

“西光所建所六十周年暨《光子学报》创刊五十周年”专辑

引用格式: DOU Xincun, WANG Guangfa, DAI Zhuohua. Recent Progress in Colorimetric/fluorescent Sensing toward Improvised Explosives (Invited)[J]. Acta Photonica Sinica, 2022, 51(8):0851507

窦新存,王广发,代卓华.非制式爆炸物比色/荧光传感研究进展(特邀)[J].光子学报,2022,51(8):0851507

非制式爆炸物比色/荧光传感研究进展(特邀)

窦新存^{1,2},王广发¹,代卓华^{1,2}

(1 中国科学院新疆理化技术研究所 新疆爆炸物安全科学自治区重点实验室,乌鲁木齐 830000)

(2 中国科学院大学 材料与光电研究中心,北京 100049)

摘 要:非制式爆炸物因原料易得、破坏性大等特点,已成为暴恐分子施爆的首选方式。目前,国内外针对光学传感 2,4,6-三硝基甲苯、2,4-二硝基甲苯等制式爆炸物的研究已经相对成熟,而对于非制式爆炸物,因其具有与制式爆炸物完全不同的本征特性,如多为不挥发离子晶体、分子构型差异巨大等,难以通过光学传感制式爆炸物的原理对其分析与识别,成为国际反恐的棘手难题。因此,针对非制式爆炸物的特性,设计特异性光学传感材料、提出光学信号增强策略、建立现场识别超痕量非制式爆炸物的有效方案,是实现追踪非制式爆炸物源头、截断非制式爆炸物转移路径与炸后残留定性分析的迫切需求。本文从光学传感的本质出发,系统总结了传感材料的设计方法和比色/荧光传感非制式爆炸物模式的发展趋势,旨在为光学传感非制式爆炸物领域提供思路和借鉴。

关键词:爆炸物;单颗粒;比色;荧光;光学传感

中图分类号:O657.3

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20225108.0851507

0 引言

爆炸物由于具有体积小、破坏力大等特点而成为人民生命和财产安全的最大威胁^[1-4]。爆炸物主要分为两大类:1)制式爆炸物,以 2,4,6-三硝基甲苯(2,4,6-trinitrotoluene, TNT)、2,4-二硝基甲苯(2,4-dinitrotoluene, DNT)、环三亚甲基三硝胺(Hexogen, RDX)等硝基爆炸物为主,主要用作军事国防,且世界各国对其管控都极为严格^[5-9];2)非制式爆炸物,一般由硝酸盐、铵盐、次氯酸盐、氯酸盐、高氯酸盐、尿素等氧化剂与硫、石油、碳粉等易燃物混合而成,原料易于购买、制备方法简单,已成为恐怖分子制造爆炸案的首选^[10-14]。据文献报道,70%以上的国际恐怖袭击事件涉及非制式爆炸物^[15]。因此,发展快速、灵敏、便携的非制式爆炸物分析、探测技术,能有效遏制爆炸袭击事件的发生,对维护世界人民的生命和财产安全具有重要的现实意义和战略意义。

由于光学信号能够直接反映物质的晶相结构、分子构型等本征结构信息,光学传感已经发展成为分析检测领域的重要方法^[16-18]。由于传感材料与爆炸物的亲和作用能够影响其吸收或发射光子能力,宏观表现为自然光下的颜色变化或特定激发光下的荧光信号变化,具有特异性强、结果可视等优点而受到现场快速识别爆炸物领域的青睐^[19-22]。目前,基于制式爆炸物的强吸电子能力,已经开发出较为成熟的光学传感方法。然而,由于非制式爆炸物具有与制式爆炸物完全不同的物化特性,如离子性、难挥发性等,使得光学传感非制式爆炸物面临更大的挑战^[11, 23]。针对非制式爆炸物特有的本征结构与物化特性,研究者已经从设计识别位点、制备传感材料到构建识别模式发展了系列提高传感材料特异性和灵敏度的策略^[24-27]。现在,光学传感非制式爆炸物亟需突破以下四个瓶颈问题:1)如何提高传感材料对非制式爆炸物亲和作用的特异性;2)如何增强对非制式爆炸物的光学传感信号;3)如何提高响应信号抗干扰性;4)如何提高传感材料的现场检测适用性。目前,可视化光学传感非制式爆炸物的方法还缺乏系统深入的总结和讨论,因此,基于光学传

基金项目:中国博士后科学基金(No. 2021M693378),天池博士人才项目

第一作者(通讯作者):窦新存(1981—),男,研究员,博士,主要研究方向为爆炸物传感材料调控与传感器构建。Email: xcdou@ms.xjbt.ac.cn

收稿日期:2022-06-01;录用日期:2022-06-24

<http://www.photon.ac.cn>

感非制式爆炸物的材料设计,系统阐述传感材料的构建方法及其传感模式将会促进光学传感和非制式爆炸物检测领域的发展。

1 非制式爆炸物比色/荧光传感机理及材料设计方法

本文以传感材料设计为着眼点,系统阐述传感模式从比色、荧光到双模传感方法的设计,以及目标物质从溶液、痕量残留物到单颗粒对传感材料与器件构建方法推动方面的最新进展(图1)。因此,在详细讨论光学传感非制式爆炸物机理及材料设计方法的同时,主要聚焦于直接决定能否实现光学传感非制式爆炸物及其传感性能如何的三个核心因素:1)传感材料与非制式爆炸物的亲和作用;2)传感材料与非制式爆炸物发生亲和作用后,传感材料的分子结构、电子排布等必须发生一定变化,从而引起吸收的光子能量或激发光作用下的激发态电子跃迁方式的改变,实现对非制式爆炸物的比色或荧光传感;3)材料对非制式爆炸物传感所呈现出的光物理信号模式。

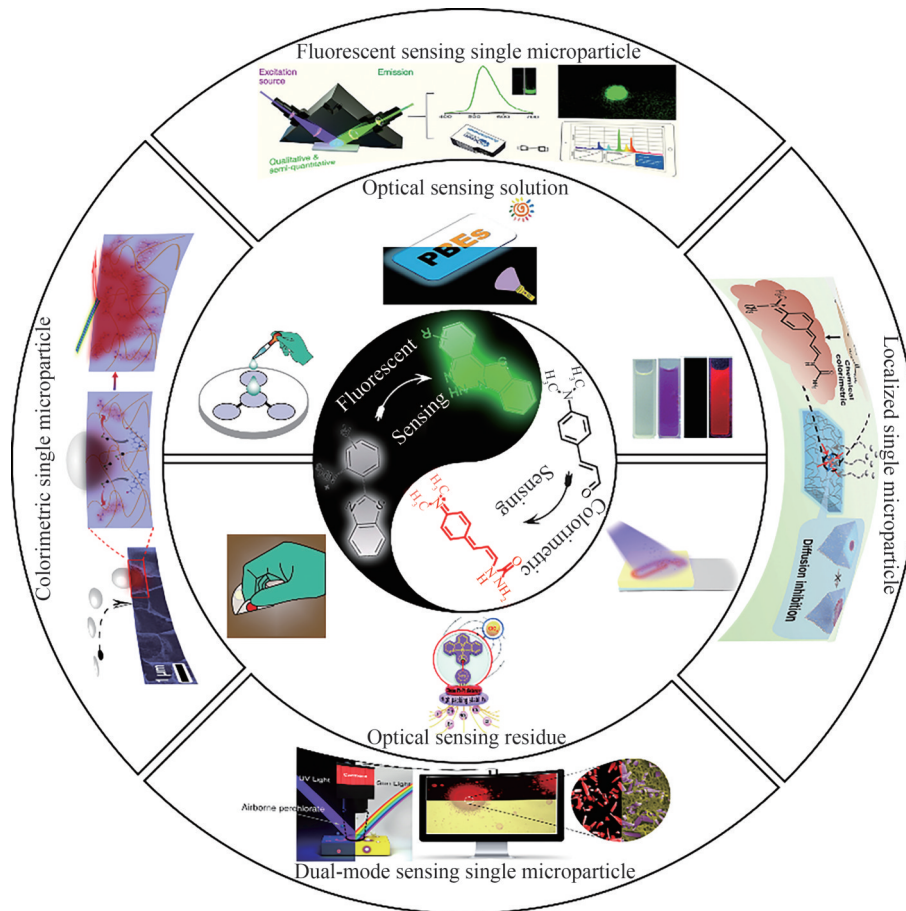


图1 非制式爆炸物光学传感的发展:从比色、荧光到双模传感以及从溶液、痕量残留物到单颗粒识别

Fig. 1 The development of optical sensing methods for improvised explosive; From colorimetry, fluorescence to dual mode; From solution, trace residue to single microparticle

1.1 比色/荧光传感材料与典型非制式爆炸物亲和和作用机制

光学传感非制式爆炸物的核心是具有特定亲和能力的传感材料。因此,基于非制式爆炸物特有的物化性质,设计制备出能够与非制式爆炸物发生物理或化学相互作用的材料至关重要。DOU Xincun等对于典型非制式爆炸物硝酸盐、硫、铵盐、尿素、氯酸盐和亚硝酸盐,开展了系列传感材料设计方面研究工作。对于最常见的硝酸盐,可以利用其在酸性条件下的强氧化性氧化间苯二胺为亚胺,被活化的间苯二胺对位可以与二苯胺生成蓝色醌式产物^[28]。对于黑火药的重要原料硫,其可以与水合肼形成多硫化物 H_2S_2 ,而N,N-二甲基甲酰胺的羰基氧可以与 H_2S_2 中的氢原子发生氢键作用而螯合成绿色产物^[29]。对于硝铵的重要原料铵盐,可以利用铵盐络合配位碘汞酸钾形成黄褐色碘汞酸铵沉淀的特性实现铵盐的特异性亲和^[30]。对于硝基

