

荧光传感方法检测爆炸物的研究进展

刘丽萍^{a,b} 叶尚辉^{a*} 黄维^{a*}

(南京邮电大学^a材料科学与工程学院,江苏省有机电子与信息显示重点实验室,先进材料研究院;

^b光电工程学院 南京 210023)

摘要 爆炸物检测是当前国际安全中迫切关注的问题之一。在过去的几十年中,大量的荧光传感材料用于荧光传感检测气态、液态和固态爆炸物见诸于报道。近年来,为了实现爆炸物的快速响应、高灵敏和高选择性的检测,研究工作者大力开发了各种新型荧光材料。这篇综述总结了近年来用于爆炸物检测的先进荧光材料,详尽、系统、重点地介绍了共轭聚合物、荧光小分子、超分子体系、具有聚集诱导发光效应的活性材料及静电纺丝纳米材料等各种荧光材料在爆炸物检测中的应用,展望了荧光传感方法在爆炸物检测领域的应用前景。

关键词 爆炸物;检测;荧光;传感材料

中图分类号:O657.3

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2017)01-0001-24

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2017.01.160131

爆炸物因其配制和生产的简便性,且能造成数万人的死伤和巨大的财产损失,成为迄今为止恐怖犯罪活动的最常见形式。因此,爆炸物的检测成为当前国际安全中迫切关注的问题之一。最近兴起的国际恐怖活动也刺激了无线/远程、高灵敏度和低成本等爆炸物检测技术的发展。此外,由于爆炸物的广泛应用,所以爆炸物的检测分析对司法取证研究、地雷探测以及环境问题中爆炸残留物的鉴定等至关重要^[1-2]。在军事用途方面,爆炸物的大量使用也引起人们对其生产和储存所导致的环境污染物的广泛关注。短期或长期接触硝基爆炸物也会对动物和人类构成巨大的公共健康威胁,比如贫血、致癌、肝功能异常、白内障形成和皮肤刺激等。例如,当2,4,6-三硝基甲苯(2,4,6-Trinitrotoluene, TNT)的浓度高于2 g/L时被列为EPA(Environmental Protection Agency)污染物^[3]。

爆炸物对国防安全、生态环境和人体健康的不利影响引起了人们的广泛关注,从而促进了研究者们来开发用于探测爆炸物的经济高效、有选择性、便携、快速而灵敏的检测方法。在用于爆炸物检测的各种技术中,荧光检测法因具有灵敏度高、选择性好、响应速度快、操作简单、便携性强和成本低廉等优点而成为爆炸物检测领域的有效传感方法^[4-6],也是这篇综述的讨论重点。

本篇综述是以一种详尽和系统的方式来总结爆炸物荧光传感器的发展现状,尤其侧重于最新的研究进展。各种新型荧光材料对爆炸物的传感特性是本篇综述的核心内容,主要包括荧光共轭聚合物材料、荧光小分子材料、新研发的超分子体系、聚集诱导发光(Aggregation Induced Emission, AIE)及静电纺丝纳米材料等传感材料。此外,在综述的结尾部分,介绍和讨论了荧光传感方法在爆炸物检测领域的发展方向 and 前景。

1 荧光共轭聚合物材料在爆炸物检测中的应用

近年来,荧光共轭聚合物(Conjugated Polymers, CPs)广泛用于硝基爆炸物检测^[7-9]。与荧光小分子

2016-03-30 收稿,2016-06-17 修回,2016-08-08 接受

国家自然科学基金资助项目(61106017);江苏省自然科学基金面上资助项目(BK20131375);江苏省教育厅自然基金资助项目(11KJB430010)

通讯联系人:叶尚辉,讲师;Tel/Fax:025-85866396; E-mail: iamshye@njupt.edu.cn; 研究方向:有机信息显示与固态白光照明器件,高性能光电材料

共同通讯联系人:黄维,教授;Tel:025-85866533; Fax:025-85866396; E-mail: iamwhuang@njupt.edu.cn; 研究方向:有机半导体材料与光电器件、光电信息材料与显示器件、有机/塑料电子学、光电功能高分子材料、纳米材料与技术、有机-无机杂化材料、物理化学、稀土材料化学、分子模拟等

材料相比,它们与猝灭剂之间形成的激子和转移的电子均可通过聚合物主链进行高效地迁移。CPs 是一种良好的供电子传感材料,它们的供电子能力通过激发态离域的 π^* 电子得到增强而有利于激子迁移,并增大了聚合物和缺电子硝基芳香分析物之间的静电作用^[10-11]。对于 CPs 荧光传感器,Swager 等^[12-13]提出,相对于单分子系统而言,在整个共轭聚合分子中结合一种受体位点会导致所有发光单元发生高效猝灭。这种猝灭放大效应被称为“分子导线”效应或“一点接触,多点响应”效应(如图 1 所示)。

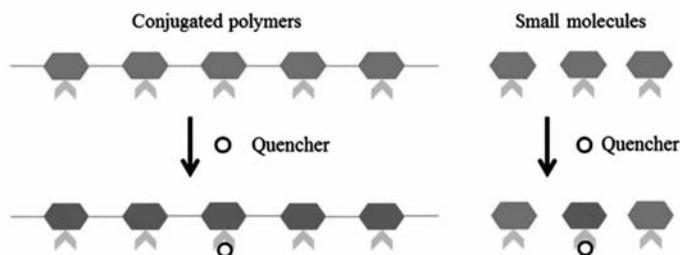


图 1 分子导线原理的示意图^[13]

Fig. 1 Schematic representation of the molecular wire theory^[13]

1.1 聚苯撑乙烯

聚苯撑乙烯(Poly(*p*-phenylene vinylene)s, PPVs, 分子结构式如图 2 所示,)是一类具有优异的光致发光和电致发光特性的共轭聚合物,也是一种应用广泛的荧光传感材料。PPVs 的聚集状态会发生荧光自猝灭现象,因此将其用于硝基爆炸物的检测时,需要将大体积的取代基团引进 PPV 主链。例如,Hsieh 等^[14]合成二烷氧基和二苯基取代的 PPVs 聚合物 MEH-PPV 和 DP10-PPV(结构如图 2 所示),这二者的旋薄膜对 TNT 蒸气和 2,6-DNT 蒸气均具有荧光传感性能。

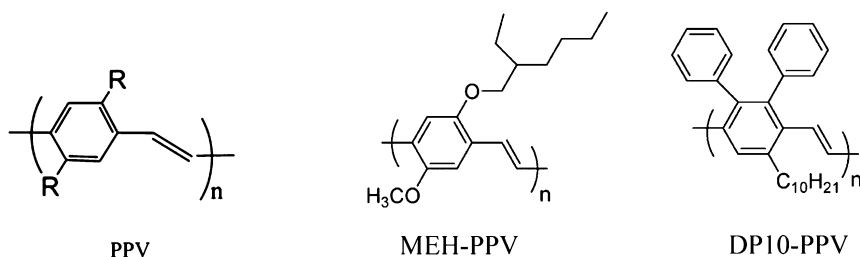


图 2 PPV、MEH-PPV 和 DP10-PPV 的结构^[14]

Fig. 2 Structures of poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) polymers^[14]

由于 PPV 是一种具有阴离子性质的共轭聚合物,所以阳离子化合物如甲基紫精(MV^{2+}),也可以使 PPV 发生荧光猝灭,这种现象对爆炸物检测产生严重干扰。为了解决这个问题,Chen 等^[15]在 PPV 中加入相反电荷的表面活性剂十二烷基三甲基溴化铵以中和 PPV 基体。研究表明:加入干扰物 MV^{2+} ,使 PPV 对 TNT 的猝灭响应减少了 3 个数量级;而在聚合物中以 3:1 的摩尔比加入表面活性剂之后,其猝灭效应提高了近 10 倍。考虑到 CPs 荧光猝灭的侧链效应,Smith 等^[16]合成了一系列 PPV 衍生物和 PPE 衍生物并研究了它们对 TNT 和 DNT 的检测性能。研究表明:侧链中的电子效应和空间结构效应对爆炸物在溶液中的检测具有重要作用,而薄膜的孔隙度和 π 电子体系周围自由空间的可用性影响薄膜的传感性能。

黑索金(1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazacyclohexane, RDX)是恐怖犯罪活动所使用爆炸物的主要成分。因为 RDX 的挥发性比 TNT 低 1000 倍,接受电子的能力也比硝基芳香爆炸物要弱,所以对 RDX 蒸气检测是一项重要而又艰巨的任务。Dichtel 及其同事^[17]通过烯烃复分解反应合成一种网状结构的 PPV 共轭聚合物,该共轭聚合物中的激子扩散长度较长、表面积大并可改善的薄膜厚度,可实现对 RDX 蒸气的直接检测。实验结果表明:苯撑乙烯聚合物的交联网状结构对痕量(甚至阿克量级)RDX 蒸气具有荧光

响应,且这种猝灭响应随聚合物薄膜形成时间的增加而增大。这项研究表明荧光材料在制备实用化爆炸物传感器方面具有巨大潜力。另外,如果传感材料具有无定形的微观结构,则可对交联聚合物薄膜形貌进行控制和改善,从而实现更优异的传感性能。

除了对传感材料的研究之外,研究人员还制备新颖的爆炸物传感器。例如,Feng 等^[18]对含聚对苯撑乙烯的中孔二氧化硅纳米粒子进行胺官能化作用制备 PPV@ MSNs,将其用于 TNT 检测,形成 TNT-胺 Meisenheimer 复合物。此外,该研究小组^[19]用水溶性氧化石墨烯(Graphene Oxide,GO)对具有 PPV 结构的胺修饰中孔二氧化硅纳米粒子进行功能化设计,合成了一种新传感材料。通过 FRET 猝灭机理,这种传感材料对 TNT 水溶液检测表现出高灵敏度和良好的选择性。在这项研究中,GO 连接到 PPV-MSN 用于提高整个混合体系而增强其检测灵敏度,TNT 的检出限为 1.3×10^{-7} mol/L。虽然这种传感体系通过 FRET 机理对爆炸物表现出良好的传感性能,但制备过程极为复杂和麻烦,从而限制其广泛应用。

1.2 聚苯撑乙炔

聚苯撑乙炔(Poly(phenylene ethynylene),PPE)是一种完全共轭的聚合物(分子结构式如图 3 所示),其溶液态通常具有高量子效率和较宽的能级带隙,并发射蓝色荧光。将 PPE 及其衍生物(或称为 PPEs)用于多种硝基爆炸物检测时,其检测性能在荧光共轭聚合物中最为突出。其检测机理是电子从聚合物链上的富电子芳基转移到缺电子的硝基爆炸物而导致荧光猝灭。然而,PPEs 处于固体状态或发生凝聚时会受到主链间聚集自猝灭效应的影响^[20],所以对爆炸物有效检测时要求 PPE 主链以适当的距离进行分开。

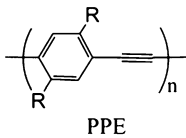


图 3 PPE 分子结构式^[2]

Fig. 3 Molecular structure of poly(*p*-phenylene ethynylene) (PPE)^[2]

Swager 等^[21]将五蝶烯结构引入到 PPE 主链中,拓展了五蝶烯单体(如 1,4-二芳基五蝶烯)作为荧光传感材料用于 TNT 检测的应用前景^[22]。如图 4(A)所示,五蝶烯膨松的刚性结构不仅可以在空间上分开固体状态下 PPE 主链以避免荧光自猝灭现象,而且所具有的多孔结构和分子尺寸通道有利于爆炸物分子扩散到聚合物膜中。利用五蝶烯衍生物-PPE 的这些特征已经成功制备出商业化的传感器件,并将其用于隐藏爆炸物、地雷、炸弹的实时监测以及其它一些国家安全相关领域的监控。

