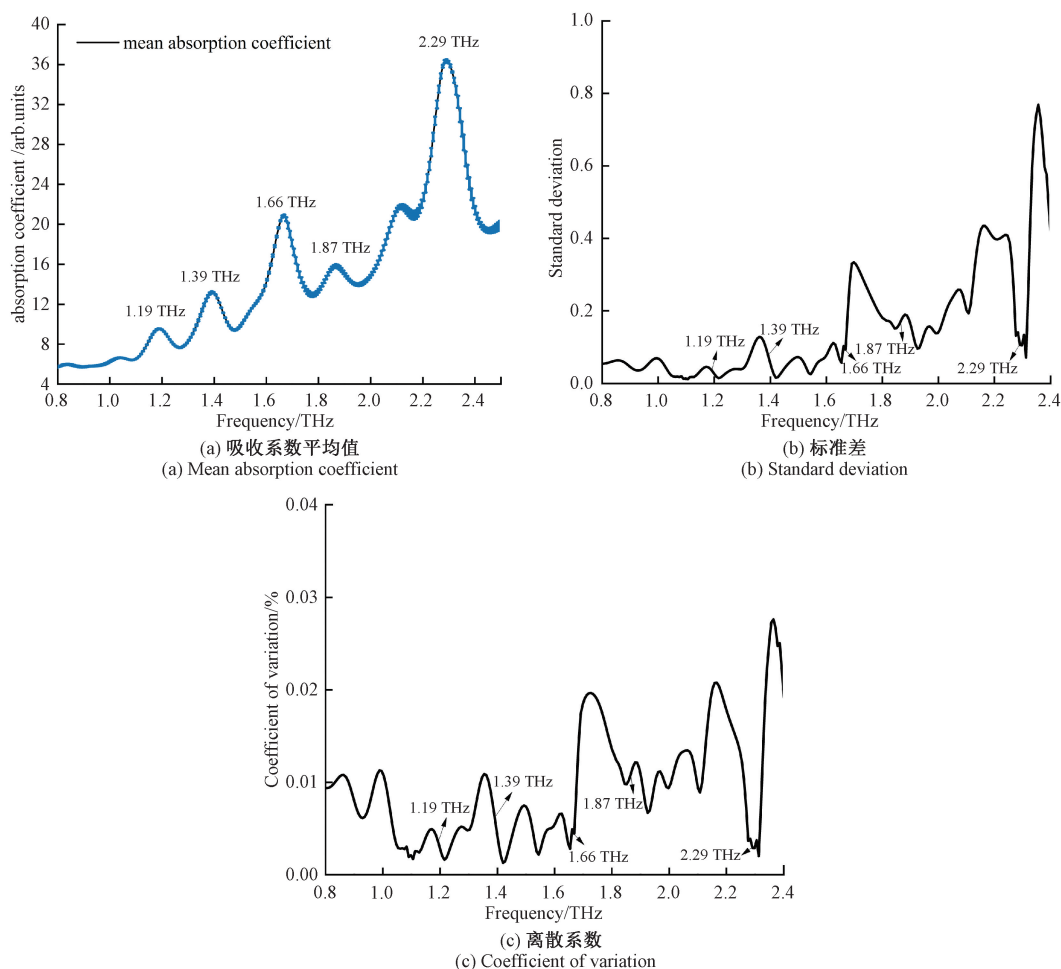


图 4 质量百分比 20% 葡萄糖酸钙片状样品测量误差分析

Fig. 4 Measurement error analysis of calcium gluconate tablet samples with a mass percentage of 20%

2) THz 光谱理论解释

本文使用 Gaussian 软件 6-311G(d,p) 基组 B3lyp 泛函加 D3 色散作用校正的计算方法对一水合葡萄糖酸钙进行计算模拟,得到的分子结构模型如图 5(a) 所示,其中灰色、白色、红色、绿色原子分别代表 C、H、O、Ca 原子或离子。在 THz 频谱范围内的特征吸收峰理论谱线如图 5(b) 所示。