脲的重要原料尿素^[31],可以利用尿素含有的两个游离氨基为活泼胺亲核进攻4-二甲基氨基肉桂醛上的醛基形成红色产物而实现光学传感尿素。对于非制式爆炸物氯酸盐则可以利用其在强酸环境下与Cl⁻生成Cl₂,而生成的Cl₂可以进一步与邻联甲苯胺二盐酸盐反应生成黄色产物实现对氯酸盐的光学传感识别^[28]。对于被美国联邦调查局明令禁止的次氯酸盐,如图2(a)所示,可以利用其在碱性条件下的极强氧化性,将氯化铵氧化为亚胺进而与水杨酸盐生成蓝色的醌亚胺式化合物实现对次氯酸盐的光学传感识别^[28]。如图2(b)所示,对于亚硝酸盐,其在酸性条件下可以与邻位嫁接苯并噻唑的苯胺(Ortho-benzothiazole, ortho-BT)荧光分子上的氨基反应形成重氮盐,之后,ortho-BT的高活性位(=N-)与重氮基发生分子内偶联反应,形成杂环产物而产生明显的荧光信号实现荧光传感识别^[32]。对于具有更强爆炸威力的高氯酸盐,可以利用其最外层自由电子与Cu²⁺发生配位反应生成紫色沉淀,实现对其光学传感识别^[32]。近年来,研究者尝试了利用高氯酸根与三联吡啶铂(II)配合物[Pt(tpy)Br]⁺阳离子之间的静电诱导聚集行为实现了对其光学传感识别。如图2(c)所示,在这个过程中,首先是高氯酸根与[Pt(tpy)Br]⁺阳离子之间的静电相互作用使分散的[Pt(tpy)Br]⁺互相靠近发生聚集,然后相邻的[Pt(tpy)Br]⁺之间产生了Pt-Pt和π-π相互作用导致橙红色磷光产生^[33]。

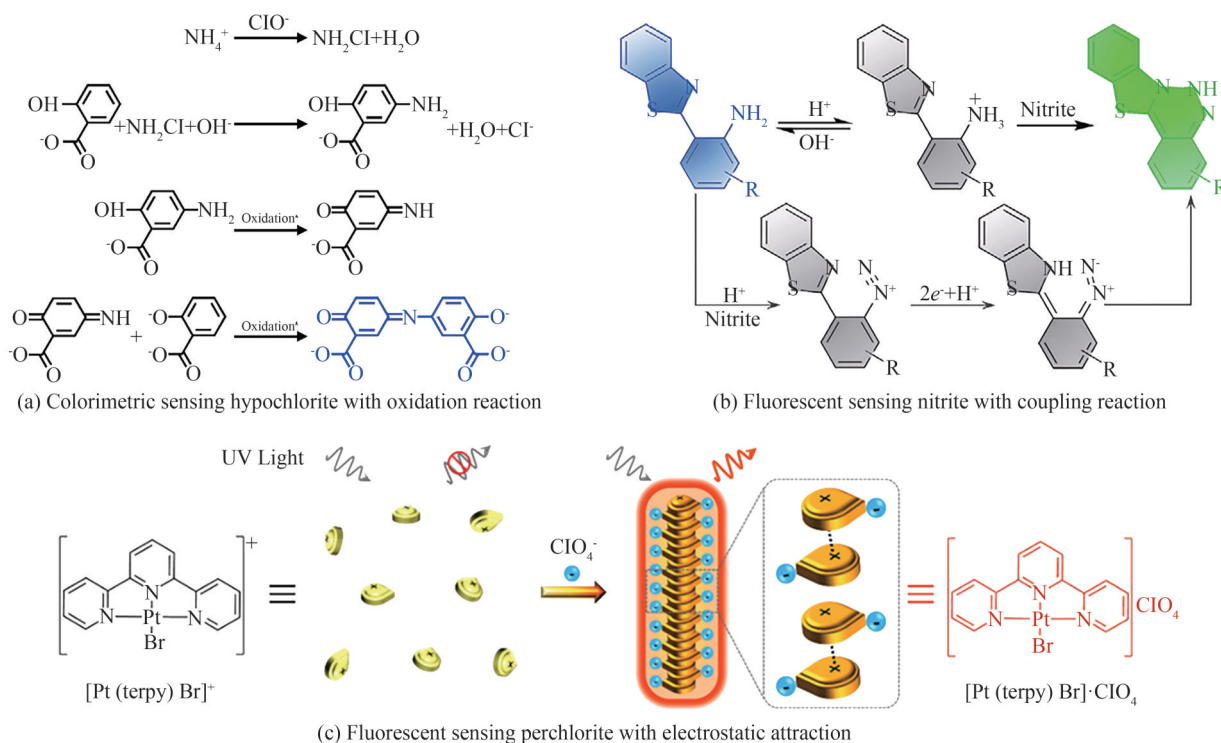


图2 用于光学传感非制式爆炸物的不同亲和作用机制^[28, 32, 33]
 Fig. 2 Optical sensing improvised explosives with diverse affinities^[28, 32, 33]

针对不同非制式爆炸物的本征特性,研究者开发了具有不同亲和作用的识别位点,促进了光学传感非制式爆炸物的发展。随着人们对非制式爆炸物电子构型、晶体结构认知的逐步加深,通过设计特异亲和识别位点光学传感非制式爆炸物定会涌现出更多的方法。

1.2 比色/荧光传感材料对典型非制式爆炸物的响应信号调制

基于非制式爆炸物与特定识别位点的亲和作用,设计制备亲和作用后光学信号产生明显变化的传感材料是实现光学传感非制式爆炸物的关键。因此,研究者充分利用可以与非制式爆炸物亲和作用的位点,发展出了多种光学传感非制式爆炸物的策略,如利用非制式爆炸物对传感材料分子振动、转动,甚至激发态电子跃迁产生的影响,使其对可见光区域的吸收光谱或发射光谱造成明显改变,从而引起宏观颜色的变化;也可以利用非制式爆炸物的亲和作用,构建可以与其形成醌式结构产物、络合沉淀物、螯合产物等明显改变吸收或发射波长的传感材料。

荧光团对光学传感非制式爆炸物的信号变化起着决定性作用,可以利用荧光团与识别位点的结合方式

调控材料传感非制式爆炸物的性能。因此,基于苯胺与亚硝酸盐的亲合作用,我团队以氨基为识别基团,调控苯并噻唑荧光团在苯胺上的邻位(ortho-BT)、间位(meso-BT)和对位(para-BT)结合位点^[32]。如图3(a)所示,由自然键轨道法研究其静电势面,所有探针氨基的静电势面均为正电势,电势最大值在N-H键附近(红色区域),并且苯并噻唑荧光团结合在苯胺氨基的邻位时,苯胺氨基的静电势能面降低,而噻唑环上=N-的静电势能面同时增加,充分说明了荧光团对传感材料电子构型具有明显影响。荧光团结合在苯胺对位、间位和邻位的探针发射峰位(中心为463 nm,蓝色发光)没有明显差异。在酸性条件下,探针发生荧光猝灭。用于传感亚硝酸盐时,para-BT和meso-BT分子仍处于无荧光状态,只有ortho-BT探针分子发生荧光点亮,在530 nm处出现绿色荧光发射。图3(b)的密度泛函理论计算表明,相比于传感材料,传感产物6H-苯并[e]苯并[4,5]噻唑并[3,2-c][1,2,3]三嗪-3-羧酸(PT)的电子云更集中分布在新形成的苯并噻唑三嗪杂环上,进一步证实了反应产物PT的绿色荧光发射归因于形成了苯并噻唑三嗪结构^[32]。即荧光团的位置直接影响传感产物结构进而影响激发态分子内质子转移的荧光过程,从而可以实现对响应信号的调制。最终,实现了对于亚硝酸盐检测限低至40 nmol/L的超高灵敏检测。此外,我团队针对高氯酸盐^[34],如图3(c)所示,以三联吡啶铂(II)辅助配体为切入点,利用辅助配体L与中心金属铂原子d轨道的相互作用,即L的 π 型轨道与分裂的 d_{xy} 和 d_{xz} 轨道相互作用影响相邻分子的 d_{xz} 轨道重叠,从而影响激发电子由单重态 S_1 到三重态 T_1 的系间窜越,产生磷光。高氯酸根诱导聚集的三联吡啶铂(II)自组装产物具有能量最低且最稳定的金属-金属配体电荷转移吸收/发射光谱,尤其是以溴为辅助配体时,自组装产物的金属-金属配体电荷转移发生强度最高,实现了针对高氯酸盐的检测限低至13.7 nmol/L的超灵敏光学传感。

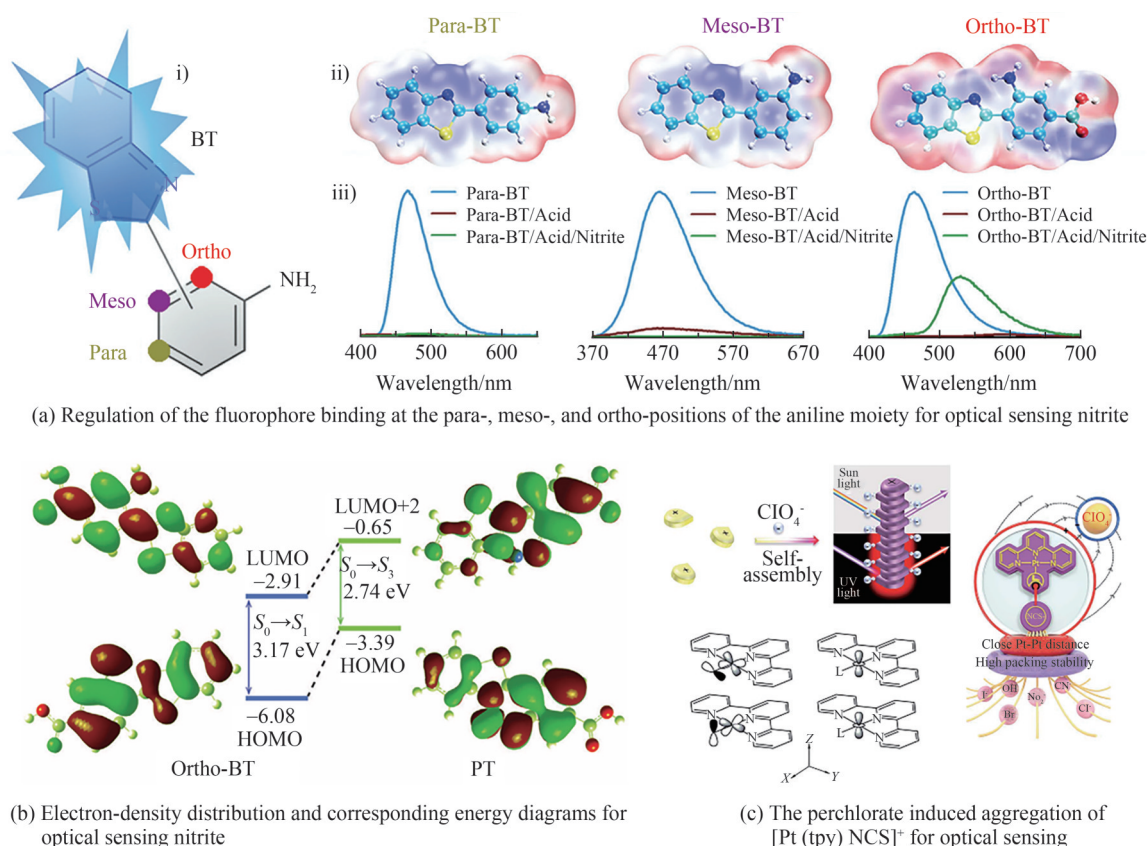


图3 光学传感非制式爆炸物亚硝酸盐和高氯酸盐的不同机理示意图^[32, 34]