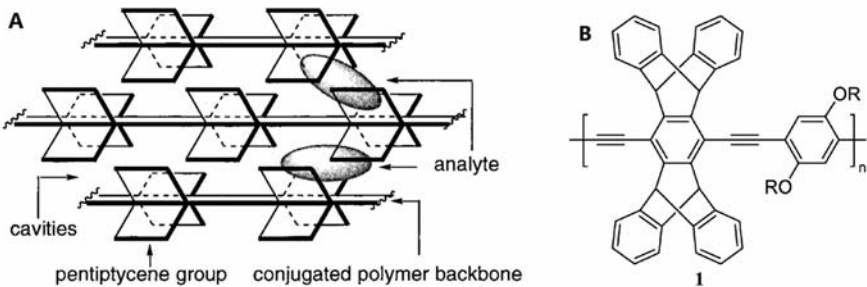
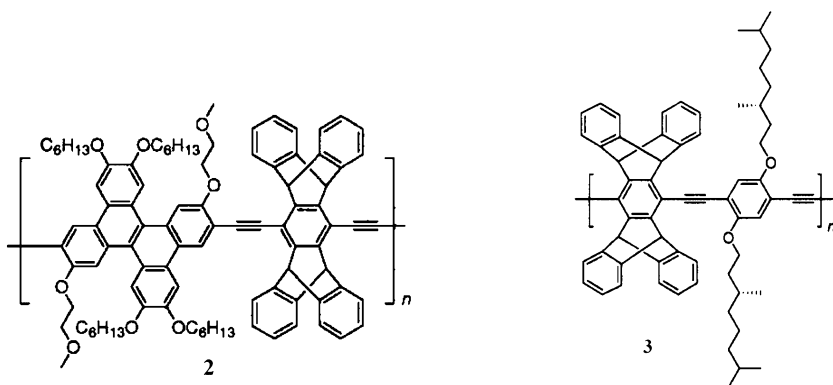


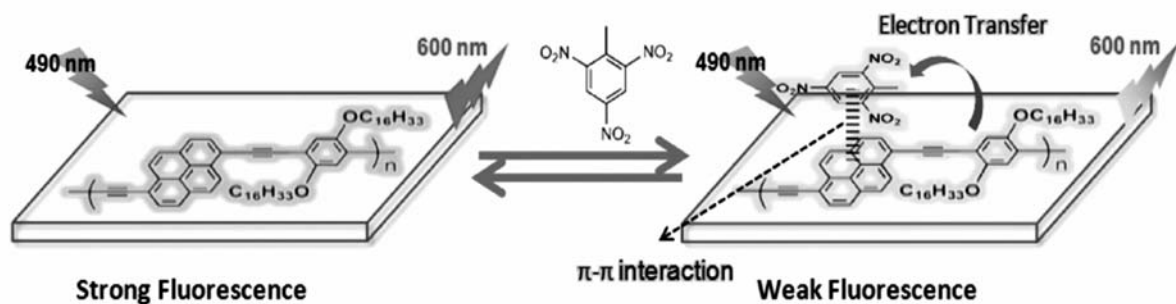
图 4 五蝶烯衍生物-PPE 结构和聚合物孔隙率与分析物结合的示意图(A)及 PPE 1 的分子结构(B)^[21]

Fig.4 Structures of pentiptycene-derived PPE and and cartoon of polymer porosity for analyte binding(A). Molecular structure of polymers 1(B)^[21]

之后,Swager 等对五蝶烯衍生物-PPE 的结构优化做了大量研究。他们通过引入稠合多环芳族化合物(如二苯并屈)合成了另一种含 PPE 的聚合物 2(图 5),其激发态寿命更长和对 TNT 蒸汽检测更灵敏^[23]。Swager 课题组^[24]合成的手性聚集体 PPE 3 对 TNT 蒸汽检测的灵敏度比 PPE 1 增加了 4 倍。此外,他们还合成了一种可以通过能量转移原理对环己酮进行选择性地检测的 PPE 聚合物^[25]。

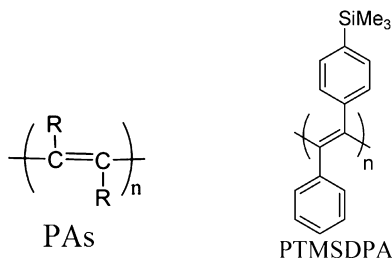
图 5 PPE 2 和 PPE 3 的结构^[23-24]Fig. 5 Structures of polymers PPE 2 and PPE 3^[23-24]

房喻等^[26]将苊基团对 PPE 主链进行官能化,合成一种新荧光共轭聚合物。如图 6 所示,聚苊-共-聚苯撑乙炔的旋涂薄膜极大地提高了对 TNT 水溶液的猝灭响应。此外,苊基团使聚苊-共-聚苯撑乙炔对 TNT 检测的猝灭常数比其它 NACs(如 DNT、NB 和 PA)的猝灭常数高 1 个数量级,从而增强了对 TNT 的选择性和灵敏性检测。聚苊-共-聚苯撑乙炔对 TNT 表现出良好传感性能的原因是共聚物中苊基团的 LUMO 能级与 TNT 的 LUMO 能级相匹配,使二者之间具有特定的相互作用。

图 6 荧光聚合物薄膜 1 由 TNT 导致荧光猝灭过程中电子转移机理的示意图^[26]Fig. 6 Schematic representation of the electron-transfer mechanism for the quenching of the fluorescence of film 1 by TNT^[26]

1.3 聚乙炔

聚乙炔及其双取代衍生物(Polyacetylenes, PAs, 如图 7 所示)是另一类共轭聚合物,将其作为荧光传感材料用于爆炸物检测。Sabatani 等^[27]在没有任何聚合物链取代的条件下,用聚二乙炔直接检测 TNT。Langmuir-Blodgett 薄膜旋涂在具有多孔结构的硅表面,将其浸入 100 mg/L 的 TNT 水溶液中,浸泡一个晚上后表现出荧光猝灭(虽然是不完全猝灭)现象。但是,这种未取代聚乙炔易被氧化且制备过程困难,因此其取代衍生物倍受关注。Kwak 等^[28]将一种二苯基取代的聚乙炔,即聚(1-苯基-2-(4-三甲基硅烷

图 7 PAs 和 PTMSDPA 的结构^[28]Fig. 7 Structures of polyacetylenes(PAs) and its bisubstituted derivatives^[28]

基-苯基)-乙炔)(PTMSDPA,如图7所示)配制质量分数为0.003%的低温苯溶液,并通过冷冻干燥方法将其制成荧光纳米纤维膜。纳米纤维与2,4-DNT蒸汽接触35 s后,其荧光猝灭效率为50%;接触25 min后,其猝灭效率为95%。在相比之下,厚度为90 nm的旋涂薄膜猝灭响应更慢。例如,此旋涂薄膜与2,4-DNT蒸气反应240 s后,其荧光猝灭效率为50%。冷冻干燥的纳米纤维具有较高的孔隙率和较大的比表面积,因此对爆炸物的检测灵敏度比致密旋涂薄膜更高。

1.4 聚芴

聚芴(Polyfluorenes, PFs,如图8所示)是一类非常独特的共轭聚合物,在整个可见光范围内均能发射较强荧光,也是爆炸物检测领域内一种性能优异的传感材料^[29]。Marks等^[30]通过聚芴的再沉淀方法,利用荧光聚合物链的疏水性碰撞,合成荧光聚合物纳米颗粒。他们将此纳米颗粒用于爆炸物检测时,纳米颗粒呈现出一定的荧光猝灭效率。聚合物链的非共价聚集,是进行有效能量转移的必要条件。溶剂效应引起纳米颗粒中的各聚合物链分开,阻止了链间的聚集,从而提高了硝基芳香化合物的猝灭效率。然而,该研究中整体猝灭性能相对较差,需要进一步改善。

Tong与同事^[31]研究发现,体积较大的螺二芴基团可以降低聚合物主链的 π - π 堆叠,接入供电子的咪唑基团后,使其成为对缺电子硝基芳烃检测的一种良好的传感材料。由该材料甲苯溶液制备的多孔薄膜对TNT蒸气和DNT蒸气显示出高灵敏度。例如,该薄膜与DNT蒸气接触60 s,其荧光猝灭效率达到了85%。这种优异的传感性能归因于薄膜的多孔形貌,而作为对照的致密薄膜显示出的灵敏度却低得多。该研究表明,聚合物薄膜形貌可以通过简单地选择合适的溶剂来实现。

Patil等^[32]通过在不对称的苯环上连接荧蒽基团,合成了一种新颖的荧蒽基化学传感器。该传感器通过层层组装的分子结构,削弱了 π - π 相互作用。溴原子取代的结构,增加了荧蒽的给电子能力、拓展了共轭长度,形成一种具有高选择性的荧光化学传感器,对爆炸物检测具有更高的灵敏度。聚合物侧链接入两个基团(亚苯基间隔和金刚烷基团)可以保持原来的有效共轭长度,避免聚合物链的 π 堆叠,并且有利于爆炸物蒸汽快速扩散到薄膜内部,从而提高了猝灭效率^[33]。

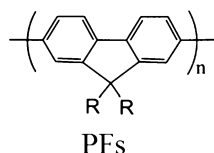


图8 共轭聚合物 PFs 的结构

Fig. 8 Structures of polyfluorenes (PFs)

1.5 聚咔唑

在爆炸物检测领域中,聚咔唑(Polycarbazoles, PCs,如图9所示)是一种相对较新且应用较少的传感材料。Zhang等^[34]用侧链上的4-[三(4-甲氧基苯基)甲基]苯基取代咔唑合成聚合物4(如图9所示),这种刚性侧链基团减弱了聚合物的荧光自猝灭。因此,将其用于爆炸物检测。该荧光聚合物的旋涂薄膜与TNT蒸气分别作用30 s和60 s后,其荧光猝灭效率分别为57%和73%。但是,这种聚合物薄膜对

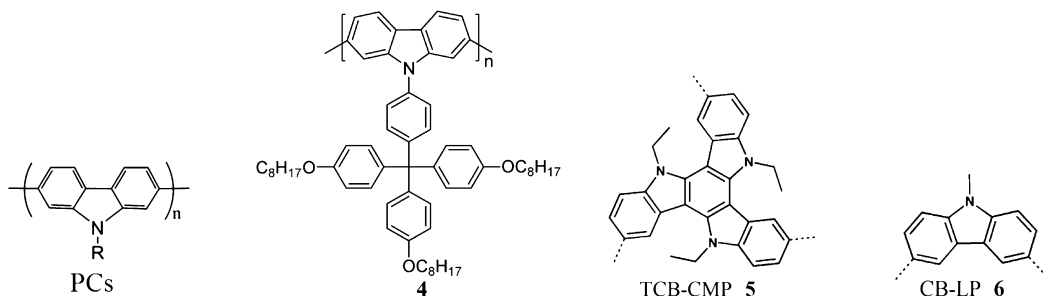


图9 咔唑基的共轭聚合物结构^[7,34]

Fig. 9 Structures of polycarbazoles (PCs) and its derivatives 4, 5, 6^[7,34]

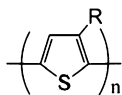
DNT 蒸汽作用的猝灭效率比 TNT 要低,而 DNT 的饱和蒸汽压比 TNT 高得多,这表明在该猝灭过程中分析物的缺电子效应是主要影响因素。

Jiang 等^[7]研发了含咪唑基的 TCB-CMP 5 和 CB-LP 6(如图 9 所示),并将它们作为芳烃检测的荧光传感器。其中,TCB-CMP 材料对富电子和缺电子两种芳烃表现出完全相反的荧光现象,即:对缺电子化合物表现为荧光猝灭过程,而对富电子化合物则表现为荧光增强过程。因此,TCB-CMP 荧光材料为区别富电子芳烃和缺电子芳烃提供了一种简单而有效的方法。