在 1.14 THz 处,葡萄糖酸根中的羟基氢原子沿着 O-H 键方向的振动与 C-O 键显著的弯曲变形共同构成了此频段的振动特征。在 1.32 THz 处光谱吸收峰源自于物质羟基 O-H 键中氢原子的伸缩振动,同时也涉及葡萄糖酸根中 C-O 键的面内和面外弯曲振动、钙离子与氧原子的配位振动。在 1.68 THz 处观测到周期性伸缩的羟基振动和 C-O 键的显著弯曲振动、钙离子与周围氧原子的配位变化以及葡萄糖酸侧链的协同运动特征。在 1.85 THz 处结构表现出 O-H 键氢原子的伸缩运动、C-O 键的弯曲和轻微伸缩振动以及钙离子和氧原子之间的配位振动。在 2.28 THz 的吸收峰源自羟基氢原子的 O-H

键伸缩、C-O 键的显著弯曲振动,并伴随钙离子与氧原子的配位振动。

其中,一水合葡萄糖酸钙在 2.28 THz 处的吸收峰与实验测得的 2.29 THz 有很好的对应,在 1.14、1.32、1.68、1.85 THz 处的吸收峰与实验结果中的 1.19、1.39、1.66、1.87 THz 略有差异,这可能是由于模拟方法引入的误差,但是也存在对应的关系。

3) 葡萄糖酸钙溶液样品的 THz 光谱特性

利用 THz-TDS 系统,在室温 23 ℃,湿度 <7RH% 的条件下,对 4 组摩尔浓度分别为 0.5、10、20 mmol/L 的葡萄糖酸钙水和甘油混合溶液样品进行了测试。对每组溶液样品测量了 10 次,提取每组样品的 10 次平均测量结果,分别给出参考和样品信号的时域谱和频域谱,结果如图 6(a) 和 (b) 所示。由图 6(a) 可知,与片状样品测量结果类似,样品信号相对于参考信号,时域谱脉冲有时间延迟,THz 脉冲峰值出现了一定程度的降低。然而,随着葡萄糖酸钙溶液摩尔浓度的增加,THz 脉冲峰值增大。出现这一现象的原因是葡萄糖酸钙粉末溶解后,离子和水

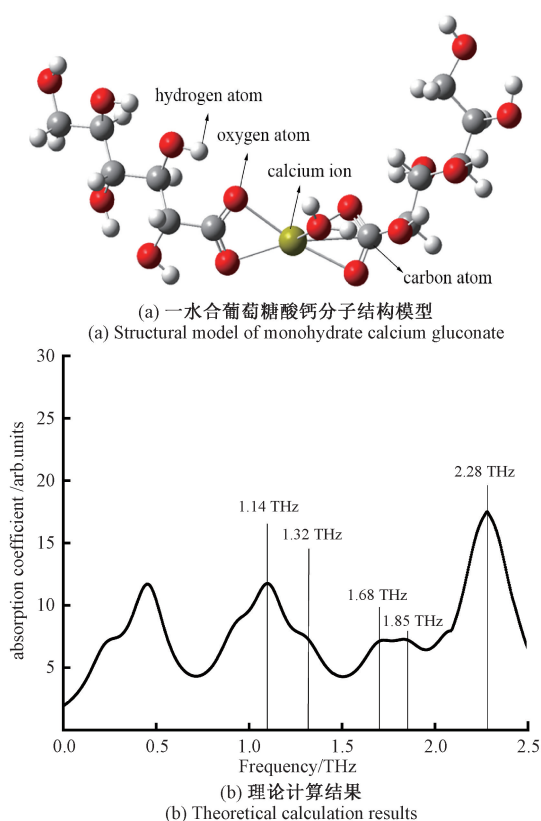
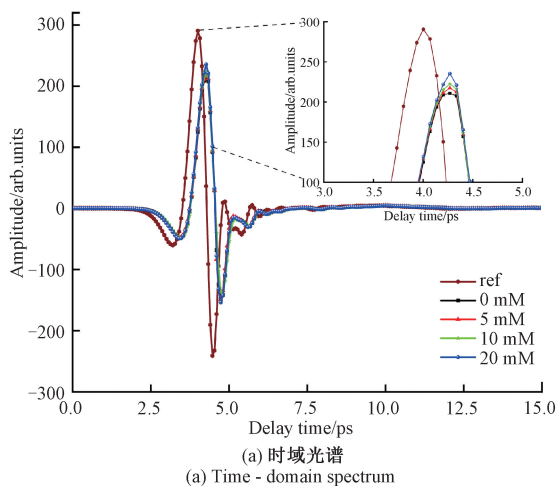