Fig. 3 Schematic illustration of different mechanisms for optical sensing improvised explosives of nitrite and perchlorate^[32, 34]

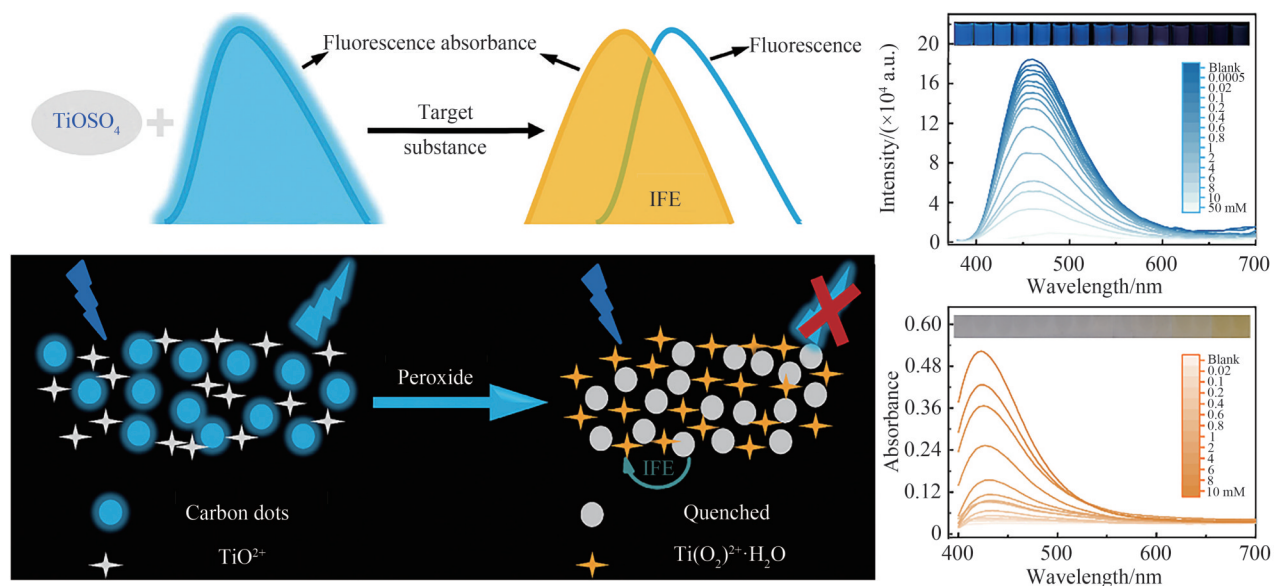
通过调控比色/荧光传感材料的荧光团位置和连接体结构均能实现对典型非制式爆炸物响应信号的调制,目前尚缺乏调制比色/荧光响应信号的科学模型,只能根据不同传感材料的具体比色/荧光响应机理提出相应的调制策略。如苯并噻唑荧光团在苯胺上的位置能够显著影响传感材料的激发态分子内质子转移

过程而实现响应信号调制;三联吡啶铂盐的辅助配体能够直接影响金属-配体电荷转移过程,从而可以利用辅助配体对响应信号进行调制。相信随着研究者对比色/荧光传感非制式爆炸物响应机制和信号调制研究方法逐渐广泛和深入,未来必定能够构建出调制比色/荧光传感非制式爆炸物响应信号的科学范式,从而极大推动光学传感领域的发展。

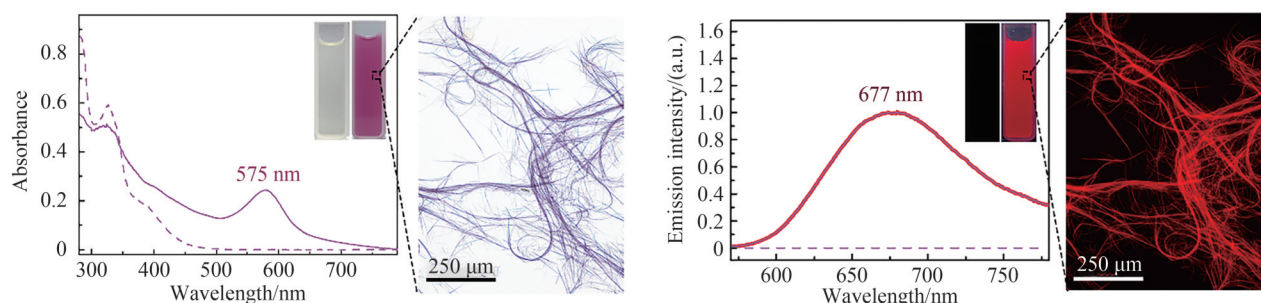
1.3 比色/荧光双模传感材料设计与调控

比色或荧光的光学传感模式极大地促进了非制式爆炸物的识别水平,却难以实现非制式爆炸物的精准识别。一方面,环境中存在大量能够吸收各个可见光波长的有色物质,从而干扰比色识别非制式爆炸物的信号;另一方面,环境中的荧光或自发光物质能够对荧光传感造成巨大干扰,甚至分子碰撞、物理遮挡均会影响荧光传感信号。近年来,研究者发展出了比色/荧光双模传感模式,即利用荧光信号排除环境中有色物质的干扰,利用比色信号排除环境中荧光物质的干扰。同时,结合比色识别和荧光识别在特异性和灵敏度方面的优势,开发比色/荧光双模传感体系成为光学传感非制式爆炸物的发展方向。然而,同时实现比色/荧光双模传感非制式爆炸物对材料的设计提出了更高的要求。

基于比色识别非制式爆炸物的特定吸收变化,可以引入具有特定发射波长的荧光材料,利用吸收光谱与发射光谱的相互作用关系,实现比色/荧光双模传感非制式爆炸物。我团队基于 $Ti(SO_4)_2$ 或 $TiOSO_4$ 与 H_2O_2 反应后颜色由无色变为黄色的特性,利用内滤效应实现了 H_2O_2 的比色/荧光双模检测。如图4(a)所示,可以引入发射光谱与吸收光谱大范围重叠的碳点构筑内滤效应体系,该体系无色且发蓝色荧光,当检测 H_2O_2 时,其比色产物的吸收光谱与碳点的荧光发射光谱重叠,产生内滤效应,最终实现荧光猝灭和比色双模



(a) Schematic illustration of the inner filter effect (IFE) based colorimetric-fluorescent dual-mode sensing system design



(b) Electronic absorbance and emission spectra of the $[Pt(tpy)NCS] NO_3$ aqueous solution before and after optical sensing perchlorate (inset: photographs under sunlight) and the optical microscopy image of the formed 1D aggregates in bright-field

图4 比色/荧光双模光学传感非制式爆炸物机理及检测效果^[34, 35]

Fig. 4 Mechanisms and performances of optical sensing improvised explosives with colorimetric/fluorescent dual mode^[34, 35]

传感 H_2O_2 [35]。同时,可以通过改变钛盐的配位环境使其吸收光谱与碳点的发射光谱在反应前重叠产生内滤效应导致荧光猝灭,与 H_2O_2 反应后吸收光谱移动使得光谱重叠程度减小,内滤效应逐渐减弱直至消失,通过此种调控方式,最终实现荧光点亮和比色的双模检测 H_2O_2 。可以构筑 TiOSO_4 /碳点和四氯化钛与 2-((5-溴吡啶)偶氮)-5-(N-丙基-磺酰氨基)苯酚二钠(PAPS)的混合溶液 Ti-PAPS/碳点两种内滤效应体系,其中 Ti-PAPS 反应前呈浅黄色,对应吸收峰的波长约为 447 nm,与 H_2O_2 通过络合反应后,比色产物的吸收光谱峰变化较大,红移约 100 nm。因此,该体系反应前由于 Ti-PAPS 的吸收光谱与碳点荧光发射光谱大范围重叠,产生内滤效应荧光猝灭;检测 H_2O_2 时,比色产物吸收光谱红移,内滤效应逐渐减弱,实现了从 12 种结构类似物中区分检测 H_2O_2 。

最近,我团队设计了利用非制式爆炸物高氯酸盐对三联吡啶铂(II)配合物分子轨道和聚集态的影响实现比色/荧光双模传感 [34]。如图 4(b)所示,其在自然光线下呈透明的淡黄色,在 365 nm 紫外灯光下不发光。 $[\text{Pt}(\text{tpy})\text{NCS}]^+$ 阳离子单体通过阴离子诱导聚集实现了对高氯酸盐的比色-磷光双模响应过程。高氯酸盐的加入,能使原本淡黄色的溶液立即变为紫红色,并发出红色的磷光。从紫外-可见吸收光谱可以看出,反应前的 $[\text{Pt}(\text{tpy})\text{NCS}]^+$ 水溶液体系在 335 nm 处有一个高能量的配体内电子跃迁吸收峰,在 400 nm 处出现了一个较低能量的金属-配体电荷转移跃迁吸收峰;当加入高氯酸盐后,335 nm 处的吸收峰强度降低,同时在 575 nm 处出现一个能量更低的吸收峰,可归属为金属-配体电荷转移态。在光学传感高氯酸盐前,最大紫外-可见吸收峰发生了 175 nm 的红移,表明其颜色变化对比度较大,有利于肉眼可视化识别能力。从发射光谱可以看出, $[\text{Pt}(\text{tpy})\text{NCS}]^+$ 水溶液体系与高氯酸盐反应后,在 677 nm 处出现新的发射峰,该发射峰可归属为金属-配体电荷转移。实现了从 14 种性质类似的阴离子中特异性传感检测高氯酸盐。