Wang 等^[35]通过旋涂方法将咪唑共轭聚合物嫁接到凝胶中,成功地制备一种 Gel-P 新型荧光传感材料。将 Gel-P 传感器与饱和 DNT 蒸气接触 50 s 后,其荧光猝灭效率为 60%。该传感器与饱和 DNT 蒸气接触 300 s 后,其荧光完全猝灭,而且在此猝灭过程中 Gel-P 传感器显示出良好的传感可逆性。

1.6 聚噻吩

聚噻吩^[36](Polythiophenes, PTs, 如图 10 所示)是具有良好光学性质的 π -共轭聚合物,在可见光区域具有吸收峰并能够发射较强的荧光,从而适用于对硝基爆炸物检测。然而,基于 PTs 的荧光传感器用于硝基爆炸物的相关研究较少。Venkataraman 等^[37]研究了聚噻吩侧链上对 NACs 检测灵敏度的影响。他们发现,1,2,3-三唑侧链与 NACs 具有相互作用,从而增强了 DNT 蒸汽和 TNT 蒸汽反应的荧光猝灭。另外,大体积侧链可以减小主链在薄膜中发生堆叠,而对 DNT 蒸汽检测具有更高灵敏度。例如,他们将含有 1,2,3-三唑与适当烷基侧链结构的聚噻吩制备成厚度为 30 nm 的薄膜,并将其分别与 DNT 蒸汽和 TNT 蒸汽反应 5 min 后,相应的荧光猝灭效率分别为 89% 和 47%。



PTs

图 10 聚噻吩的分子结构式^[36]

Fig. 10 Molecular structures of polythiophenes(PTs)^[36]

Saek 等^[38]通过荧光技术和导电技术结合使用,将聚噻吩环戊二烯-联噻唑聚合物作为传感材料,用于检测和鉴别 DNT 和 TNT。传统的荧光猝灭实验表明,DNT 和 TNT 均使荧光聚合物发生“turn-off”现象。但是,TNT 仍然使该聚合物的光电导性发生“turn-off”现象,而 DNT 却使该聚合物的光电导性发生“turn-on”现象。通过这种组合技术的使用,实现对 TNT 和 DNT 进行检测和鉴别,从而提高了对 TNT 和 DNT 的选择性检测。

1.7 其它荧光聚合物材料

除了上面讨论的那些典型聚合物,许多其它有机荧光聚合物对硝基爆炸物也具有灵敏性的检测。Zhang 等^[39]合成了由苯和喹啉基团组成的两种有机共轭聚合物(7 和 8,如图 11 所示),两种聚合物在溶液和薄膜中均对 TNT 均表现出灵敏性的荧光猝灭。例如,聚合物 7 和 8 对 5×10^{-6} 的 TNT 氯仿溶液检测时,其荧光猝灭效率分别为 11% 和 26%;两种共轭聚合物薄膜与饱和的 TNT 蒸气接触 1000 s

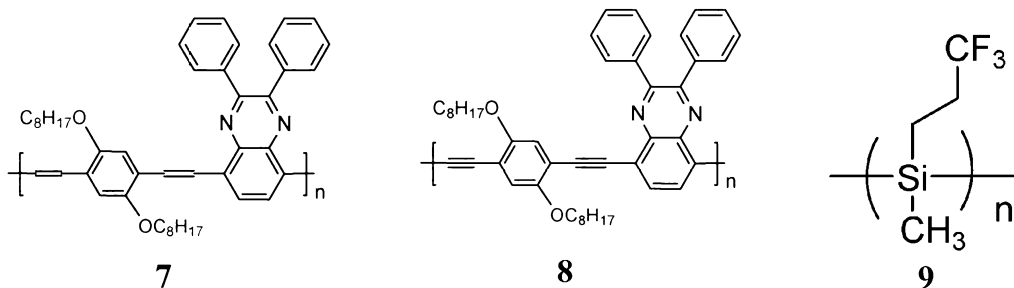


图 11 聚合物 7、8 和 9 的结构^[39, 41]

Fig. 11 Structures of polymers 7, 8, 9^[39, 41]

后,二者的猝灭效率分别为79%和85%。Zarei等^[40]使用聚乙烯醇(PVA)薄膜,用于多种硝基爆炸物检测。

改变聚合物的电荷是提高共轭聚合物CPs对爆炸物检测传感性能的另一种解决方法。例如,Hussain等^[42-43]研发了一种新型阳离子共轭电解质,实现对苦味酸(Picric Acid, PA)水溶液的高选择性和高灵敏性检测。例如,该研究小组^[43]使用共轭聚合物PFMI阳离子,合成荧光共轭聚合物纳米颗粒传感器。该传感器在100%水溶液环境中对PA的检出限为30.9 pmol/L,猝灭常数为 1.12×10^8 L/mol,这种优异的荧光检测性能是由“分子导线效应”、PFMI-NPs与PA之间的静电相互作用、光诱导电子转移(PET)以及可能存在的Förster共振能量转移(Förster Resonance Energy Transfer, FRET)等各种猝灭机理所引起。

聚硅烷具有高迁移性和独特电子性能,是性能稳定的高荧光聚合物。这些特性产生原因是 σ -共轭的Si-Si主链,与共轭聚合物类似,该主链中离域电子为激子迁移提供了一种有效的迁移路径。Fujiki和同事^[41]首次应用聚硅烷检测硝基芳香化合物(Nitroaromatics, NACs)。他们基于氟的烷基化聚硅烷9,合成了一种用于NACs检测的化学传感材料。研究发现这种材料在THF溶液中对硝基芳香化合物检测灵敏度很高,而其固体薄膜对硝基芳香化合物水溶液检测非常灵敏。该过程的荧光猝灭机理是从Si原子的 σ -共轭到NACs的硝基发生光诱导电子转移过程(Photo-induced Electron Transfer, PET)。

2 荧光小分子材料在爆炸物检测中的应用

由上述可知,荧光共轭聚合物由于其优异的摩尔吸收率、高量子效率和放大传感响应而成为一种有效的荧光传感材料。然而,聚合物材料合成路线的复杂性限制了对它们的实时监测与应用。此外,共轭聚合物的自聚集现象严重导致荧光自猝灭,这是阻碍共轭聚合物在化学传感器中应用的主要缺陷。

荧光小分子材料具有合成简单、多种荧光猝灭途径、能够检测各种爆炸物等众多优点,而成为荧光法检测爆炸物的研究热点。荧光小分子材料检测爆炸物与上述共轭聚合物检测爆炸物的主要区别是荧光猝灭的机理不同。共轭聚合物传感材料检测爆炸物的荧光猝灭方式通常为静态猝灭,而荧光小分子材料检测爆炸物的猝灭方式通常为碰撞猝灭。另一个不同之处在于共轭聚合物与单个分析物分子作用时,可以通过激子迁移使整个聚合物发生荧光猝灭,而提高其荧光猝灭效率;荧光小分子材料猝灭是以化学计量方式进行,单个猝灭剂分子只能使单个荧光分子发生猝灭,该过程没有激子迁移现象出现(如图1)。近年来,除了简单的荧光小分子之外,功能性荧光小分子纷纷出现并引起广泛关注。这些功能性小分子可以通过寡聚荧光团、自组装的小分子荧光团或将其掺杂到基质材料中,以增强与猝灭剂分子的结合能力或者形成激子迁移,在爆炸物检测方面的应用具有巨大的潜力。

2.1 卟啉

卟啉类化合物是一种通过甲烷桥(=CH-)连接4种修饰吡咯亚基团组成的杂化大环有机分子。通常,卟啉的强荧光发射在600 nm至750 nm之间的波长范围内,并广泛应用于光学领域中。此外,卟啉中的大环结构上离域的富 π -电子有利于与缺电子的NACs发生 π - π 堆叠作用,从而使卟啉广泛应用于NACs的检测。Harmon等^[44]报道了TNT与内消旋四(4-磺酸苯基)卟啉(Meso-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin, TPPS)以摩尔比1:1形成配合物。在水溶液中TNT与基态卟啉相互作用,使TPPS在645 nm和702 nm处发生荧光猝灭。其猝灭曲线是线性Stern-Volmer曲线,静态猝灭常数是1786 L/mol。该研究小组^[45]通过UV-Vis和荧光光谱,进一步研究了卟啉和TNT之间的相互作用,表明TNT与卟啉中的吡咯氮相结合形成氢键。

虽然卟啉荧光分子在爆炸物检测方面表现出了极大的潜力,但其检测灵敏度一般比前面讨论的荧光共轭聚合物低,其传感性能可以通过优化电子结构和结合特性的官能化得到进一步改善。例如,卟啉的结构修饰可通过中心卟啉核络合多种金属或由在外围化学官能化作用来实现。研究发现,猝灭方式与外围取代基和中心卟啉核的性质密切相关。利用这一点,出现了几种卟啉类材料用于改进对爆炸物检测的传感性能^[46-47]。例如,Paz等^[46]将磷酸基团连接到卟啉上,可以降低卟啉的LUMO能级,并有利于电子通过PET过程转移到TNT中。磷酸盐的羟基和吡咯-NH上的质子通过强分子间氢键相互作

用,进一步与 TNT 形成供体-受体相互作用,从而使卟啉表现出荧光猝灭效应。所设计的磷酸卟啉对 TNT 具有高度选择性,在溶液中 TNT 的检出限约为 5 nmol/L,在气相中的检出限为 10×10^{-9} mol/L。由于合适的 Lewis 酸侧基可以调节卟啉系统的电子密度,缺电子卟啉类多官能化 Lewis 酸可以有效用于选择性检测和区别硝基爆炸物^[47]。共轭分子中修饰后的 π 电子云可以对 TNT 或 PA 选择性检测。有机 π 电子系统上的 Lewis 酸促进了与 PA 的羟基发生分子间的氢键作用,由此将其与无羟基的 TNT 进行区别。

2.2 多环芳香烃和多环芳香烃衍生物

多环芳香烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)具有稠合芳环如芘、蒽、茈、萘等相似的结构特征。大多数的 PAHs 具有显著的给电子特性和较高的荧光量子效率,从而与缺电子分子形成非荧光的电荷转移配合物。PAHs 有利于芳族化合物的 π - π 相互作用,所以多环芳烃在硝基爆炸物检测应用中,特别是在 NACs 检测应用中,是一类重要的荧光小分子传感材料。

在多环芳烃中,芘及其衍生物也将广泛应用于硝基芳香爆炸物的检测。在它们的稀溶液中(如溶液浓度小于 0.001 mol/L),紫外波长范围内(波长小于 400 nm)的荧光光谱显示单体发射特性。随着溶液中荧光分子浓度的增加或者将其制备成固体状态时,形成了激基缔合物或“基激二聚体”,导致其荧光光谱峰位红移至可见光范围内。平面状的芘可以和硝基芳香化合物形成较强的 π - π 堆叠,所以缺电子硝基爆炸物能够引起芘单体和其基激二聚体发生荧光猝灭。例如, Lee 等^[48]报道了两个芘基团同侧取代杯[4]芳烃形成二芘基-杯[4]芳烃集合体。在乙腈中滴加 TNT,可以使该荧光单体($\lambda_{em} = 375$ nm)和激基复合物($\lambda_{em} = 470$ nm)均发生荧光猝灭,且 TNT 的检出限为 1.1 nmol/L。通过进一步研究单晶 X 射线衍射,实验结果表明:TNT 与两个芘基团通过分子间 π - π 相互作用,以 0.32 ~ 0.36 nm 的间距形成电荷转移络合物。接着, Cho 等^[49]报道了在一种“semi-aqueous”溶液中,二芘基“pocket”化学传感器能够检测浓度小于 2×10^{-9} mol/L 的 TNT。随着 TNT 的滴加,激基复合物荧光发射减弱,而单体荧光发射增强。与其它荧光猝灭传感器相比,这种荧光光谱的变化非常独特,可能的原因是激基复合物的形成对 TNT 检测具有干扰作用。Singla 等研究人员^[50]通过测量芘衍生物的荧光强度和荧光寿命来检测和区分缺电子爆炸物。