图 5 一水合葡萄糖酸钙结构模型及分子计算结果
Fig. 5 Structural model and molecular calculation results of monohydrate calcium gluconate

分子通过静电作用形成水合离子(局域化水合层),水溶性金属离子通过影响水合氢键的作用间接影响水分子的振动和转动光谱^[22],从而减弱了水对 THz 波的吸收,影响 THz 脉冲峰值变化。图 6(a) 中的插图明显地说明了这种 THz 脉冲峰值随溶液摩尔浓度的增大而增大的规律。由图 6(b) 可知,经过傅里叶变换,样品透射特性的频域谱更加明确了不同频率下各组不同摩尔浓度的葡萄糖酸钙溶液样品透射振幅呈现出随样品摩尔浓度增加而



上升的特点。

在基于 THz 波技术的液体样品定量检测研究中,液态水的强吸收特性构成了显著挑战。这是由于水的复杂氢键网络使得其具有较宽的 THz 吸收峰^[23],导致溶液样品的吸收光谱中,溶质吸收峰减弱,从而降低了基于吸收光谱分析法定量测定溶液摩尔浓度的准确性。值得注意的是,在 THz 频段内,溶液折射率与溶质摩尔浓度之间存在明显的线性相关性。这一现象的本质可归因于溶质分子对溶剂介电响应特性的调制作用。基于上述物理机制,对葡萄糖酸钙溶液样品的折射率进行了测量,如图 6(c) 所示,随着葡萄糖酸钙溶液样品摩尔浓度的增加,其折射率呈现规律性上升的趋势。在 1.66 THz 特征频率下,对这 4 组不同摩尔浓度的葡萄糖酸钙溶液样品进行线性拟合,获得摩尔浓度-折射率线性关系表达式为:

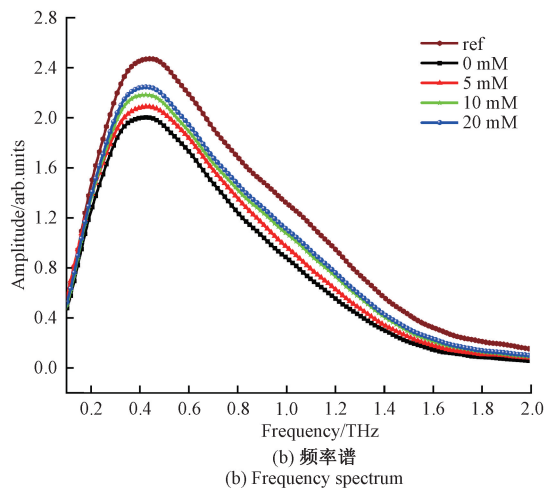
$$n = 0.010 \times c + 1.918 \quad (17)$$

式中: n 为溶液折射率; c 为溶液摩尔浓度。拟合结果如图 6(d) 所示。

类似地,为确保葡萄糖酸钙溶液样品测量结果的可靠性,本研究对其测量误差进行了系统分析。以摩尔浓度为 20 mmol/L 的葡萄糖酸钙溶液为研究对象,系统整理了其折射率谱数据。基于式 (7)、(9) 和 (11),计算获得了该浓度下折射率的平均值、标准差及离散系数,相关结果如图 7 所示。

误差分析结果表明,在 1.66 THz 频率处,折射率的标准差低于 0.01,离散系数小于 1%。这些数据充分表明,本实验测量系统在 THz 频段内对葡萄糖酸钙溶液折射率的测量具备良好的精度和稳定性。