基于比色或荧光传感非制式爆炸物的研究基础,比色/荧光双模传感非制式爆炸物崭露头角并展现出了巨大优势。随着研究者们对光化学、分析化学等科学基础研究的深入,比色/荧光双模传感技术的发展将会取得更快速的进步。

2 光学传感不同状态非制式爆炸物

光学传感在特异性亲和非制式爆炸物的材料设计及光学信号调制方面取得了突破性进展,然而,如何进一步提高传感材料在现场检测超痕量非制式爆炸物的适用性成为了遏制爆恐事件的关键。由于光学传感非制式爆炸物需要较高的结合能以提高传感的特异性,因此,液体环境成为了光学传感非制式爆炸物的必要条件。传统光学传感非制式爆炸物的方式主要是设计采样材料对非制式爆炸物固体进行采样,然后将非制式爆炸物固体溶解在液体传感材料里,通过观察光学信号变化实现对非制式爆炸物的光学传感。这种现场检测非制式爆炸物固体的方式导致传感材料不便携带、易失效等问题。为了提高传感材料的实用性,将传感材料加载至既具有多孔结构又价廉易得的滤纸中,然后针对预溶解的非制式爆炸物溶液进行传感检测成为了研究方向(如表 1 所示)。这种方法虽然在一定程度上推动了现场检测非制式爆炸物的发展,但是针对痕量非制式爆炸物残留却因为采样效率和溶解稀释的双重损耗导致超痕量光学传感非制式爆炸物难以实现。近些年,水凝胶领域的蓬勃发展为光学传感超痕量非制式爆炸物固体带来了希望,这是因为水凝胶既具有三维网络结构和优异的机械性能又具有微液环境。因此,以水凝胶加载传感材料的设计策略不仅实现了采集非制式爆炸物固体与传感检测的一体化,而且突破了传统只能传感非制式爆炸物超低浓度溶液或超痕量固体残留物的局限,将其直接拓展到了传感飞克级甚至亚飞克级空气中悬浮非制式爆炸物微粒的水平。基于此,本部分重点阐述光学传感由非制式爆炸物超低浓度溶液、超痕量残留物到空气中悬浮颗粒的传感材料基底构建。

表1 光学传感非制式爆炸物溶液、痕量残留和微颗粒
Table 1 Optical sensing improvised explosives in solution, solid residue and microparticulates

Substrate	Improvised explosive state	Mode	Limit of detection	Reference
Qualitative filter paper	NO_2^- solution	Fluorescence-on	1 $\mu\text{mol/L}$	[32]
Colorimetric hydrogel array	NO_3^- solution	Colorimetric logic gate	16.8 $\mu\text{mol/L}$	[30]
	S solution		1.2 $\mu\text{mol/L}$	
	NH_4^+ solution		302.5 $\mu\text{mol/L}$	
	Urea solution		308.4 $\mu\text{mol/L}$	
Colorimetric hydrogel array	KNO_3 solid residue	Colorimetric logic gate	51 ng/mm^2	[30]
	S solid residue			
	NH_4Cl solid residue			
	Urea solid residue			
Colorimetric hydrogel	NaClO microparticulate	Colorimetric mode	66.7 pg	[28]
	KClO_3 microparticulate		39.4 pg	
	NaClO_4 microparticulate		137.9 pg	
	Urea microparticulate		65.5 pg	
Fluorescent hydrogel	KNO_3 microparticulate	Fluorescence	127.2 pg	[32]
	NaNO_2 microparticulate		2.2 fg	
Dual-mode hydrogel	NaClO_4 microparticulate	Colorimetric/fluorescence dual-mode	0.02 fg	[34]

2.1 非制式爆炸物低浓度溶液比色/荧光传感方法

溶液中的非制式爆炸物多以离子状态存在,具有最大的反应活性,因此,研究者针对溶液中的非制式爆炸物研究最为广泛。定性滤纸具有承载传感材料的能力,自身可以在紫外灯激发下无荧光,已成为最常见的用于传感溶液中非制式爆炸物的基底材料。我团队在用纸基传感器检测亚硝酸盐溶液时,溶液的流动性使得荧光信号在整个器件上分布。如图5(a)所示,ortho-BT探针和PT产物在滤纸上分别显示蓝色和绿色荧光发射^[32]。ortho-BT分散在滤纸上表现出强而均匀的蓝色荧光,而在酸性条件下表现出完全的荧光猝灭。由于酸性导致了ortho-BT荧光探针荧光猝灭,与分散在滤纸的强蓝色发射形成鲜明对比。分别将浓度从1到800 $\mu\text{mol/L}$ 的亚硝酸盐溶液滴加在纸基传感器上后,溶液迅速与传感器上的探针分子发生反应,在365 nm紫外线灯照射下,在5 s内可观察到绿色荧光发射,并且随着滴加的亚硝酸盐浓度的增加,传感器的荧光强度也逐渐增强,且纸基传感器肉眼检测亚硝酸盐检测限低至1 $\mu\text{mol/L}$ 。

近年来,水凝胶因其既具有易于加载探针分子的三维多孔网络结构又具有促进化学反应的微液环境而成为理想的传感材料载体。我团队以四种比色水凝胶传感单元集成制备出中间以微通道连通的比色水凝胶传感阵列更是可以极大地提高采样效率。同时,利用比色逻辑门的判别方式可以实现针对非制式爆炸物混合物的精准识别^[30]。如图5(b)所示,应用比色水凝胶阵列识别非制式爆炸物溶液时,直接用滴管将可疑溶液滴在阵列中心,由于微通道的连通作用,溶液会均匀分散在四个比色水凝胶传感单元表面。四个比色水凝胶传感单元如果检测到其对应的目标分析物则会发生化学反应并产生特定颜色信号。由比色水凝胶阵列平台在检测非制式爆炸物原料 KNO_3 、S、 NH_4Cl 、尿素及非制式爆炸物黑火药(Black Powder, BP)、硝酸铵(Ammonium Nitrate, AN)和硝酸脲(Urea Nitrate, UN)的检测结果实物照片可以看出,当可疑物不含有非制式爆炸物组分时,比色水凝胶阵列平台没有颜色变化。当四个比色水凝胶传感单元中的一个发生特定颜色变化时,则根据其颜色变化信号将RGB转换至CIE1931色度坐标图中实现识别,且其对硝酸盐、硫、铵盐或尿素的检测限分别低至16.8 $\mu\text{mol/L}$ 、1.2 $\mu\text{mol/L}$ 、302.5 $\mu\text{mol/L}$ 和308.4 $\mu\text{mol/L}$ 。当四个比色水凝胶传感单元中的两个发生特定颜色变化时,则根据其颜色变化信号将RGB转换至CIE1931色度坐标图中,从而快速给出其为硝酸盐、硫、铵盐或尿素中的某两种的结论。如果输出信号为(0 0 1 1),则表示目标溶液中含有硝酸盐和硫,即可以判断其为非制式爆炸物BP。

基于不同基底加载传感材料的策略,极大地提高了现场快速识别非制式爆炸物溶液的水平,尤其是随着“芯片实验室(Lab on a Chip)”技术的飞速发展,未来完全有望实现对非制式爆炸物溶液更加便携、快速、