芘除了在溶液中的应用之外,也可被制成固态材料检测硝基爆炸物。例如, Chen 等^[51]研究了芘官能化钌(Ru)纳米粒子在硝基芳香化合物检测中的应用。金属钌作为导电介质用于扩展颗粒内的电子离域,从而使猝灭效率比相同浓度的 1-溴芘的 DMF 溶液大于 1 个数量级。Paz 等^[52]也将新型芘结构作为化学传感器用于检测爆炸物,且他们发现磷酸化的芘衍生物对 TNT 表现出较高的选择性。磷酸盐基团与芘相连形成芘四磷酸(Pyrene Tetrakisphosphonic Acid, PO)并降低 LUMO 能级,在 PO 中存在 π - π 堆叠且磷酸和 TNT 的硝基之间具有较强的氢键相互作用,从而提高对 TNT 检测的灵敏度和选择性。此外,磷酸酯基团与芘的连接有利于形成多孔或纤维状层的薄膜结构,促进了分析物扩散到薄膜中。另外,也可能是一些其他原因使 PO 的猝灭效率比 PE 要高,比如可能是 PO 中的氢键使其形成了类似于超分子聚合物的结构。

萘是另一种经常研究的多环芳烃。例如, Takeuchi 和同事^[53]合成了联萘官能化芘,通过滴涂将这种萘衍生物的氯仿-甲苯溶液(体积比 = 1:3)制成薄膜。该薄膜具有自组装纳米纤维网状结构和发射明亮的黄绿色荧光,并将其用于 DNT 蒸气和 TNT 蒸气的检测。例如,这种自组装薄膜分别与饱和 DNT 蒸气和 TNT 蒸气接触 10 min 后,其荧光猝灭效率分别为 91% 和 72%。随后,研究人员使用蒽、芘和联苯等荧光分子,开发出了类似三脚架状的化学荧光传感器,并将其用于爆炸物的检测^[54-56]。

虽然多环芳烃和它们的衍生物在爆炸物的检测中具有突出的灵敏度和良好的选择性,但是,与此相关的安全危害可能会限制它们的正常应用,从而促进其它低毒性荧光材料的发展。Meaney 和 McGuffin^[57]试图研发一种低毒性的荧光分子。他们筛选了芘、4-羟基香豆素、4-溴甲基-7-甲氧基香豆素、7-二乙氨基-4-甲基香豆素、红紫素、吡啶橙、亚甲蓝、孔雀石绿、酚红、罗丹明 6G、荧光素等 11 种多环芳烃和多环芳烃衍生物。这 11 种荧光分子对硝基化合物的检测灵敏度,是通过对硝基苯(Nitrobenzene, NB)和 4-硝基甲苯(4-Nitrotoluene, 4-NT)的猝灭常数 K_{sv} 到进行比较而得出,其选择性是通过对苯胺、苯

甲酸和苯酚等各种干扰化合物进行检测而得出。研究结果表明,在 11 种荧光材料对硝基爆炸物的检测中,红紫素、孔雀石绿和酚红硝化爆炸物的检测灵敏度和选择性与茈对硝化爆炸物的检测灵敏度和选择性相当。

2.3 量子点(Quantum Dots, QDs)

量子点(Quantum Dots, QDs)是一种具有高量子产率、宽吸收光谱、可调的窄带荧光发射和抗光漂白性能的胶态半导体纳米晶体。QDs 通常由重金属和硫族元素组成(例如 ZnSe、CdS、PdTe 和 CdSe/Te、CdHgTe 等),其尺寸小于相应材料的激子 Bohr 半径(例如, CdS 球体尺寸为 10 nm)。此外,量子点的尺寸越小,其荧光光谱越容易发生蓝移。因此,可以通过控制量子点的大小获得一定范围的颜色。由于其特殊的性质,量子点已经广泛用于荧光检测爆炸物领域^[58-59]。

Yi 等^[60]将 CdSe 量子点用于 TNT 检测,其检出限达到 2.1×10^{-8} mol/L。Luo 等^[61]研发了水溶性 L-半胱氨酸封端的 CdTe 量子点(L-cysteine capped CdTe QDs)用于检测 TNT。表面固定化的 L-半胱氨酸中富电子伯胺可以和缺电子的 TNT 分子结合,形成 Meisenheimer 复合物,从而使所合成的 QDs 发生荧光猝灭。该 QDs 对 TNT 具有选择性猝灭,其检出限为 1.1 nmol/L,这在实验室检测方法中很有前景。但是,该检测系统需要一个严格操作的 pH 范围(6.8 ~ 7.2)和较长的反应时间(150 min),这可能限制该材料在线检测和实际应用中的效用。

由于量子点的表面形貌影响荧光猝灭效率,所以量子点的表面修饰受到很大关注,将其应用于爆炸物检测以提高传感器的灵敏度。Wang 及同事^[62]报道了一种具有功能性双荧光发射量子点的比率荧光探针。如图 12 所示,红色荧光的 QDs 里面掺杂了二氧化硅纳米颗粒,其荧光性质稳定且对 TNT 具有惰性的性质。绿色荧光的 QDs 通过酰胺键的共价键结合作用,连接到二氧化硅纳米微粒,其官能化聚烯丙胺所承载的氨基与 TNT 反应,形成 Meisenheimer 络合物。由于荧光共振能量转移导致了绿色荧光猝灭,而红色荧光不发生改变。当这种比率荧光探针与不同含量的 TNT 接触后,导致两种荧光强度比例发生变化,从而显示出红色和绿色两种颜色混合的连续颜色变化,实现对 TNT 的可视化检测。所以,将该比率荧光探针作为一种视觉信号输元件,用于指示 TNT 的存在和选择性识别 TNT。由于其检测灵敏度与探针浓度无关,该比率荧光技术在可视化痕量 TNT 灵敏度检测方面具有独特的优势。根据该设计原则,该研究小组^[63]使用蓝色荧光氧化石墨烯与红色荧光 Mn 掺杂 ZnS 纳米晶体,进一步研发了双发射纳米杂化物。蓝色荧光对 TNT 没有响应,而红色荧光与 TNT 可以通过电子转移发生荧光猝灭。

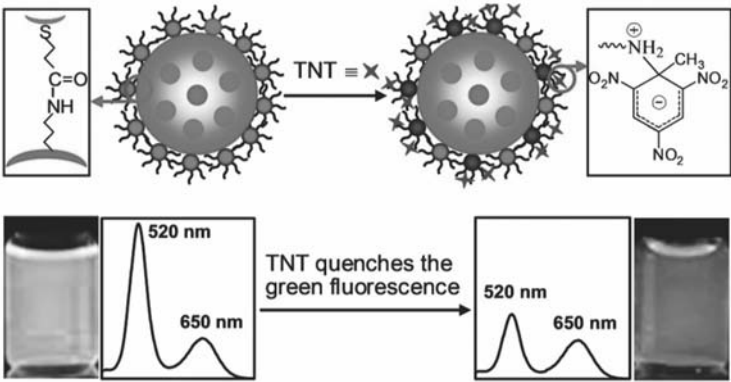


图 12 比率荧光探针的结构及其对 TNT 的可视化检测的工作原理示意图,底部图像显示了该混合荧光探针在单一波长的激发光下与定量的 TNT 接触后荧光颜色的变化^[62]

Fig. 12 Schematic illustration of the structure of the ratiometric fluorescent probe and the working principle for the visual detection of TNT. The red QDs are stabilized within the silica nanoparticle and inert to TNT. The bottom panel shows the fluorescence changes of the hybrid probe using a single wavelength excitation upon exposure to a certain amount of TNT and the corresponding digital photos of the probe solution recorded under a UV lamp^[62]

此外,大多数的量子点含有 Cd、Pb、As 等有毒元素。这些元素从量子点中泄漏,会危害人体健康和

污染生态环境,最终导致严重的环境问题和生态安全问题。因此,科研工作者提出了各种方法以解决此问题。Niu 等研究人员^[64]了一种环境友好的石墨烯量子点,并且通过 FRET 机理将其应用于爆炸物检测。Su 等^[65]利用无镉的 CuInS_2 量子点作为荧光探针,用于硝基爆炸物的检测。然而,粒子表面修饰过程需要繁琐、耗时的操作步骤,而成为当前 QDs 传感器在爆炸物检测领域应用的另一个潜在问题。因此,一种更简单、更快捷的检测方法有待开发。

近年来,荧光碳点(C-dots)因其具有其水溶性好、功能性强、抗光漂白、毒性低等优点,而备受关注。Wu 研究组^[66]通过使用水溶性胺封端的碳点作为纳米传感器,用于痕量 PA 的高灵敏度和高选择性检测,从而提出了一种简单且低毒性的检测方法(如图 13 所示)。研究发现,PA 水溶液能明显降低胺封端碳点的荧光信号,而其它硝基爆炸物和一些常用试剂只能造成少许的荧光猝灭。这是因为 PA^- 与碳点表面的一 NH_2^+ 通过强静电相互作用形成阴阳离子对,所以碳点表面的氨基在水中可以明显提高胺封端碳点对 PA 的荧光选择性反应。氨基封端的碳点在水溶液中对 PA 的检出限为大约 $1 \mu\text{mol/L}$ 。此外,Chen 等^[67]用超声波作用,成功地制备高荧光、类似碳的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片,所得到的纳米片对硝基芳香爆炸物具有高灵敏、高选择性的快速响应。

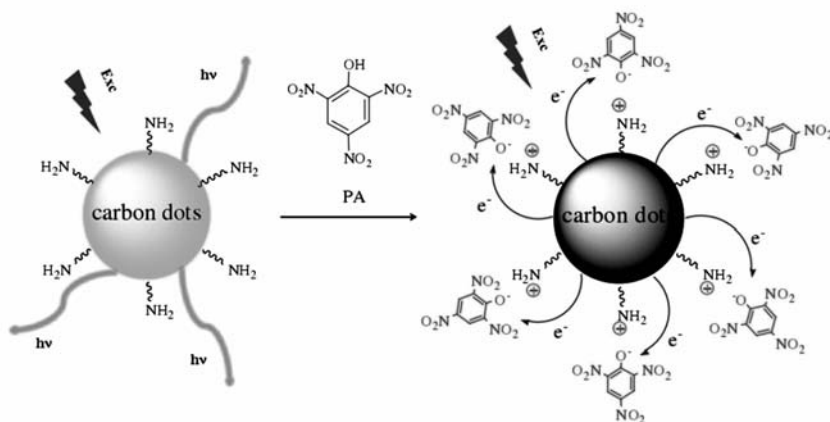


图 13 胺封端的碳点对 PA 选择性传感的示意图和与 PA 之间静电相互作用的示意图^[66]

Fig. 13 Schematic illustration of the selective sensing and the simulation result of the electrostatic interaction between PA and the amine-capped C-dots^[66]

大多数文献报道用于爆炸物检测的碳点发射蓝色荧光,有必要开发除蓝色荧光之外、具有双荧光发光颜色或其他发光颜色的碳点,这种碳点可以通过其他元素掺杂到碳纳米材料来实现。此外,与传统的半导体量子点相比,新型碳点表现出非常不同的荧光特性。因此,在不久的将来,碳点将成为荧光传感材料领域的研究热点,并广泛应用于爆炸物检测。