根据实验结果可知,葡萄糖酸钙溶液的摩尔浓度 c 与 THz 折射率 n 之间存在显著的线性相关性。在 1.66 THz 处,二者关系可表述为线性方程 $n = 0.010 \times c + 1.918$,决定系数 $R^2 = 0.997$ 。实验结果可靠,系统稳定性高。因此对于待测葡萄糖酸钙溶液样品,通过测量其在



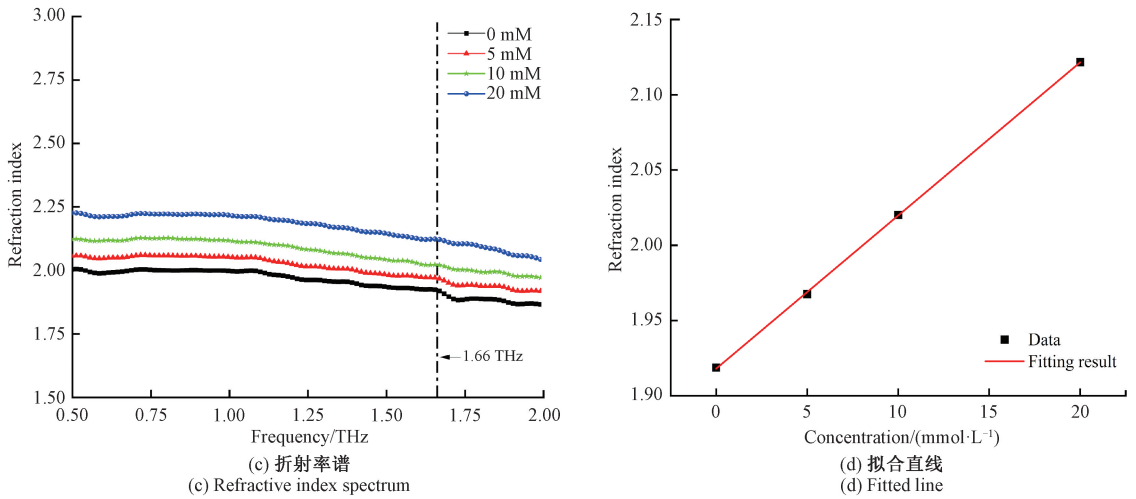


图 6 葡萄糖酸钙溶液测量结果

Fig. 6 Measurement results of calcium gluconate solution

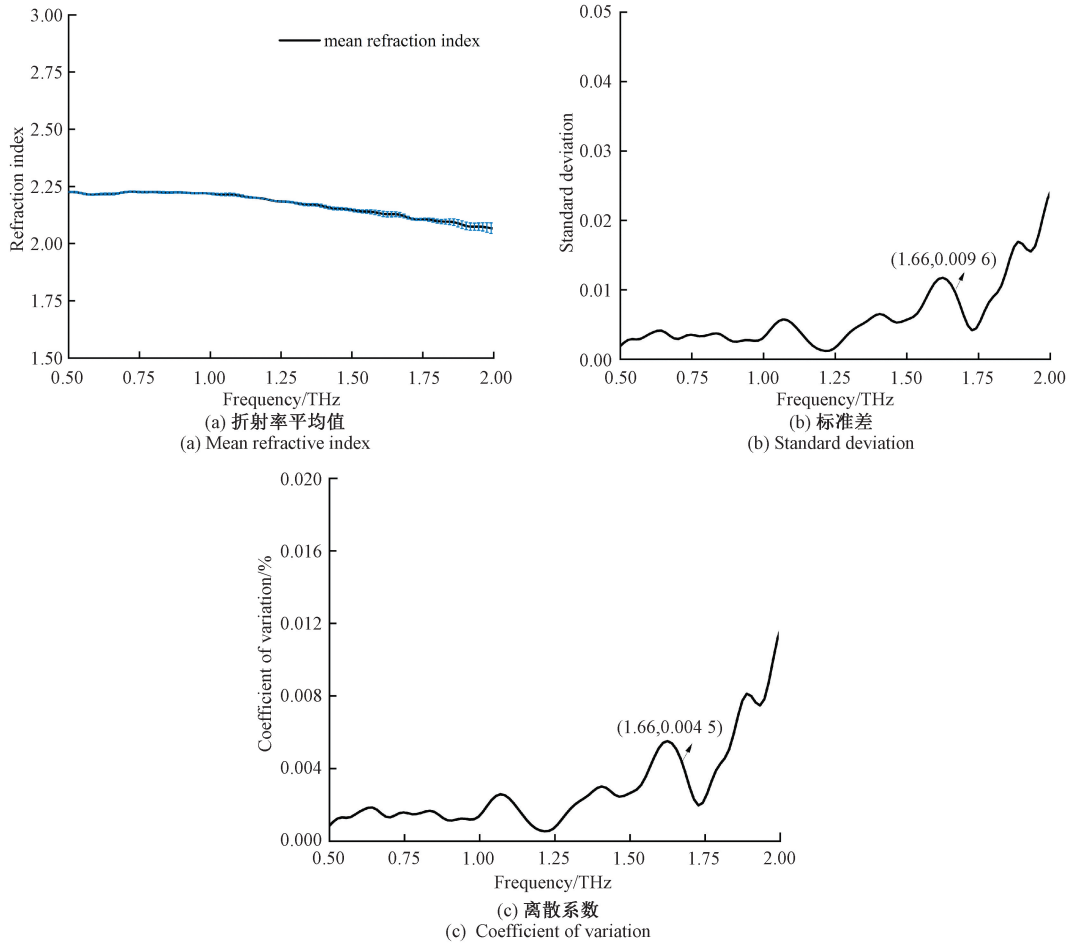


图 7 摩尔浓度 20 mmol/L 葡萄糖酸钙溶液样品测量误差分析

Fig. 7 Measurement error analysis of 20 mmol/L molar concentration calcium gluconate solution sample

THz 频段的折射率,即可根据上述方程反演计算其摩尔浓度。

3 结 论

THz-TDS 技术可用于实现葡萄糖酸钙的快速、高精度无损定量分析,相较于传统分析方法展现出显著优势。研究表明,在 THz 频段内,葡萄糖酸钙片状样品在 1.19、1.39、1.66、1.87、2.29 THz 处呈现较强的吸收峰。该吸收峰处的吸收系数与样品质量百分比之间存在显著的线性相关性,据此可建立基于吸收系数的质量百分比定量测量模型,另外,对葡萄糖酸钙的 THz 振动与转动分子模型、THz 吸收光谱的理论峰值进行了分析和计算,结果很好地解释了实验中出现的现象。同时,对于葡萄糖酸钙溶液样品,其 THz 折射率与摩尔浓度之间也表现出显著的线性相关性,可据此构建基于折射率的摩尔浓度定量测量模型。随着 THz-TDS 技术的持续发展,该方法在临床医学、制药工业及食品安全监管等领域展现出广泛的应用潜力,有望为钙相关疾病的诊断评估以及药物质量控制提供更为高效的解决方案。未来该技术与微型化 THz-TDS 设备及人工智能算法深度融合,在临床血钙实时监测、药物真伪鉴别及食品中钙质安全检测等方向,具有重要的科学研究价值和广阔的应用前景。