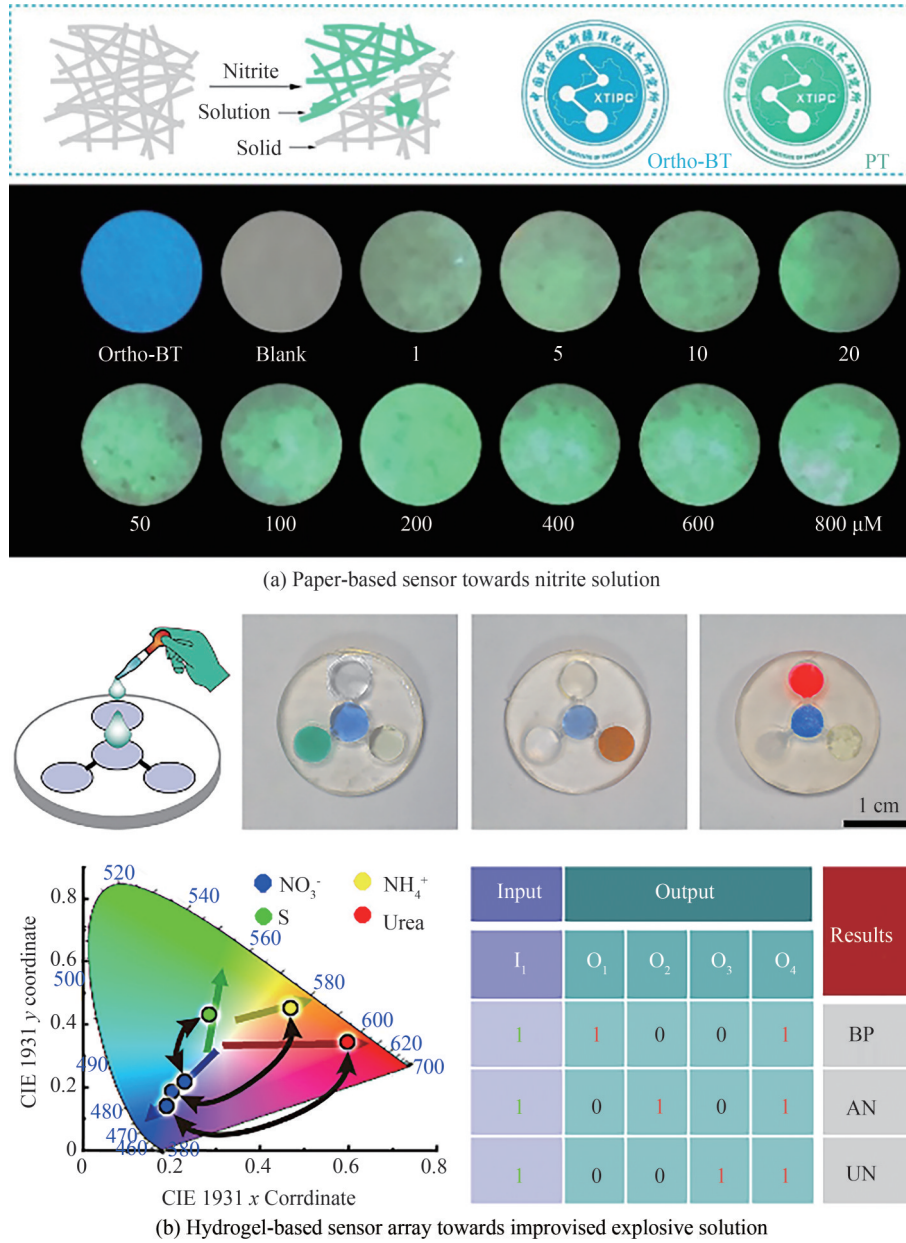


图5 纸基和水凝胶基传感器用于光学传感非制式爆炸物溶液^[30, 32]
 Fig. 5 Optical sensing improvised explosive solution with paper and hydrogel based sensors^[30, 32]

精准的现场识别。

2.2 非制式爆炸物痕量残留比色/荧光传感方法

由于非制式爆炸物主要以固体形式存在,尤其是在制爆窝点、转移途中和爆炸后的残留分析均迫使光学传感非制式爆炸物向直接识别非制式爆炸物痕量残留物发展。采样材料作为实现非制式爆炸物痕量残留物光学传感的必不可少部分,目前主要有棉纤维、芳香聚酰胺纸、聚四氟乙烯包覆玻璃纤维等。然而,由于痕量非制式爆炸物残留物与采样材料之间接触面积有限,亲和作用力微弱,采样效率均低于1%。因此,研究者主要发展了两种基于采样材料提高痕量非制式爆炸物采集效率的策略。一方面,增加残留物与采样材料之间的亲和作用力,如ADDLEMAN R等采用苯功能团共价修饰玻璃纤维素膜表面,增强了残留物与采样材料之间的强相互作用,极大地提高了痕量非制式爆炸物三过氧化三丙酮残留物的采样效率^[36]; JOHNSON K等调控采样材料表面拓扑结构,通过增加接触采样材料表面粗糙度或设计特定利于非制式爆炸物残留物聚集的纹路表面,实现所采集非制式爆炸物残留物的聚集^[37, 38]。另一方面,通过特定溶剂润湿采样材料,既可以提高与非制式爆炸物残留物的接触面积又可以提高亲和作用。LENNARD C等基于棉签的

采样材料,通过对比不同溶剂对非制式爆炸物三过氧化三丙酮残留物的采样效率,发现极性最为接近的乙醇能够明显提高对三过氧化三丙酮非制式爆炸物残留物的采样效率^[39]。

为了实现更加简便、直接的非制式爆炸物残留物现场识别,构建高效采样与精准识别一体化的传感材料成为了光学传感非制式爆炸物领域的目标。水凝胶因具有易修饰的高分子网络结构、化学反应所需要的微液环境、采样所需要的优异机械性能和粘附性能,已成为光学传感非制式爆炸物领域的热点材料。我团队直接将比色水凝胶传感单元集成为比色水凝胶传感阵列平台后,就可以直接用于擦拭非制式爆炸物残留物且实现采样与识别的一体化。如图6(a)所示,相比于目前通用的纸基采样,由于比色水凝胶具有湿润环境,对于残留在其它物体表面的非制式爆炸物具有更好的吸附能力^[33]。图6(b)为四种比色水凝胶传感单元分别检测不同质量的KNO₃、S、NH₄Cl和尿素的颜色变化图^[30]。进一步对检测后的传感单元进行图像处理,即分别提取传感单元的红(Red, R)、绿(Green, G)和蓝(Blue, B)的平均值平均化图像颜色,然后用检测后的平均化图像减去检测前的平均化图像,就可以获得最小化误差的比色数字图像。由处理后的平均化差值图像可以清晰看出,当非制式爆炸物的质量低至51 ng/mm²时即可达到肉眼识别,且随着待检测物质量增加,比色水凝胶的颜色变化越来越明显。以平均化差值图像的 $|\Delta R|$ 、 $|\Delta G|$ 和 $|\Delta B|$ 为坐标,可以更加清晰地看出不同非制式爆炸物不仅被很好地区分开,而且具有一定的半定量能力。

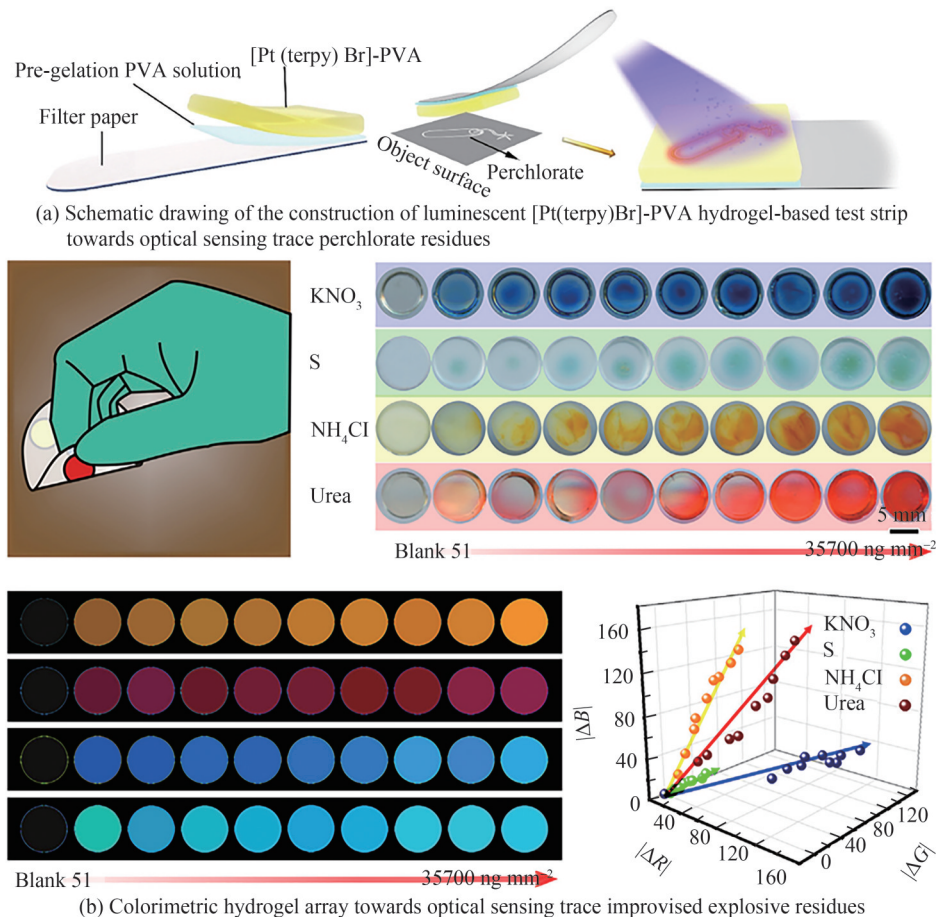


图6 光学传感非制式爆炸物痕量残留物^[30, 33]

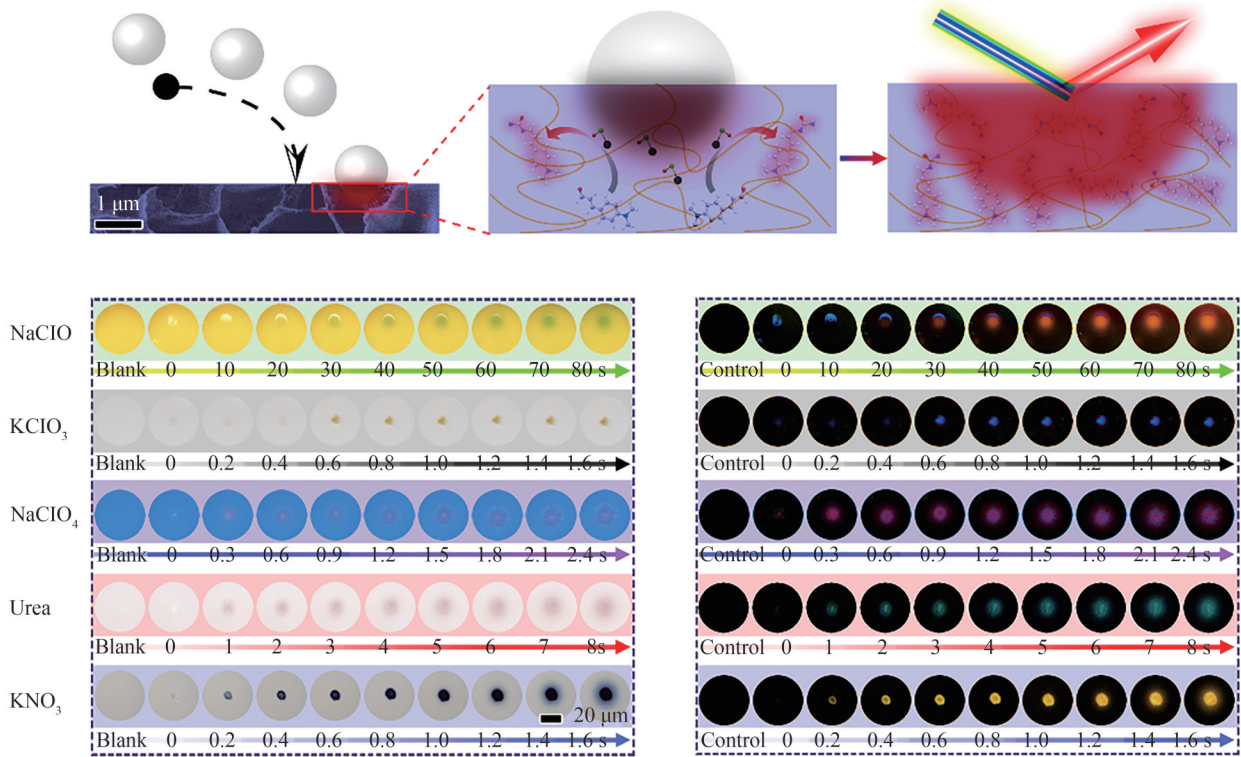
Fig. 6 Optical sensing trace residues of improvised explosives^[30, 33]