2.4 低聚荧光材料

众所周知,在共轭聚合物中,通过分子导线理论可以增加激子的扩散长度,从而提高共轭聚合物的荧光猝灭效率。通常,低聚荧光材料定义为具有 3 至 10 个重复单元的小分子荧光材料。因此,合成和研究低聚荧光材料是为了增强简单荧光小分子材料的激子扩散效应。由于低聚荧光材料具有独特的分子结构,所以它们具有一些独特的发光性能。例如,低聚荧光材料减少荧光自猝灭,所以荧光强度比相应单体强得多。而强荧光分子对特定缺电子硝基爆炸物发生有效荧光猝灭,从而实现低成本、高性能的化学传感器对爆炸物检测。因此,Li 等^[68-69]合成了低聚三亚苯和低聚荧蒹两种荧光材料用于硝基爆炸物的灵敏性检测。例如,Li 研究组^[68]合成了蓝色荧光低聚三亚苯传感器,其对 2,4,6-三硝基苯酚(2,4,6-Trinitrophenol, TNP)表现出非常高的灵敏度和选择性,在水溶液中 TNP 检出限为 $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$,猝灭常数 K_{sv} 高达 $1.3 \times 10^5 \text{ L/mol}$ 。低聚三亚苯作为电子供体与作为电子受体的硝基爆炸物之间发生光诱导电子转移,加速和放大了荧光猝灭过程。这种放大效应可称为“分子导线”效应,导致电子供体和受体之间形成 π 电子或电荷转移复合物,如图 14(A) 所示。使用 Chem3D Ultra8.0 软件画出所述过程的立体结构,从而确定最可能的最低能量构象(如图 14(B) 所示)。结果表明,低聚三亚苯形成螺旋状结构。这

种独特的结构可以很容易地捕捉到缺电子的分析物,形成稳定的静态复合物。因此,该猝灭过程主要是静态猝灭过程,且低聚三亚苯荧光分子和缺电子硝基化合物之间形成了电荷转移复合物。另外,该研究小组^[69]过一步直接化学氧化法,成功地合成富电子低聚荧蒽(Oligofluoranthene, OFA)。低聚荧蒽在溶液中发射非常强的青色荧光,该荧光强度比荧蒽单体荧光强度高 12.2 倍。强荧光性的低聚荧蒽对特定的缺电子化合物(如 PA)发生有效荧光猝灭和选择性响应,对苦味酸的检出限低至 1.0×10^{-12} mol/L。

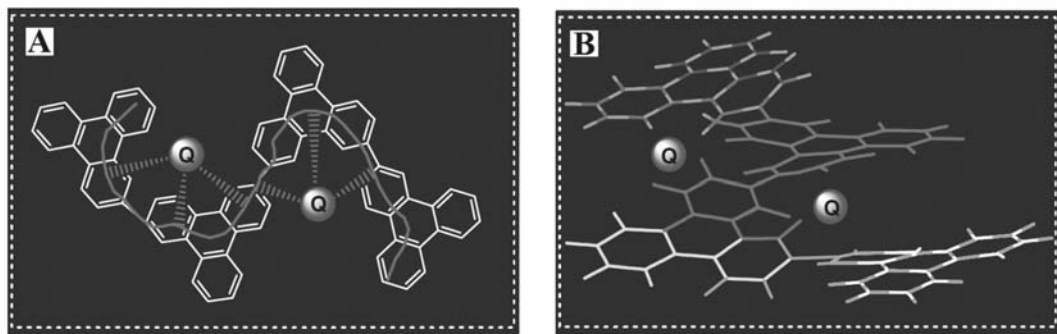


图 14 低聚三亚苯和猝灭剂(Q,蓝色小球)之间形成 π 电子转移复合物模型,其中红色实线和紫红色虚线表示 π 电子转移的“分子导线”(A)及使用 Chem3D Ultra8.0 画出上述复合物在接近最小能量状态下的 3D 模型(B)^[68]

Fig. 14 A model of the π -electron transfer complex believed to be formed between the oligotriphenylene and quenchers(Q, blue balls), where the red solidline and magenta dotted line represent the “molecular wire” pathway for transfer of the π -electrons(A). The 3D model of the above complex near the minimal energy state as found using Chem3D Ultra8.0 software(B)^[68]

2.5 自组装荧光小分子材料

旋涂、滴涂以及其它物理方法在薄膜制备中具有操作简便、有效的优点,成为薄膜制备方法中最常用方法,但溶液中传感荧光泄漏和 CPs 的荧光自猝灭都是其不可避免的问题。此外,在基板上的 CPs 薄膜厚度非常难以控制,这不仅会影响薄膜的组成和平整度,而且影响该薄膜对爆炸物检测的响应灵敏度。考虑到上述问题,Fang 等^[70]将自组装单层的荧光小分子薄膜用于爆炸物检测。Fang 课题组^[71]还利用含有苯环的连接臂,将茈基团化学自组装到玻璃基片表面,成功制备出荧光传感薄膜,并将该薄膜用于水相中 NACs 特别是 PA 的检测。该薄膜对 PA 的检出限为 1.0×10^{-8} mol/L。此后,该研究小组^[72]使用茈作为荧光团,且将低聚氧乙烯单元作为亲水性连接臂,制备出具有辨别能力的自组装单层薄膜传感器。亲水性连接臂与疏水性茈相结合,产生一种多维立体结构的微环境,用于硝基爆炸物的灵敏性和选择性检测。

2.6 其它荧光小分子材料

除了上面所讨论的小分子荧光材料之外,喹啉^[73-74]、荧光素^[75]、方酸菁染料^[76]、罗丹明^[77]、基于荧光基团的二吡咯亚甲基^[78]等其它一些新型荧光小分子材料也可用于检测爆炸物。不同类型的荧光团具有不同的特性,因此它们与爆炸物接触后具有不同的反应机理或荧光现象。

Wang 等^[73]充分利用小分子荧光材料的特殊性能,使用一种简便的方法,在疏水性官能化 8-羟基喹啉铝(Alq_3)表面旋涂一层亲水性聚合物壳,形成一种荧光复合纳米球,从而研发了一种对 PA 具有高灵敏度和高选择性检测的传感器,提出了独特的传感机理(如图 15(A)所示)。在 365 nm 的紫外灯照射下, Alq_3 发射强烈的蓝绿色荧光,是一种用于 PA 检测良好的供体电子荧光材料。与其它 NACs 相比,PA 在 365 nm 处具有明显的吸收强度,导致荧光材料的激发强度明显降低,从而在二者之间发生有效电荷转移,因此对 PA 具有高选择性检测(如图 15(B)所示)。

Xu 等^[76]采用分子内电荷转移(Intramolecular Charge Transfer, ICT)机理,发现 DNSA-SQ 检测苦味酸时,在近红外区域出现荧光增强信号,从而实现对苦味酸的灵敏性和选择性传感。DNSA-SQ 是一种两性离子方酸菁染料,其中氮原子上所带的负电荷与共轭主链所带正电荷具有静电作用,且供体基团发生

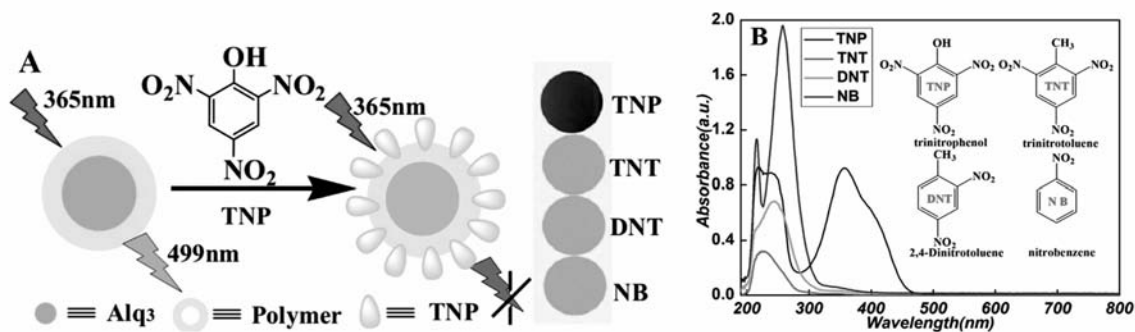


图 15 复合纳米球对 PA 选择性检测的荧光猝灭示意图(A), TNP、TNT、DNT 和 NB 的吸收光谱(B)^[73]
 Fig. 15 Scheme for the selective fluorescence quenching detection of TNP, based on the fluorescent nanocomposites; Right column shows the digital photos obtained from the nanocomposite colloidal solution in the presence of different nitroaromatics(7.0 mg/L) under UV light(365 nm) (A). Absorption spectra and respective chemical structures of TNP, TNT, DNT, and NB(4.0 mg/L). Conditions: pH = 7.0, $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$ (0.02 mol/L) solution (B)^[73]

扭曲,并垂直于方酸菁染料平面。DNSA-SQ 荧光变化是因为分子内电荷转移,且其中的二甲胺基团与 PA 发生质子化作用。所以,PA 是通过酸-碱相互作用连接到 DNSA 侧基上。但是,由于 DNSA-SQ 中的磺酸链阻止了 ICT 相互作用扩散到方酸菁染料主链中,因此,ICT 相互作用仅限于 PA 和 DNSA 部分,从而最大限度地减少它的荧光猝灭效应。此外,扭曲二甲胺苯基单元阻止方酸菁染料平面与 PA 的 $\pi\text{-}\pi$ 相互作用,降低了电子转移和能量传递的效率。PA 使方酸菁主链上的荧光信号发生稍微偏移,而不引起荧光猝灭,从而使比率量度检测 PA。合理设计 ICT 荧光分子,在成比例荧光猝灭检测方法方面具有巨大潜力。

受此启发,Sivaraman 等^[77]合成了一种基于罗丹明的衍生物,并将其作为荧光增强的化学传感器,用于苦味酸高灵敏度和高选择性的检测。在该研究中,其它 NACs 对苦味酸检测的干扰不大,因此,苦味酸浓度为皮摩尔量级时,可以很容易地被检测。

3 超分子体系在爆炸物检测中的应用

3.1 超分子聚合物

共轭聚合物已经成功地制备成商业应用的器件,“Fido”(FLIR Inc.)能够实时监测国家安全相关领域的爆炸物,但它们的制备过程通常存在合成步骤繁琐、耗时长、最终合成产率低等多种问题。此外,对于非结晶性和溶解性差的聚合物,其分子组成和结构测定比较困难。因此,有必要开发用于解决这些问题并仍使激子迁移距离较远的新型传感材料。Mukherjee 研究小组^[79-80]开发出了一系列富 π -电子的超分子聚合物用于硝基爆炸物检测。近期,该小组^[81]将苊基与苯基乙炔相键合,合成了共轭体系更大分子,并在分子外围引入羧酸基团,便于自组装形成超分子聚合体系。通过 PA 和 TNT 荧光猝灭结果表明,超分子传感器能够检测溶液中 10^{-12} mol/L 量级的硝基爆炸物。该羧酸对硝基爆炸物超高灵敏度检测的原因是在酸性环境下通过氢键作用形成了超分子聚合物,并且沿着氢键主链激发时发生激子能量迁移增强机理,如图 16 所示。此外,Bahring 等^[82]分别用单体四硫富瓦烯官能化杯[4]吡咯(TTF-C[4]P)和乙二醇二酯连接的双-2,5,7-三硝基二氰基亚甲基苄-4-羧酸乙酯(TNDCF)合成超分子低聚体系,将其作为探针用于硝基爆炸物即 1,3,5-三硝基苯(TNB)的荧光猝灭检测。值得注意的是,将爆炸物加入 TTF-C[4]P 和 TNDCF 的混合物会产生荧光增强现象。

3.2 环糊精

环糊精(Cyclodextrins, CDs)是一种由 6、7 或 8 个葡萄糖单元组成的环状低聚糖。由于葡萄糖单元的椅式构象,CDs 形貌为截头圆锥体,而不是完整的圆柱体。其结构是葡萄糖中的羟基位于锥形体外部,中心腔由骨架碳和醚类氧组成,形成一种疏水性中心腔与亲水性外表面结构。当 CDs 在极性溶剂