参考文献

- [1] ZHAO G Z. Terahertz time-domain spectroscopy and its applications [J]. *Journal of Electronic Science and Technology*, 2014, 12(2): 146-149.
- [2] LEITENSTORFER A, MOSKALENKO A S, KAMPFRATH T, et al. The 2023 terahertz science and technology roadmap[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2023, 56(22): 223001.
- [3] 周子悦, 年夫顺, 孙超. 基于调频连续波的太赫兹透视测距技术[J]. *电子测量与仪器学报*, 2023, 37(11): 143-151.
ZHOU Z Y, NIAN F SH, SUN CH. Terahertz perspective ranging technology based on frequency-modulated continuous wave [J]. *Journal of Electronic Measurement and Instrumentation*, 2023, 37(11): 143-151.
- [4] 曹丙花, 孙凤山, 范孟豹, 等. 基于异常主导损失的残差跨域网络热障涂层太赫兹测厚方法[J]. *仪器仪表学报*, 2024, 45(11): 287-299.
CAO B H, SUN F SH, FAN M B, et al. Terahertz thickness measurement method for thermal barrier coatings based on residual domain network with anomaly leading loss [J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2024, 45(11): 287-299.
- [5] 叶梓龙, 王赛男, 刘武刚, 等. 防热瓦复合材料结构损伤缺陷的太赫兹无损检测方法研究[J]. *电子测量技术*, 2025, 48(19): 153-160.
YE Z L, WANG S N, LIU W G, et al. Study on terahertz nondestructive testing method for structural damage defects in heat shield tile composite materials [J]. *Electronic Measurement Technology*, 2025, 48(19): 153-160.
- [6] 徐文升. 基于太赫兹成像技术的城市轨道交通受电弓接触特性测量分析[J]. *国外电子测量技术*, 2025, 44(8): 283-287.
XU W SH. Measurement and analysis of pantograph contact characteristics in urban rail transit based on terahertz imaging technology [J]. *Foreign Electronic Measurement Technology*, 2025, 44(8): 283-287.
- [7] 黄瑞瑞, 赵国忠, 刘影, 等. 4 种乳糖的太赫兹光谱和红外光谱特性研究[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(s2): 230001.
HUANG R R, ZHAO G ZH, LIU Y, et al. Study of terahertz and infrared spectral characteristics of four types of lactose [J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(s2): 230001.
- [8] 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): 198-204.
LIU X Q, YAO J L, HUANG F, et al. Research on the detection of penicillin drugs based on terahertz time-domain spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(6): 198-204.
- [9] 白军朋, 李斌, 张淑娟, 等. 基于太赫兹时域光谱技术的诺氟沙星浓度检测研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(9): 2710-2716.
BAI J P, LI B, ZHANG SH J, et al. Study on the concentration detection of norfloxacin based on terahertz time-domain spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(9): 2710-2716.
- [10] 胡军, 徐振, 李茂鹏, 等. 基于神经网络算法与太赫兹光谱检测技术的奶粉三聚氰胺含量测定[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(22): 370-377.
HU J, XU ZH, LI M P, et al. Determination of melamine content in milk powder using neural network algorithm and terahertz spectral detection technology[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(22): 370-377.
- [11] 朱莉, 张光新, 曹丙花, 等. 苏丹红 I 号的太赫兹光谱研究[J]. *传感技术学报*, 2008, (1): 83-87.
ZHU L, ZHANG G X, CAO B H, et al. Study on the terahertz spectrum of Sudan I [J]. *Journal of Sensor Technology*, 2008, (1): 83-87.
- [12] 刘晓松, 赵国忠, 屈媛. 四种肠胃药品的太赫兹光谱实验分析[J]. *激光与光电子学进展*, 2023, 60(23): 296-301.
LIU X S, ZHAO G ZH, QU Y. Experimental analysis of