目前,基于纸基、棉签基等方式实现了对非制式爆炸物残留物的采样,而借助水凝胶的固液二相性进一步实现了采样与识别一体化。然而,基于擦拭采样光学传感非制式爆炸物痕量残留物的方式只能依靠增大采样工作量的方式提高识别准确性,这相应地提出了开发非接触式采集非制式爆炸物的需求。

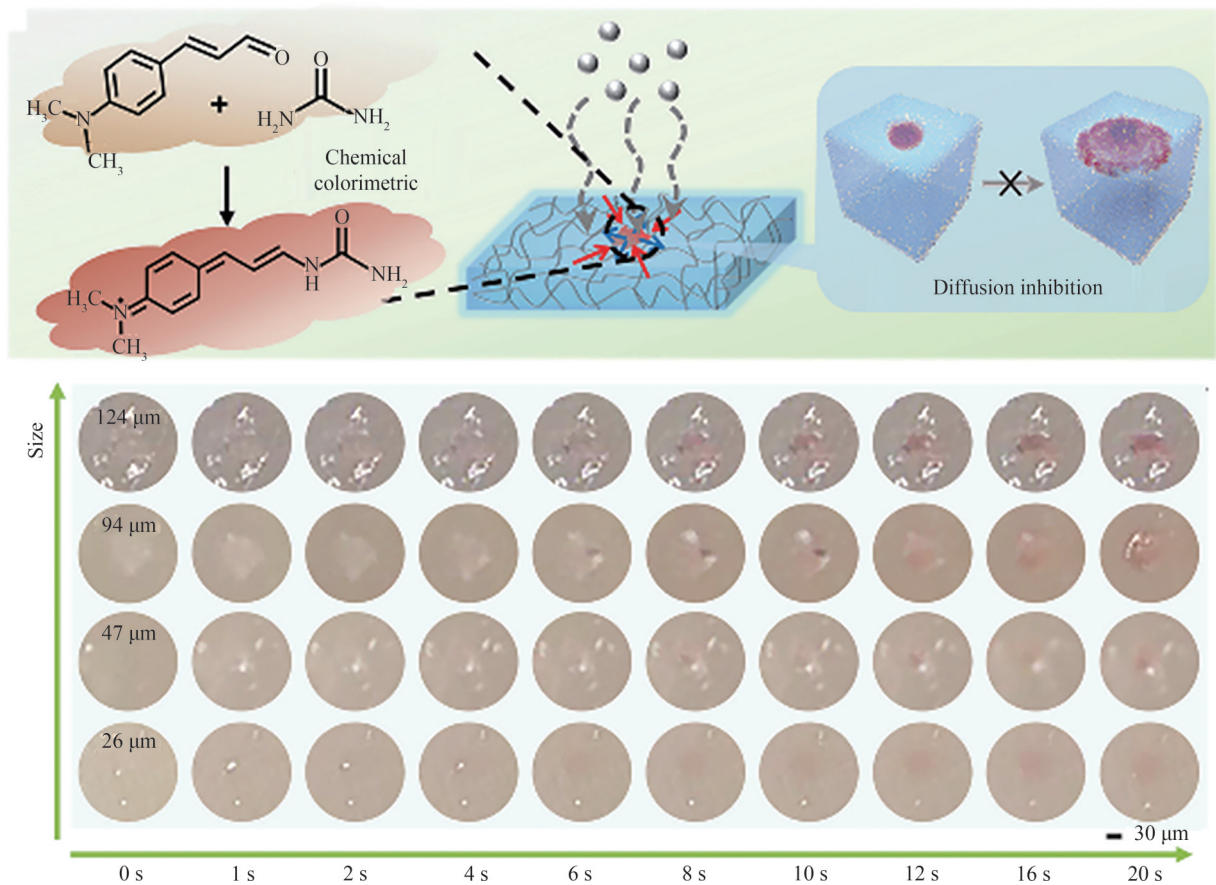
2.3 非制式爆炸物空气悬浮微粒比色/荧光传感方法

受大气中PM2.5的启发,非制式爆炸物虽然难以挥发出分子,其周围必定存在非制式爆炸物团簇和微

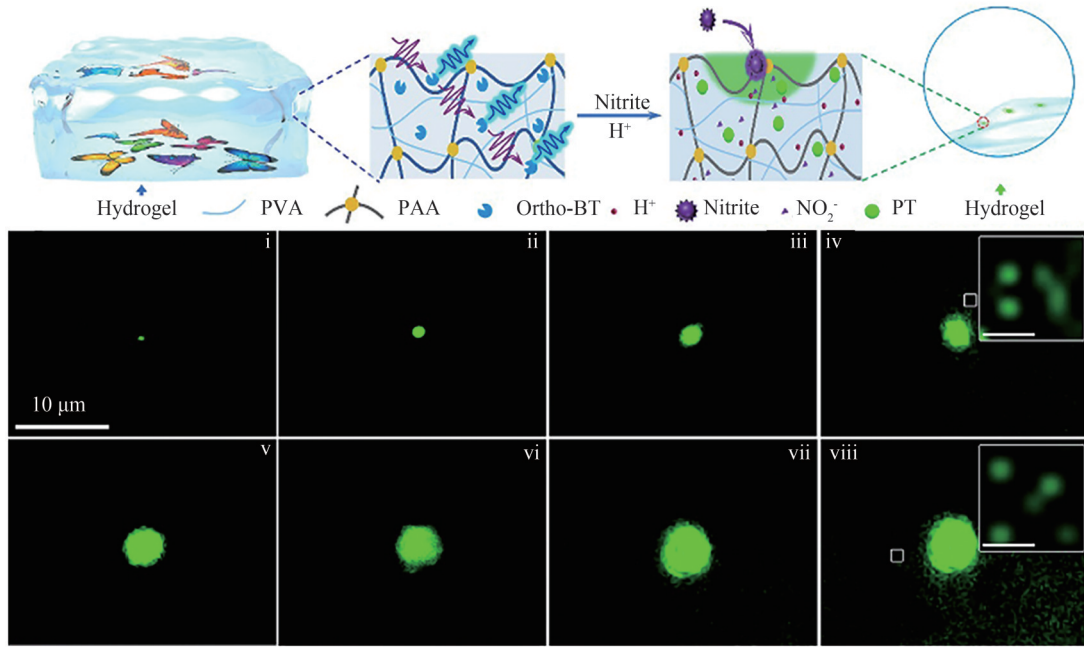
颗粒,考虑通过光学传感非制式爆炸物悬浮微颗粒的方式实现对其识别。因此,我团队尝试了以水凝胶为传感材料基底,直接识别大气中非制式爆炸物微颗粒的方式^[28]。如图7(a)所示,悬浮在空气中的非制式爆



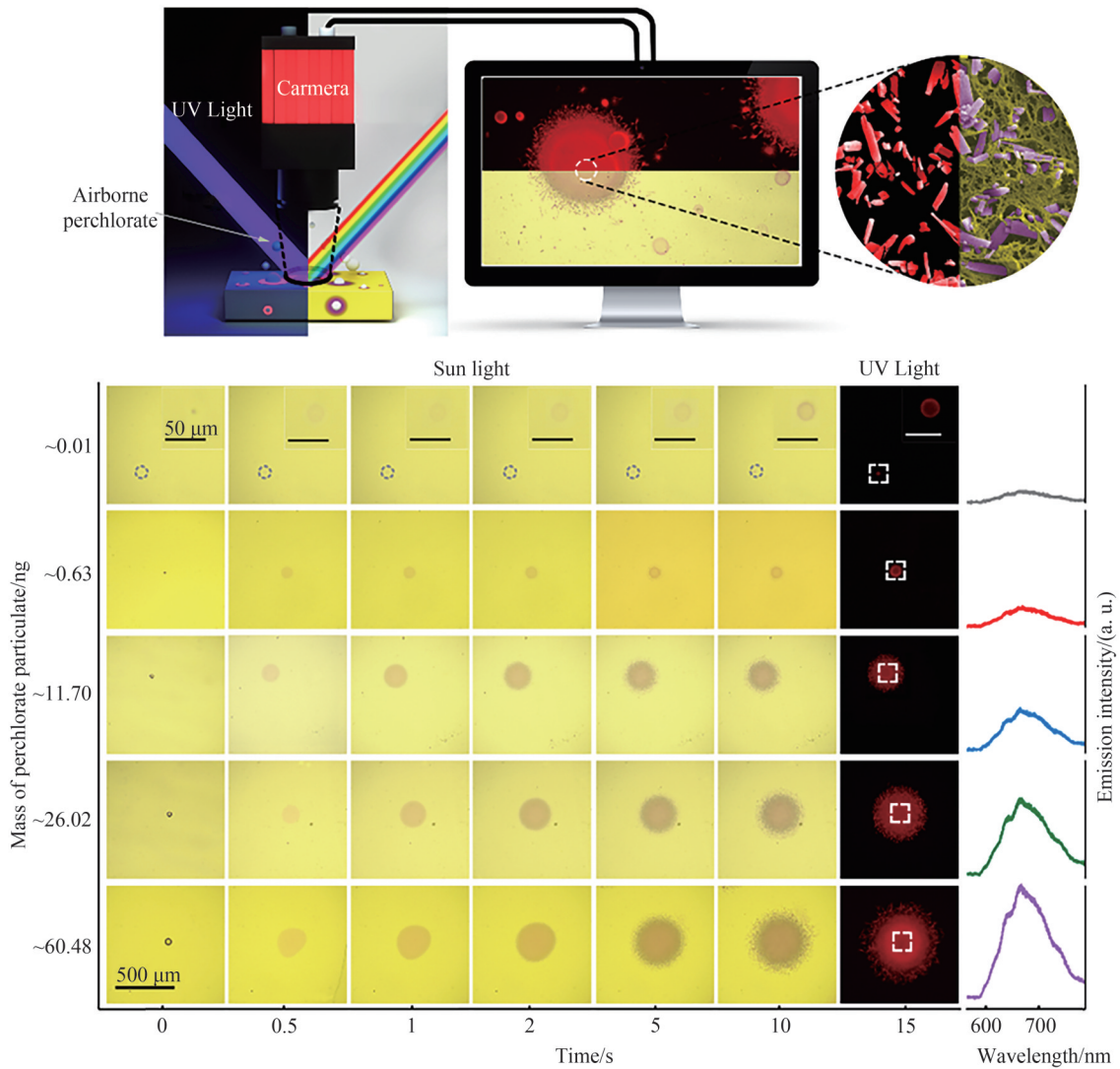
(a) Optical sensing airborne improvised explosive microparticles