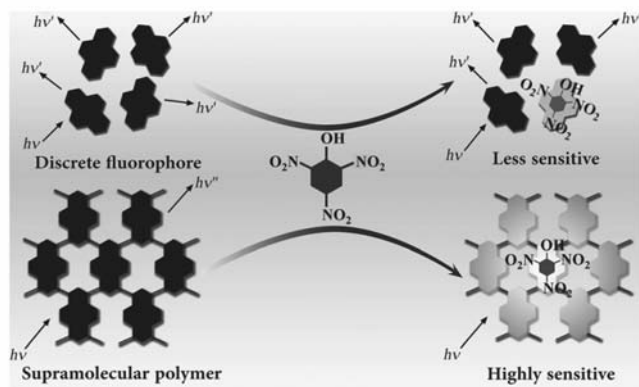


图 16 使用离散荧光团和相应的超分子聚合物荧光猝灭机理的示意图;图中,超分子荧光聚合物比离散荧光团具有更高灵敏度的原因是激发时激发时它可以通过氢键作用使激子迁移^[81]

Fig. 16 Schematic representation of the fluorescence quenching mechanism by using discrete fluorophores and the corresponding supramolecular polymers; The supramolecular polymers have a higher sensitivity compared to the discrete analogues due to the exciton migration through hydrogen bonding upon excitation^[81]

(例如水)中,CDs 内部空腔具有疏水性,因而它们能够结合疏水性荧光团(如芘和蒽等)。因此,CDs 空腔(主体)能够封装多环芳烃(PAHs)等疏水性分子(客体),并且如果 PAHs 和 CDs 腔之间大小匹配度良好,则可以形成主体-客体包合物。 α -CD、 β -CD 和 γ -CD 的腔直径为分别为 0.53、0.65 和 0.83 nm,可以选择性地容纳 PAH 分子或特定硝基爆炸物分子,以增强其传感响应^[13]。

Anslyn 等^[83]研究了基于 CDs 的荧光传感器,将其用于区分 THF/ H_2O (1/19) 溶液中 TNT 和特屈儿等芳烃、RDX、HMX (Octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine) 和 PETN (Pentaerythritol Tetranitrate) 等非芳香族化合物以及硝基爆炸物。9, 10-二苯基乙炔基蒽(9, 10-bis (phenylethynyl) anthracene, BPEA) 荧光材料对 NACs (如 TNT 和特屈儿) 具有选择性的荧光猝灭响应,而对非芳香族的硝基爆炸物没有响应。通过将 CDs 加入到溶液中,形成了 CD-BPEA 的超分子包合物。由于 BPEA (0.73 nm) 和 γ -CD 腔之间大小匹配,所以在 CD-BPEA 超分子体系中 CD 是以 γ -CD 形式存在,而不是以 α -CD 或 β -CD 形式存在。

Lü 等^[84]制备了一种 FITC- NH_2 -CD 的荧光传感器,且将其用于检测 TNT 水溶液。由于 TNT-胺复合物和环糊精上 FITC 之间能级匹配,荧光猝灭过程为 FRET 机理,从而使该传感器对 TNT 检测表现出灵敏性和选择性。采取单个环糊精分子作为荧光载体,可以大大降低供体和受体之间的距离,提高能量传递的效率,从而提高了分析物的检测灵敏度。TNT 的检出限为 20 nmol/L,而其它金属离子对在水溶液中 TNT 检测产生没有显著干扰。Silva 等^[85]也用 α -CD 与硝基芳香化合物形成包合物,以增加其水溶性,并进一步改善对硝基芳族化合物检测的灵敏度和选择性。

3.3 金属有机骨架材料

金属有机骨架(MOFs)由单一金属阳离子或金属簇阳离子与具有多个结合位点的有机配位体发生自组装,形成一维、二维或三维的扩展协调性网状结构,已经成为一类新的分子可调多孔结晶固体。MOFs 材料中的有机配位体通常含有芳香族结构或用于受激发的 π 共轭基团,从而导致光致发光。此外,金属组分也有利于光致发光。近年来,在已报道的相关研究中,MOFs 材料可能是爆炸物检测领域里使用最频繁和增长速度最快的荧光传感材料^[86]。

Zhang 等^[87]将铜离子与荧光三蝶烯-配位体组装成 3D 多孔状结构金属有机骨架(UPC-21, 即 Cu(II) MOF)。UPC-21 对 4-NP、4-DNB、NB 和 1,3-DNB 等多种硝基芳香爆炸物显示出高效的检测性能,这 4 种硝基硝基芳香化合物的猝灭常数分别为 3.097×10^6 、 1.406×10^6 、 4.420×10^5 和 1.498×10^5 L/mol。这是多孔状 Cu(II) MOF 对硝基爆炸物首次具有高灵敏度荧光检测性能。

在 MOF 的制备中,有机配位体或金属的优化是实现爆炸物优异检测性能的关键因素。Ghosh 研究

小组^[88]通过在 $[\text{Cd}(\text{ndc})_{0.5}(\text{pca})] \cdot x\text{G}$ (G = 客体分子, pca = 4-吡啶羧酸) 中引入 Lewis 碱性位点, 调节 MOFs 材料的发射光谱, 研发了一种用于苦味酸检测的传感器。通过有效的电子转移和能量传递的组合使用, 实现对苦味酸的高选择性和高灵敏性检测。MOF 在 PA 在乙腈溶液中荧光几乎完全猝灭, 而与其他硝基化合物接触后其荧光强度几乎没有变化。虽然是在有机溶剂中进行的检测且灵敏度比较差, 但是该研究为制备基于 MOF 的爆炸物传感器提供了一种新的见解。基于这些研究发现, Ghosh 等^[89]后来设计的 MOF 传感器改进了对 PA 检测的传感性能。例如, Ghosh 课题组^[90]设计并合成了一种新的 2D MOF, 这种 MOF 具有海星状排列方式和超级 π -电子富集表面, 显示出超分子导线效应。与分子大小相关的吸附研究清楚地表明, MOF 与硝基芳香族爆炸物和硝基脂肪族爆炸物的相互作用大多数发生在分子骨架的超级 π -电子富集表面上, 从而对这两类硝基爆炸物均显示出较高的猝灭效率。这种通过超分子导线效应以产生超级 π -电子富集表面的简便方法, 也可以延伸到制备如纳米材料、配位聚合物凝胶等其它新颖的基于 MOF 的化合物。

除了常用的 MOFs 材料之外, Jiang 等^[91]报道了共价有机骨架 (COFs) 的合成及其在爆炸物检测领域中的应用, 且研究结果表明, 该 COF 是一种用于高灵敏度和高选择性化学传感的良好荧光材料。此外, Pu 和同事^[92]通过三聚氰胺和对苯二甲醛之间的缩聚反应, 合成基于聚合纳米颗粒的 COF。该纳米颗粒明显提高了对 TNT 检测的选择性和灵敏度, 其检出限为 1.8 nmol/L 。

4 聚集诱导发光 (AIE) 效应荧光材料在爆炸物检测中的应用

除了上面提到的荧光材料之外, 具有聚集诱导发光 (AIE) 效应的活性荧光材料在爆炸物检测中的应用也成为近年来的研究热点^[93-95]。Tang 小组率先发现 AIE 效应是一种与上述中聚集诱导猝灭效应 (Aggregation Caused Quenching, ACQ) 完全相反的新现象。在 AIE 材料中, 一系列小分子如四苯基乙烯 (Tetraphenylethene, TPE)、三苯基苯 (Triphenylbenzene, TPB) 和噻咯均能通过聚集有效地发生荧光增强现象^[2,96] (如图 17 所示)。

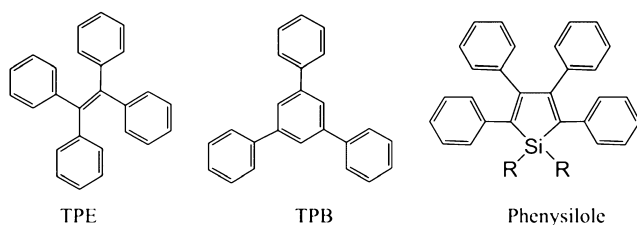


图 17 常见 AIE 材料的分子结构^[2,96]

Fig. 17 Small molecules for aggregation induced emission (AIE) materials such as tetraphenylethene (TPE), triphenylbenzene (TPB) and siloles^[2,96]

近年来, Tang 课题组^[97-102]报道了一系列含 AIE 活性基团的聚合物, 这些 AIE 活性聚合物分子溶解在其良好的溶剂里几乎不发光, 而在它们的不良溶剂中聚集或制成固体薄膜的时候发光却能够发出强烈荧光, 从而有效地用于制备硝基爆炸物检测的荧光传感器。例如, 随着溶剂水含量的增加, 含有 TPE 的聚芳基三唑显示出 AIE 现象。此外, 该聚合物在水含量为 90% 溶剂中的荧光量子产率比在纯 THF 溶剂中高出 61 倍, 并且对检测苦味酸的检出限为 $1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, 其 Stern-Volmer 常数为 $2.1 \times 10^4 \text{ L/mol}$ 。对苦味酸检测的猝灭响应中可以观察到超猝灭现象, 且随着苦味酸浓度的增加 Stern-Volmer 曲线向上弯曲^[97]。当这些 AIE 活性基团被接入 3D 超支化聚合物结构中, 对苦味酸的检测灵敏性进一步增强^[98,103]。近年来, 该课题组使用各种方法将 AIE 基团如噻咯、TPE 等引入到线性或超支化的聚合物中, 以进一步提高其检测性能。在大部分早期的研究中, 采用全固态的 AIE-活性材料对爆炸物水溶液检测居多, 而使用 AIE-活性物质对爆炸物蒸气的检测很少。Tang 等^[104]通过静电纺丝技术, 将含 AIE 基团的聚合物制成纳米纤维膜。与致密的旋涂薄膜相比, 纳米纤维膜对爆炸物蒸汽表现出更优异的传感器性能。Scherf 等^[105]合成了两种含 TPE 侧基团的聚三苯胺, 该聚合物也具有 AIE 活性并对硝基爆炸物蒸气

表现出一定的检测能力。

另外,一些螺旋形分子在溶解状态下不发光,而在聚集状态或制成固体薄膜时发光却明显增强,并使其分子内旋转受到限制(Restriction of Intra Molecular Rotation, RIR),该现象也解释为由 AIE 机理所导致。Tang 等^[100]合成了与 TPE 结构相似的 hb-PIa 和 hb-PIb,用于研究 AIE 特征和 AIE 机理。根据 RIR 机理,在 TPE 基团引入聚合物支链之后,在溶液状态下它们周围的苯环仍能自由转动,从而使聚合物不发射荧光。然而,在聚集状态下分子内旋转被限制,有效地阻止了聚合物非辐射能量的消耗途径,从而使它们发射荧光。因此,hb-PIa 和 hb-PIb 的 AIE 特征可以归因于它们的内部结构。为了进一步研究 AIE 机理,Bhalla 等^[106]基于并五苯衍生物合成了一系列 AIE 活性分子。通过对黏度、温度和荧光分辨时间的研究,这项工作表明 AIE 现象是由聚集现象形成和分子内旋转受限制所导致。

Tong 研究小组^[107]合成了一系列的含 TPE 基团的聚合物(如图 18 所示),根据聚合物链内的供体-受体结构可将其用于区别水溶液中的 TNT 和 PA。例如,聚合物 P1 包含供体基团(二乙胺苯基)和受体基团(2,1,3-苯并噻二唑,BT)形成具有强大供体-受体结构的共轭聚合物,而 P3 是一种仅有电子供体的聚合物。P1 中的受体基团带负电,与水溶液中带负电的 PA 阴离子发生静电斥力作用,从而有效地阻止 P1 与 PA 发生 PET 过程。而这种现象并没有出现在 TNT 与 P1 之间,所以 P1 对 TNT 检测具有选择性。另一方面,由于 PA 的 LUMO 能级比 TNT 的 LUMO 能级低,因此 P3 有对 PA 检测具有选择性,从而实现 P1 和 P3 两种聚合物进行区别。