- terahertz spectrum for four types of gastrointestinal medicines [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2023, 60(23): 296-301.
- [13] GORENFLO S, TAUER U, HINKOV I, et al. Dielectric properties of oil-water complexes using terahertz transmission spectroscopy[J]. *Chemical Physics Letters*, 2006, 421(4-6): 494-498.
- [14] 李昭, 郑金凤, 石笑弋, 等. HPLC法测定复方赖氨酸颗粒中盐酸赖氨酸和葡萄糖酸钙的含量[J]. *工业微生物*, 2023, 53(5): 113-115.
LI ZH, ZHENG J F, SHI X Y, et al. Determination of lysine hydrochloride and calcium gluconate content in compound lysine granules by HPLC [J]. *Industrial Microbiology*, 2023, 53(5): 113-115.
- [15] 李婕, 韩春霞, 黄海伟, 等. 离子色谱法测定葡萄糖酸钙注射液中葡萄糖酸根的含量[J]. *中国新药杂志*, 2020, 29(23): 2744-2747.
LI J, HAN CH X, HUANG H W, et al. Determination of gluconic acid ion content in calcium gluconate injection by ion chromatography [J]. *Chinese Journal of New Drugs*, 2020, 29(23): 2744-2747.
- [16] 高毓涛, 于文萃, 李娜. 原子吸收分光光度法测定复方二氯醋酸二异丙胺片中葡萄糖酸钙的含量[J]. *食品与药品*, 2018, 20(6): 438-440.
GAO Y T, YU W C, LI N. Determination of calcium gluconate content in compound dichloroacetic acid diisopropylamine tablets by atomic absorption spectrophotometry[J]. *Food and Drug*, 2018, 20(6): 438-440.
- [17] 刘智星, 舒敬懿, 赵国忠. 葡萄糖与果糖太赫兹吸收谱仿真计算[J]. *太赫兹科学与电子信息学报*, 2023, 21(9): 1073-1079.
LIU ZH X, SHU J Y, ZHAO G ZH. Simulation calculation of terahertz absorption spectra of glucose and fructose [J]. *Journal of Terahertz Science and Electronic Information Technology*, 2023, 21(9): 1073-1079.
- [18] SHU J, ZHOU X, HAO J, et al. Terahertz sensing of L-Valine and L-Phenylalanine solutions [J]. *Sensors*, 2024, 24(12): 3798.
- [19] 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.
- [20] ALFIHED S, HOLZMAN F J, FOULDS G I. Developments in the integration and application of terahertz spectroscopy with microfluidics[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2020, 165: 112393.
- [21] 王莹莹, 汪丽平, 李恬, 等. 同型半胱氨酸的太赫兹特征吸收光谱分析[J]. *光学学报*, 2019, 39(10): 350-354.
WANG Y Y, WANG L P, LI T, et al. Analysis of characteristic terahertz absorption spectra of homocysteine [J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(10): 350-354.
- [22] 何明霞, 孙珑玲, 陈达, 等. 无机盐混合溶液的太赫兹光谱定量分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2019, 39(12): 3731-3736.
HE M X, SUN L L, CHEN D, et al. Quantitative analysis of terahertz spectra for mixed inorganic salt solutions [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, 39(12): 3731-3736.
- [23] 段铜川, 闫韶健, 赵妍, 等. 水的氢键网络动力学与其太赫兹频谱的关系[J]. *物理学报*, 2021, 70(24): 333-342.
DUAN T CH, YAN SH J, ZHAO Y, et al. Relationship between hydrogen-bond network dynamics of water and its terahertz spectrum [J]. *Acta Physica Sinica*, 2021, 70(24): 333-342.

作者简介



李鸿图, 2024 年于燕山大学获得学士学位, 现为首都师范大学硕士研究生, 主要研究方向为太赫兹光谱和生物物质传感检测技术。
E-mail: 19932717085@163.com

Li Hongtu received his B. Sc. degree from Yanshan University in 2024. Now he is a M.Sc. candidate at Capital Normal University. His main research interests include terahertz spectroscopy and biochemical material sensing detection technology.



赵国忠(通信作者), 1989 年于内蒙古大学获得硕士学位, 1996 年于中国科学院物理研究所获得博士学位, 2001-2003 年于荷兰艾因霍芬理工大学电子工程学院读博士后, 2003 年至今任首都师范大学物理系教授, 研究方向为太赫兹光谱与成像、光电信息功能材料与器件。主要从事太赫兹光谱、太赫兹成像和太赫兹功能材料与器件研究工作。

E-mail: guozhong-zhao@126.com

Zhao Guozhong (Corresponding author) received his M.Sc. degree from Inner Mongolia University in 1989, Ph. D. degree from the Institute of Physics of the Chinese Academy of Sciences in 1996, conducted postdoctoral research in the School of Electronic Engineering of Eindhoven University of Technology in the Netherlands from 2001 to 2003. He is a professor in the Department of Physics of Capital Normal University from 2003 to now. His main research interests include terahertz spectroscopy and imaging, optoelectronic information functional materials and devices. Mainly engaged in terahertz spectroscopy, terahertz imaging, and research on terahertz functional materials and devices.