(b) Optical sensing improvised explosive microparticles with diffusion inhibition



(c) Optical sensing single improvised explosive microparticle



(d) Optical sensing improvised explosive microparticles with colorimetric/fluorescent dual-mode

图7 光学传感非制式爆炸物微颗粒^[28, 32, 34, 40]

Fig. 7 Optical sensing improvised explosive microparticles^[28, 32, 34, 40]

炸物颗粒首先通过物理吸附的作用将颗粒吸附在比色水凝胶表面,之后颗粒边溶解边与比色水凝胶中的试剂反应,最后在一定区域内产生明显的颜色变化。根据菲克扩散定律和化学反应动力学可以得知不同物质的溶解和扩散速率不一样,且化学反应速率也不一样。由比色水凝胶检测五种 1.2~9.8 μm 直径范围内的非制式爆炸物颗粒随时间变化序列图可以明显看出经过 20 s 即可实现对 NaClO 的识别,0.6 s 实现对 KClO_3 的识别,0.3 s 实现对 NaClO_4 的识别,1 s 实现对于尿素的识别,0.2 s 实现对 KNO_3 的识别。比色水凝胶之所以可以达到如此快的检测速度,主要是由于:1)悬浮颗粒被吸附到比色水凝胶表面后,在较小的区域内扩散反应,导致局域的高浓度,而根据化学反应的动力学可知,浓度越大,有效碰撞越多,因此极大地降低了检测时间;2)由差色图可以更明显地看出当颗粒扩散极小范围时,可实现对颜色的识别,极大地降低了检测时间。比如,这五种非制式爆炸物微颗粒可以比色识别时,相对于颗粒的原始面积仅仅扩大了 60% (NaClO)、18% (KClO_3)、10% (NaClO_4)、43% (尿素)和 17% (KNO_3)。

基于水凝胶网络链状态及嵌段间客观存在的相互作用力,我团队通过亲水链对水分子的强键合以及疏水链褶皱角落对水分子的排斥效应达到对水的动力学活化能的有效降低,从而将更多的“自由水”锚定,降低扩散能力实现光学传感信号高保真^[40]。如图 7(b)所示,二甲氨基肉桂醛加载至双酚 A 丙三醇双甲基丙烯酸酯与普朗尼克 F127 共聚的水凝胶中,由于凝胶中并不存在能够与二甲氨基肉桂醛进行反应的活性物质,制备的比色水凝胶依然能够保留二甲氨基肉桂醛对尿素的快速响应性能,并基于信号局域能力实现对痕量尿素的识别。对于粒径为 26 μm 的微粒,尽管扩散时间长达 20 s,比色信号仍被限制在仅为原始颗粒粒径 2.4 倍的面积范围内。此外,对于大尺寸的微粒,尽管随着持续的缓慢溶解产生了更多的玫红色产物,但有色区域范围的增加非常有限,表明了水凝胶对颜色信号的限制能力。此时,信号的捕捉概率将会提高,也意味着检测灵敏度也相应提高。

此外,我团队通过模拟空气中悬浮微粒的采集过程,利用水凝胶传感器采集悬浮在空气中的痕量亚硝酸盐微粒,通过暗场荧光显微镜观察,获得一系列不同尺寸颗粒的荧光图像^[32]。如图 7(c)所示,利用球形模型近似分析荧光点和亚硝酸盐微粒尺寸,得出亚硝酸盐微粒的质量达到了~2.2 fg,结果表明荧光水凝胶传感器具有超灵敏的荧光检测亚硝酸盐微粒的性能。因此,利用水凝胶作为传感器的基底材料,提高了探针对亚硝酸盐的荧光检测性能,而且有利于通过对水凝胶传感器的封装,实现便携式现场快速可视化定性荧光检测亚硝酸盐。如图 7(d)所示,高氯酸盐微粒被吸附在水凝胶传感器表面^[34],在自然光照下呈现出不同尺寸的紫红色亮点,在 365 nm 紫外光照射下发出红色磷光。当高氯酸盐微粒质量从 0.63 ng、11.70 ng、26.02 ng 增加到 60.48 ng 时,扩散终止时间从 1 s、5 s、10 s 增加到 15.0 s,比色-磷光亮点直径从 131.64 μm 、260.41 μm 、335.23 μm 扩大到 607.95 μm 。

光学传感非制式爆炸物微颗粒方式的出现,加深了人们对基础光学的认知,促进了现场识别非制式爆炸物技术的进步。未来,可通过在水凝胶表面修饰与非制式爆炸物具有特异亲和力的识别基团,进一步提高光学传感非制式爆炸物的水平。

3 结论

光学传感非制式爆炸物近年来已取得诸多突破性进展,但仍无法满足现场传感超痕量非制式爆炸物的需求。本文对比色/荧光传感非制式爆炸物的机理进行了探讨,系统总结了传感材料的构建方法,阐述了传感模式的现状及其发展趋势。识别位点直接决定了传感材料与非制式爆炸物亲和作用的特异性,因此,可以综合非制式爆炸物的特征电子构型与离子空间结构,设计特异性识别位点化学亲和非制式爆炸物的同时,引入契合物理空间构型的多位点识别模式,进一步提高传感材料与非制式爆炸物信合作用的特异性。虽然目前比色/荧光双模已经成为光学传感非制式爆炸物的发展方向,但是光学传感只能反映非制式爆炸物的部分物化特性,未来如果可以引入电学、磁学、力学等其它方面的物理量,将会更全面地反映非制式爆炸物的本征特性,更精准地实现对非制式爆炸物的传感。为了满足光学传感非制式爆炸物的现场快速识别需求,光学传感非制式爆炸物的模式由溶液、痕量固体残留逐渐发展至单颗粒的可视化识别。未来可以考虑结合非制式爆炸物与传感材料中的反应动力学特征,进一步提高光学传感非制式爆炸物的识别精准性。在光学传感非制式爆炸物灵敏度方面,可以考虑利用光学识别分子在传感非制式爆炸物前后的极性差异达到产物光学信

号的聚集,为未来实现光学传感非制式爆炸物单团簇提供可能性。随着机器学习、图论等新型技术逐渐应用于材料的结构设计和性能筛选,以及机器视觉、人工智能等新型技术应用于光学传感信号的精准判别,光学传感非制式爆炸物在实现超痕量、远距离、快速精准识别方面将会展示出诱人的应用前景。

参考文献

- [1] LIU Hao, SHI Jiaming, YUAN Zhongcai, et al. Numerical simulation and experimental study of multi-band trace TNT detection by imaging[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2016, 45(5):0514004.
刘灏, 时家明, 袁忠才, 等. 多波段微量 TNT 成像探测的数值分析和实验研究[J]. *光子学报*, 2016, 45(5):0514004.
- [2] ZHANG Dacheng, FENG Zhongqi, WEI Kuan, et al. Remote laser-induced breakdown spectroscopy and its application (Invited)[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2021, 50(10): 1030001.
张大成, 冯中琦, 魏宽, 等. 远程激光诱导击穿光谱技术与应用(特邀)[J]. *光子学报*, 2021, 50(10): 1030001.
- [3] WANG X, GUO Y, LI D, et al. Fluorescent amphiphilic cellulose nanoaggregates for sensing trace explosives in aqueous solution[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48: 5569-5571.
- [4] FENG L, TONG C, HE Y, et al. A novel FRET-based fluorescent chemosensor of β -cyclodextrin derivative for TNT detection in aqueous solution[J]. *Journal of Luminescence*, 2014, 146: 502-507.
- [5] XIAO S J, ZHAO X J, HU P P, et al. Highly photoluminescent molybdenum oxide quantum dots: one-pot synthesis and application in 2,4,6-trinitrotoluene determination[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8: 8184-8191.
- [6] SHANMUGARAJU S, MUKHERJEE P S. π -electron rich small molecule sensors for the recognition of nitroaromatics[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51: 16014-16032.
- [7] CHEN W, ZUCKERMAN N B, KONOPELSKI J P, et al. Pyrene-functionalized ruthenium nanoparticles as effective chemosensors for nitroaromatic derivatives[J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82: 461-465.
- [8] LEE J Y, ROOT H D, ALI R, et al. Ratiometric turn-on fluorophore displacement ensembles for nitroaromatic explosives detection[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142: 19579-19587.
- [9] GAO J, CHEN X, CHEN S, et al. The BODIPY-based chemosensor for fluorometric/colorimetric dual channel detection of RDX and PA[J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91: 13675-13680.
- [10] GERMAIN M E, KNAPP M J. Turn-on fluorescence detection of H₂O₂ and TATP[J]. *Inorganic Chemistry*, 2008, 47: 9748-9750.
- [11] ZHANG T, HU X, ZU B, et al. A march to shape optical artificial olfactory system toward ultrasensitive detection of improvised explosives[J]. *Advanced Photonics Research*, 2022, 3(7): 2200006.
- [12] FORBES T P, SISCO E. In-source collision induced dissociation of inorganic explosives for mass spectrometric signature detection and chemical imaging[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 892: 1-9.
- [13] SHEYKHI S, MOSCA L, ANZENBACHER P. Toward wearable sensors: optical sensor for detection of ammonium nitrate-based explosives, ANFO and ANNM[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53: 5196-5199.
- [14] SEVILIA S, PARVARI G, BERNSTEIN J, et al. Imidazolium-based energetic materials[J]. *Chemistry Select*, 2022, 7: e202200322.
- [15] WU Z, ZHOU C, ZU B, et al. Contactless and rapid discrimination of improvised explosives realized by Mn²⁺ doping tailored zns nanocrystals[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26: 4578-4586.
- [16] GERMAIN M E, KNAPP M J. Optical explosives detection: from color changes to fluorescence turn-on[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38: 2543-2555.
- [17] SALINAS Y, MARTINEZ-MÁÑEZ R, MARCOS M D, et al. Optical chemosensors and reagents to detect explosives [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41: 1261-1296.
- [18] BURYAKOV I A, BURYAKOV T I, MATSAEV V T. Optical chemical sensors for the detection of explosives and associated substances[J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2014, 69: 616-631.
- [19] BAI Jingjing, HU Guosheng, ZHANG Jingting, et al. One-pot synthesis of N and S co-doped carbon dots for fluorescence detection of Ag⁺[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2019, 48(4): 0416001.
白静静, 胡国胜, 张静婷, 等. 水热法制备 S、N 共掺杂碳点及其银离子的荧光检测[J]. *光子学报*, 2019, 48(4): 0416001.
- [20] WU Haotian, WANG Guangfa, DOU Xincun, et al. Advances on colorimetry in explosives detection [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2021, 40(4): 468-477.
吴昊天, 王广发, 窦新存. 比色法在爆炸物检测中的研究进展[J]. *分析测试学报*, 2021, 40(4): 468-477.
- [21] NABEEL F, RASHEED T. Rhodol-conjugated polymersome sensor for visual and highly-sensitive detection of hydrazine in aqueous media[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 388: 121757.
- [22] SUN X, WANG Y, LEI Y. Fluorescence based explosive detection: from mechanisms to sensory materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44: 8019-8061.
- [23] WAN Zhixin, CAI Zhenzhen, DOU Xincun. Recent progress in sensing performance improvement strategy design via