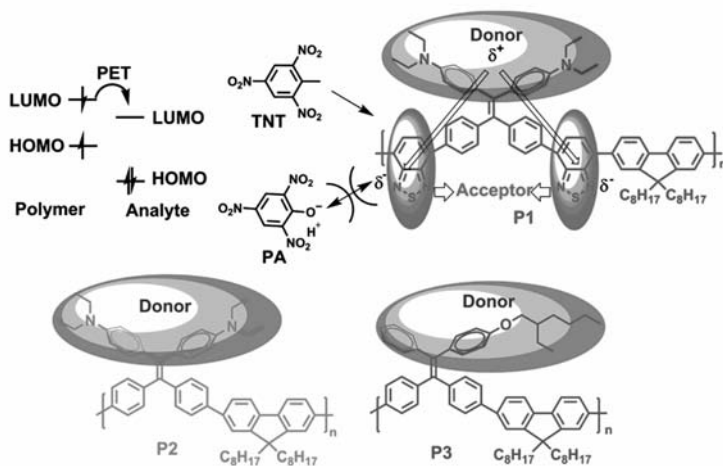


图 18 电子转移荧光猝灭过程及聚合物 P1 ~ P3 的结构^[107]

Fig. 18 Electron transfer fluorescence quenching process and structures of P1 ~ P3^[107]

Zheng 等^[108]合成了一种新颖的富电子大环状苯二氧 TPE。研究结果表明:该 1,2-苯二氧 TPE 大环腔和 TNT 之间具有 $\text{CH}_3-\pi$ 的相互作用(如图 19 所示),这种相互作用使 1,2-苯二氧 TPE 大环腔在一系

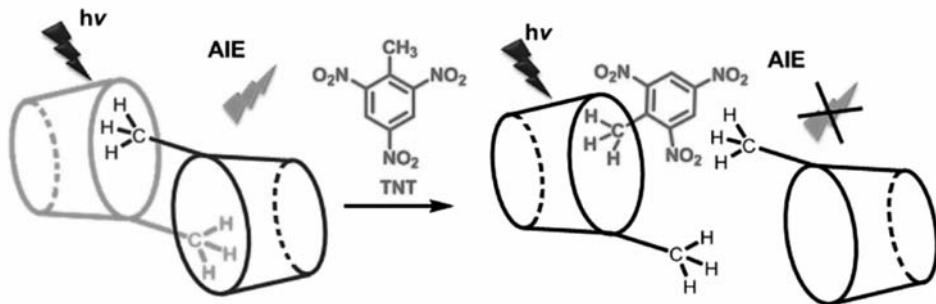


图 19 1,2-苯二氧 TPE 大环腔和 TNT 之间的 $\text{CH}_3-\pi$ 相互作用示意图^[108]

Fig. 19 Schematic representation of $\text{CH}_3-\pi$ interaction between TNT and the cavity of 1,2-benzenedioxy TPE macrocycle^[108]

列 NACs 中对 TNT 的特殊选择性起到了至关重要的作用。此外,该 TPE 大环化合物自包含二聚体加头-尾的 π - π 堆叠结构,使其在聚合状态形成一种全新的 AIE 机理,从而使该大环化合物具有高量子效率,且对 TNT 检测具有高灵敏度,检出限在 1.0×10^{-13} mol/L 量级。

除了用图 17 所示的常用小分子单元合成 AIE 活性材料之外, Bhalla 及其同事^[109]合成了两种六围六苯并蔻(Hexa-peri-hexabenzocoronene, HBC)衍生物 **10** 和 **11**(如图 20 所示),通过调节两种衍生物的聚集态溶液中水含量比例,形成具有聚集诱导发光增强效应(AIEE)的球形状聚集态。将其作为化学荧光传感器用于 PA 的检测时,与其它衍生物相比,这两种衍生物中含有的 NH_2 基团具有较高的极化性,且在酸性环境中能够发生质子化作用,因而对 PA 均具有高灵敏度和高选择性的检测性能,且其猝灭常数 K_{SV} 分别高达 3.2×10^6 和 2.0×10^6 L/mol。此外,该荧光传感器对 PA 蒸气检测达到阿克量级。此外,该研究小组^[4,110]合成了具有 AIE 效应的六苯基苯衍生物 **12** 和 **13**(如图 21 所示),用 Hg^{2+} 对其进行诱导调制而形成超分子组装体,其荧光强度进一步增大,并且对 PA 表现出选择性和灵敏性的荧光猝灭响应。

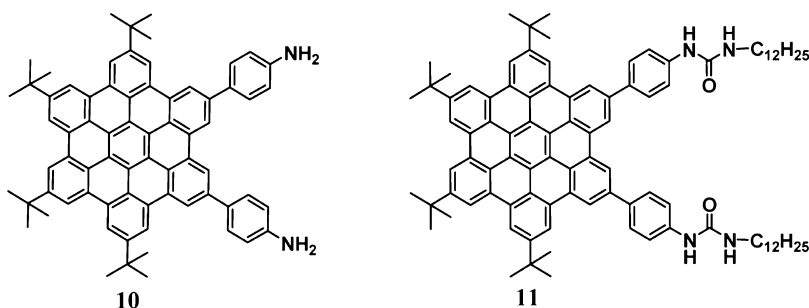


图 20 具有 AIEE 效应荧光材料 **10** 和 **11** 的分子结构式^[109]

Fig. 20 Molecular structures of aggregation induced emission enhancement (AIEE)-active hexa-peri-hexabenzocoronene-based derivatives **10** and **11**^[109]

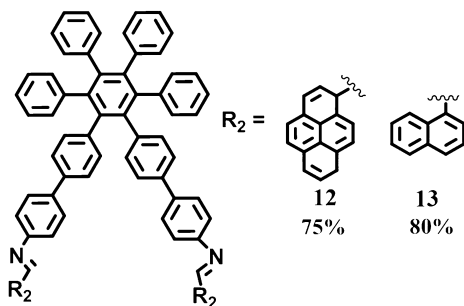


图 21 具有 AIEE 效应荧光材料 **12** 和 **13** 的分子结构式^[110]

Fig. 21 Molecular structures of AIEE-active hexaphenylbenzene derivatives **12** and **13**^[110]

Yu 研究小组^[111-112]利用纳米技术,合成了具有 AIE 活性的功能材料。这类材料集合了中孔材料的独特性能和 TPE 的 AIE 活性两种优点,从而提高了对吸附分子的质量传递,并增强二者间的相互作用。

由上述可知,几乎所有的 AIE 荧光材料对 PA 均具有灵敏性和选择性检测,其原因可能是 PA 的 LUMO 能级较低、特有的吸收光谱,或者 PA 的酸性有利于 AIE 材料中的氨基和 PA 之间酸碱相互作用的质子化。但是,目前仅有一篇文献^[113]曾报道过关于具有 AIE 活性磷光材料用于 TNT 检测,并且在实际应用中由于其检测灵敏度较低,使它没有受到广泛关注。因此,为了提高基于 AIE 荧光传感器对 TNT 检测的灵敏度,可以考虑通过以下两种途径来实现:其一,通过改变 AIE 活性材料的薄膜形貌来提高对 TNT 检测灵敏度^[114];其二,通过调整 AIE 活性材料的 LUMO 能级并且使之与 TNT 的 LUMO 能级适当匹配^[46],从而进行有效的电子转移,实现对 TNT 的高灵敏度检测。

5 静电纺丝技术制备纳米纤维薄膜在爆炸物检测中的应用

近年来,静电纺丝技术已成为一种简单且通用的技术用于制备纳米材料^[115]。它是通过对黏性溶液施加高电压,从而连续产生大量的纳米纤维^[116-117]。在静电纺丝过程中所施加的电场加速溶剂的蒸发,并在聚合物链形成自聚集状态之前,将其迅速凝结成一种固定且分散的状态^[118]。通过此方法形成的纳米纤维具有可控形貌、较高的比表面积(约1至100 m²/g)^[119]、较大的表面积与体积比值以及多孔结构等众多优点,所以被广泛应用于组织工程、过滤、电子器件、催化剂载体、增强复合材料和传感器件等方面^[120-122]。由于荧光传感器的高灵敏度和快速响应,通过静电纺丝制备的纳米纤维材料,在荧光传感方面已经发展为具有良好前景的纳米材料^[123-127]。

例如,Liu等^[128-129]在聚苯乙烯中掺杂新型荧光共轭聚合物材料,并结合静电纺丝方法,制备了具有独特多孔结构的荧光纳米纤维薄膜传感器。该传感器具有稳定的荧光特性,并对一系列的痕量硝基芳烃类爆炸物表现出较高的灵敏度以及良好的选择性。Xie等^[130]将荧光小分子掺杂到静电纺丝纳米纤维,用于爆炸物检测。Lei等^[131]采用静电纺丝技术,制备一种具有“分子导线”功能的新型荧光纳米纤维膜。由于缺电子硝基爆炸物和纳米纤维荧光传感薄膜之间较高的亲和力,使其荧光发射产生了快速、急剧荧光猝灭,所以在紫外光的激发下,将其用于超痕量硝基爆炸物和掩埋爆炸物的爆炸物的“可视化”检测。

苊在合成新型荧光材料中是一种非常有吸引力的传感材料,因此,研究者通常将其与静电纺丝技术结合使用,制备荧光纳米纤维传感器,用于爆炸物检测。Yilmaz等^[3]采用静电纺丝技术,制备高荧光苊官能化聚苯乙烯共聚物纳米纤维,用于水中TNT的痕量检测,其检出限为5 nmol/L。Lei研究小组^[132]也将荧光分子苊掺杂到聚醚砜中,制备纳米纤维传感器,并将其用于PA、TNT、DNT和RDX等爆炸物的水溶液检测,4种爆炸物的猝灭常数分别为 1.263×10^6 、 1.80×10^5 、 7.52×10^4 和 3.26×10^4 L/mol。其中,荧光纳米纤维膜对PA的猝灭常数最高,但对其选择性检测较差。

卟啉作为一类供电子荧光材料在传感器件方面受到广泛关注,因此是与静电纺丝纳米纤维结合使用的另一种常用荧光传感材料。Tao等^[133]在不加入辅助聚合物条件下,采用静电纺丝技术将卟啉直接掺杂硅胶,成功制备了表面光滑、直径均一的复合纳米纤维膜。此外,他们首次使用表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵分层状的荧光纳米纤维膜。与紧密交联的二氧化硅膜相比,该荧光纳米纤维膜因具有较大的表面积和良好的透气性,对痕量TNT蒸气显示出显著的灵敏度,但其灵敏度的大小主要依赖于所用纳米纤维的形貌和相聚合。减小纳米纤维直径,并在纤维中引入孔状结构可以大大提高所得材料的灵敏度。所得实验结果表明:在痕量爆炸物检测方面具有分层结构、掺杂卟啉的纳米纤维膜是非常实用的潜在化学器。

此后,Liu等^[134]研究了卟啉掺杂的电纺纳米纤维薄膜传感器,用于TNT、DNT、PA等多种硝基爆炸物的检测。Xu等^[135]通过静电纺丝技术,将卟啉官能化的聚酰亚胺制备成具有独特发光性能的纳米纤维。将其作为一种新型传感材料,用于TNT蒸汽的痕量检测(10×10^{-9} mol/L)。由于卟啉功能化的荧光纳米纤维比其相应的旋涂致密薄膜具有更大的比表面积,因此该纳米纤维与气体接触的表面积更大,与相同的痕量TNT蒸汽接触时具有更加明显的荧光猝灭行为。除了TNT能够使该纳米纤维发生荧光猝灭之外,DNT、PA和NB也可以使该纳米纤维发生荧光猝灭,但猝灭效率比TNT低得多。

6 结论与展望

通过以上综述我们可以发现,为了实现爆炸物的快速响应、高灵敏和高选择性的检测,绝大部分的研究工作集中在开发各种新型荧光材料上。其中,PPE共轭聚合物是一类已经用于商业化设备的材料。然而,从单体设计到聚合反应,这些聚合物需要复杂和耗时的合成路线,这是限制其产业化应用的一个瓶颈问题。近年来,共轭聚合物的耐光性问题也引起了广泛关注。而众所周知,其它经典的荧光材料,例如多环芳烃、量子点和金属-有机骨架材料也存在很多问题,如毒性,这可能污染环境并使植物、动物或人类中毒。这些潜在的问题需要研究者开发新型的、低成本的、环境友好的且性能稳定的荧光材料。