- inner filter effect for improvised explosive potassium permanganate detection[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2022, 41(2): 290-298.
- 万知欣, 蔡珍珍, 窦新存. 内滤效应设计对非制式爆炸物高锰酸钾检测性能提升策略研究进展[J]. *分析测试学报*, 2022, 41(2): 290-298.
- [24] CAO Huiyu, LI Yushu, WANG Guangfa, et al. Investigation on colorimetric and fluorescent methods for visual detection of hydrogen peroxide explosive[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2021, 40(12): 1810-1818.
- 曹润鱼, 李毓姝, 王广发, 等. 爆炸物原料过氧化氢的比色和荧光可视化检测方法探讨[J]. *分析测试学报*, 2021, 40(12): 1810-1818.
- [25] KE Y, LIU Y, ZU B, et al. Electronic tuning in reaction-based fluorescent sensing for instantaneous and ultrasensitive visualization of ethylenediamine[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(29): e202203358.
- [26] LI J, MA Z, LEI D, et al. Precisely modulated electrostatic attraction to the recognition site for on-site ultrafast visualization of trace hydrazine[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2022, 3: 100878.
- [27] WANG P, CAI Z, LI J, et al. Dimension confinement effect boosted ultrasensitive colorimetric signal concentrating[J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8: 2000524.
- [28] WANG G, LI Y, CAI Z, et al. A colorimetric artificial olfactory system for airborne improvised explosive identification[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32: 1907043.
- [29] LIU Y, LI J, WANG G, et al. One-step instantaneous detection of multiple military and improvised explosives facilitated by colorimetric reagent design[J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92: 13980-13988.
- [30] WANG G, CAI Z, DOU X. Colorimetric logic design for rapid and precise discrimination of nitrate-based improvised explosives[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2021, 2: 100317.
- [31] HU X, ZHANG T, LI J, et al. Competitive delocalized charge transfer boosted by solvent induction strategy for survivable colorimetric detection of ng-level urea[J]. *Analytical Chemistry*, 2022, 94: 6318-6328.
- [32] MA Z, LI J, HU X, et al. Ultrasensitive, specific, and rapid fluorescence turn-on nitrite sensor enabled by precisely modulated fluorophore binding[J]. *Advanced Science*, 2020, 7: 2002991.
- [33] SU Z, LI Y, LI J, et al. Ultrasensitive luminescent turn-on detection of perchlorate particulates by triggering supramolecular self-assembly of platinum(II) complex in hydrogel matrix[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 336: 129728.
- [34] SU Z, LI Y, LI J, et al. Ultrasensitive dual-mode visualization of perchlorate in water, soil and air boosted by close and stable Pt-Pt packing endowed low-energy absorption and emission[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10: 8195-8207.
- [35] CAO H, CAI Z, LI Y, et al. Colorimetric-fluorescent dual-mode sensing of peroxide explosives based on inner filter effect with boosted sensitivity and selectivity[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2022, 50: 4-12.
- [36] CHOUYYOK W, BAYS J T, GERASIMENKO A A, et al. Improved explosive collection and detection with rationally assembled surface sampling materials[J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 94476-94485.
- [37] DEGREEFF L E, LIDDELL H P H, POGUE W R, 3RD, et al. Effect of re-use of surface sampling traps on surface structure and collection efficiency for trace explosive residues[J]. *Forensic Science International*, 2019, 297: 254-264.
- [38] GILLEN G, LAWRENCE J, SISCO E, et al. Improving Particle collection efficiency of sampling wipes used for trace chemical detection[J]. *Analytical Methods*, 2022, 14: 581-587.
- [39] SONG N, BENSON S, LENNARD C. Evaluation of different sampling media for their potential use as a combined swab for the collection of both organic and inorganic explosive residues[J]. *Forensic Science International*, 2012, 222: 102-110.
- [40] HU X, MA Z, LI J, et al. Superior water anchoring hydrogel validated by colorimetric sensing[J]. *Materials Horizons*, 2020, 7: 3250-3257.

Recent Progress in Colorimetric/fluorescent Sensing toward Improvised Explosives (Invited)

DOU Xincun^{1,2}, WANG Guangfa¹, DAI Zhuohua^{1,2}

(1 *Xinjiang Key Laboratory of Explosives Safety Science, Xinjiang Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830000, China*)

(2 *Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: Explosives have resulted in numerous property losses, serious environmental pollution problems and even heavy casualties. Nowadays, military explosives have been mainly used by the national defense

department. Owing to its great significance for sovereignty and territorial integrity, a huge effort has been devoted to developing various detection methods, such as surface-enhanced Raman spectroscopy, ion mobility spectrometer, mass spectrometer. From these strategies, optical sensing explosive method stands out due to its ultralow detection limit, rapid response, facilitate portability as well as on-site visualization. However, with the increasingly strict peddling regulation, improvised explosives have been adopted as the ideal option of terrorists since their ingredients are readily available, low cost and legally purchased, as well as their destructive power is nearly equivalent to military explosives. This could be fully consolidated by the reported data from world media that more than 70% of the injuries and deaths in terrorist incidents are caused by improvised explosives. Resulted from approximate one hundred years of in-depth understanding of military explosives, optical sensing military explosives are relatively mature, while optical sensing improvised explosives are still in their infancy since the intrinsic properties of improvised explosives are completely different from that of military explosives such as they are non-volatile ionic crystal and extreme discrepancy of electronic configuration, which make the detection of improvised explosives extremely difficult and there is only limited reference significance to optical sensing improvised explosives. Therefore, developing an appropriate methodology for realizing optical sensing improvised explosives is urgent demand and central challenge for mitigating public security concerns via tracking beginnings, stemming their flow and qualitative identification of post-explosive residues.

As the two main methods of optical sensing, colorimetric and fluorescent detection have attracted much attention and been attempted to detect improvised explosives in that their optical signal changes usually depend on specific chemical reactions. Taking full advantages of colorimetric and fluorescent detection, various probes have been orientedly designed including ligand modified inorganic materials, small molecules, macromolecules and optical films. There are two main basic factors that determine the realization and properties of optical sensing, one is the specific binding affinity between probe and improvised explosives that directly determine the realization and specificity. The other one is maximum the optical signal change for enhancing sensitivity by regulating the chromophore or fluorophore according to the effect of specific binding affinity on the molecular vibration, molecular rotation and even electronic state. If the interferences in natural environment possess similar colorimetric or fluorescent signals, the detection results would be certain to cause fault. In recent decades, combining the complementary advantages of colorimetric detection and fluorescent detection, colorimetric/fluorescent dual-mode sensing strategy emerges and shows tremendous superiorities involving the elimination of fluorescent interferences by colorimetric signal and the elimination of colored interferences by fluorescent signal. Thus, the design strategy of colorimetric/fluorescent dual-mode probe will be systematically analyzed after summarizing the colorimetric or fluorescent methods toward improvised explosives.

Along with the development of probe design, the ability of detecting improvised explosives has also progressed from ultralow concentration of solution, ultratrace solid residue to airborne improvised explosive microparticulate with the assistance of innovating substrates from solution, solid to hydrogel, which greatly facilitate the on-site detection of improvised explosives. However, there is still a tremendous lack of reviews from this viewpoint despite its great significance of practical applications. Thus, it is the right time to conclude the recent progress in colorimetric/fluorescent sensing toward improvised explosives, especially focusing on designing optical sensing materials with excellent specificity, developing a methodology of maximum change of optical signal and establishing a scientific paradigm of on-site sensing ultratrace improvised explosives. In this review, not only diverse methodologies have been summarized to provide a theoretical foundation of design optical sensing materials, but also the trend of developing novel strategy is systematically analyzed.

Key words: Explosive; Single microparticle; Colorimetric; Fluorescence; Optical sensing

OCIS Codes: 040.1240; 280.4788; 330.1730; 330.1880