在这方面,使用高性能的荧光小分子材料作为结构单元对现有的共轭聚合物侧链进行修饰,通过更简单的一步反应来完成对聚合物侧链的修饰,这是一种非常简便的合成路线。通过精心设计聚合物的修饰位点,扩展聚合物中激子的迁移长度,从而使功能化聚合物对爆炸物检测表现出更高的灵敏度和选择性。最近报道的超分子系统虽然具有的优异的传感性能,但是仍然存在成本高和可扩展性低等问题。具有 AIE 效应的荧光分子被不断研发出来,在具有 AIE 性质的化合物中,TPE 分子具有合成方法简单、发光性能优良,而且易于功能化修饰等优点,而这些优点都非常有利于研究者对 TPE 分子进行深入的研究与应用。因此,以具有 AIE 现象的 TPE 及其衍生物作为探针是荧光检测领域的一个非常具有潜力的方向。

然而,在实际应用中传感材料还需要满足成本低、环保和长期稳定等几个要求。在这方面,研究者通过将荧光材料与静电纺丝技术相结合,已经成功地制备了一种绿色环保、性能稳定的纳米纤维传感材料。将此纳米纤维材料作为薄膜传感器用于爆炸物检测,不仅操作简便、成本低廉,而且具有高灵敏和高选择性的检测性能,从而有效地解决了其它荧光传感材料所出现的种种问题。因此,使用静电纺丝技术制备纳米纤维膜传感器成为了近年来的研究热点。

此外,研究人员应该对设计新颖的爆炸物传感系统的实际应用付出更多的努力。虽然荧光探针对于硝基芳香化合物的检测灵敏度已经达到了令人满意的程度,但是在实际情况下将其用于直接检测包装的炸弹或地雷中 TNT 蒸气、DNT 蒸气等相关问题没有解决,其检测性能也尚未可知。所以,除了在实验室对爆炸物检测之外,进一步的研究应该更加注重实际应用(如爆炸现场和交通枢纽)中爆炸物的检测。

荧光猝灭法仍然是基于荧光爆炸物检测的主要检测方法,但是,有必要利用其它荧光现象对爆炸物进行检测。理论上,任何能够引起荧光强度(猝灭或增强)、波长、各向异性或寿命等变化的实验现象都可用于爆炸物检测。可以预料的是,由于荧光增强效应几乎不受荧光背景的影响,因而是一种更灵敏的检测技术。一般来说,爆炸物所导致的荧光猝灭现象是由激发态的荧光团与缺电子爆炸物之间发生 PET 过程所导致。通过对荧光团的分子轨道优化,对于一些爆炸物可能出现电子反向转移,从而导致对于不同的爆炸物出现相反的传感现象。此外,设计一种硝基爆炸物可以中断已经存在的猝灭过程而导致荧光增强的传感系统具有非常重要的意义。在不久的将来频谱迁移和寿命变化的现象也将应用于爆炸物检测。通过利用这些现象的优势,未来将看到荧光方法在爆炸物检测中发挥更重要的作用。

在未来另一个趋势是进一步理解荧光方法对爆炸物检测的传感机理以及传感材料与传感性能之间的关系。迄今为止,在爆炸物检测中使用的大多数荧光传感材料是通过一种试验方法进行研发。因此,一种比较理想的方法是使用理论预测(如分子轨道)以合理设计传感材料。为了实现这个目标,将模拟和理论研究用于具有更好电子结构和可预测传感性能材料的合理设计和合成显得非常重要。例如,密度函数理论计算是一个从理论角度研究发光材料的电子特性和分析物相互作用的强大工具。通过调整传感材料的晶体结构、组成和孔隙率,优化电子结构、发光特性和氧化还原特性,其检测性能会显著提高,从而预测和确认用于爆炸物灵敏性和选择性检测的最合适材料,制定所用材料的可靠性标准,建立材料合成的合理路线。除了研究传感材料之外,理解分析物分子是如何扩散到传感薄膜并与发色团发生相互作用,是理论研究的另一个方向。Shaw 和同事^[136]运用石英晶体微天平(Quartz Crystal Microbalance, QCM)和中子反射率(Neutron Reflectance, NR)来分析硝基芳烃扩散到树枝状薄膜的过程,他们发现吸附过程是自发过程并与薄膜的厚度无关。QCM、NR 和 *ab initio* 量子化学计算的综合运用为硝基爆炸物在传感材料中的吸附过程提出了一种正确而深刻的见解。

尽管基于荧光方法对爆炸物探测遇到许多如灵敏度、选择性、稳定性和成本方面的挑战,但是我们相信,随着传感材料的合理设计和计算建模的不断进步,基于荧光的爆炸物传感器将有一个光明的应用前景。

参 考 文 献

[1] Germain M E, Knapp M J. Optical Explosives Detection: From Color Changes to Fluorescence Turn-On[J]. *Chem Soc Rev*,

- 2009, **38**(9):2543-2555.
- [2] Salinas Y, Martinez-Manez R, Marcos M D, *et al.* Optical Chemosensors and Reagents to Detect Explosives[J]. *Chem Soc Rev*, 2012, **41**(3):1261-1296.
- [3] Senthamizhan A, Celebioglu A, Bayir S, *et al.* Highly Fluorescent Pyrene-Functional Polystyrene Copolymer Nanofibers for Enhanced Sensing Performance of Tnt[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, **7**(38):21038-21046.
- [4] Bhalla V, Kaur S, Vij V, *et al.* Mercury-Modulated Supramolecular Assembly of a Hexaphenylbenzene Derivative for Selective Detection of Picric Acid[J]. *Inorg Chem*, 2013, **52**(9):4860-4865.
- [5] Zhang H Q, Euler W B. Detection of Gas-Phase Explosive Analytes Using Fluorescent Spectroscopy of Thin Films of Xanthene Dyes[J]. *Sens Actuators, B*, 2016, **225**:553-562.
- [6] Kartha K K, Babu S S, Srinivasan S, *et al.* Attogram Sensing of Trinitrotoluene with a Self-Assembled Molecular Gelator [J]. *J Am Chem Soc*, 2012, **134**(10):4834-4841.
- [7] Liu X, Xu Y, Jiang D. Conjugated Microporous Polymers as Molecular Sensing Devices: Microporous Architecture Enables Rapid Response and Enhances Sensitivity in Fluorescence-On and Fluorescence-Off Sensing[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, **134**(21):8738-8741.
- [8] Rochat S, Swager T M. Conjugated Amplifying Polymers for Optical Sensing Applications[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, **5**(11):4488-4502.
- [9] Yang Jye-Shane S T M. Porous Shape Persistent Fluorescent Polymer Films: An Approach to TNT Sensory Material[J]. *J Am Chem Soc*, 1998, **120**(21):5321-5322.
- [10] Wang A, Cui Y, Tao F, *et al.* Fluorescent Film Sensor for Nitroaromatics Prepared *via* Grafting a Conjugated Polymer on a Glass Slide Surface[J]. *Russ J Phys Chem A*, 2016, **90**(2):399-405.
- [11] Zhou L L, Li M, Lu H Y, *et al.* Benzo[5] helicene-based Conjugated Polymers: Synthesis, Photophysical Properties, and Application for the Detection of Nitroaromatic Explosives[J]. *Polym Chem*, 2016, **7**(2):310-318.
- [12] Thomas S W, III, Joly G D, Swager T M. Chemical Sensors Based on Amplifying Fluorescent Conjugated Polymers[J]. *Chem Rev*, 2007, **107**(4):1339-1386.
- [13] Sun X, Wang Y, Lei Y. Fluorescence Based Explosive Detection: From Mechanisms to Sensory Materials[J]. *Chem Soc Rev*, 2015, **44**(22):8019-8061.
- [14] Chang C P, Chao C Y, Huang J H, *et al.* Fluorescent Conjugated Polymer Films as TNT Chemosensors[J]. *Synth Met*, 2004, **144**(3):297-301.
- [15] Chen L H, McBranch D, Wang R, *et al.* Surfactant-Induced Modification of Quenching of Conjugated Polymer Fluorescence by Electron Acceptors: Applications for Chemical Sensing[J]. *Chem Phys Lett*, 2000, **330**(1/2):27-33.
- [16] Duniho T L, Laughlin B J, Buelt A A, *et al.* Conjugated Polymers for the Fluorescent Detection of Nitroaromatics: Influence of Side-Chain Sterics and Pi-System Electronics[J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2014, **52**(10):1487-1492.
- [17] Gopalakrishnan D, Dichtel W R. Direct Detection of RDX Vapor Using a Conjugated Polymer Network[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, **135**(22):8357-8362.
- [18] Feng L, Li H, Qu Y, *et al.* Detection of TNT Based on Conjugated Polymer Encapsulated in Mesoporous Silica Nanoparticles Through FRET[J]. *Chem Commun*, 2012, **48**(38):4633-4635.
- [19] Zhang H, Feng L, Liu B, *et al.* Conjugation of PPV Functionalized Mesoporous Silica Nanoparticles with Graphene Oxide for Facile and Sensitive Fluorescence Detection of TNT in Water Through FRET[J]. *Dyes Pigm*, 2014, **101**:122-129.
- [20] Cotts P M, Swager T M, Zhou Q. Equilibrium Flexibility of a Rigid Linear Conjugated Polymer[J]. *Macromolecules*, 1996, **29**(23):7323-7328.
- [21] Yang J S, Swager T M. Porous Shape Persistent Fluorescent Polymer Films: An Approach to TNT Sensory Materials[J]. *J Am Chem Soc*, 1998, **120**(21):5321-5322.
- [22] Zyryanov G V, Palacios M A, Anzenbacher P Jr. Simple Molecule-Based Fluorescent Sensors for Vapor Detection of TNT [J]. *Org Lett*, 2008, **10**(17):3681-3684.
- [23] Yamaguchi S, Swager T M. Oxidative Cyclization of Bis(Biaryl) Acetylenes: Synthesis and Photophysics of Dibenzo G, P Chrysene-Based Fluorescent Polymers[J]. *J Am Chem Soc*, 2001, **123**(48):12087-12088.
- [24] Zahn S, Swager T M. Three-Dimensional Electronic Delocalization in Chiral Conjugated Polymers[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2002, **41**(22):4225-4230.
- [25] Cox J R, Mueller P, Swager T M. Interrupted Energy Transfer: Highly Selective Detection of Cyclic Ketones in the Vapor Phase[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**(33):12910-12913.
- [26] He G, Yan N, Yang J, *et al.* Pyrene-Containing Conjugated Polymer-Based Fluorescent Films for Highly Sensitive and Selective Sensing of TNT in Aqueous Medium[J]. *Macromolecules*, 2011, **44**(12):4759-4766.
- [27] Sabatani E, Kalisky Y, Berman A, *et al.* Photoluminescence of Polydiacetylene Membranes on Porous Silicon Utilized for

- Chemical Sensors[J]. *Opt Mater*, 2008, **30**(11):1766-1774.
- [28] Lee W E, Oh C J, Kang I K, *et al.* Diphenylacetylene Polymer Nanofiber Mats Fabricated by Freeze Drying: Preparation and Application for Explosive Sensors[J]. *Macromol Chem Phys*, 2010, **211**(17):1900-1908.
- [29] Liang Z, Chen H, Wang X, *et al.* F127/Conjugated Polymers Fluorescent Micelles for Trace Detection of Nitroaromatic Explosives[J]. *Dyes Pigm*, 2016, **125**:367-374.
- [30] Marks P, Cohen S, Levine M. Highly Efficient Quenching of Nanoparticles for the Detection of Electron-Deficient Nitroaromatics[J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2013, **51**(19):4150-4155.
- [31] Xu B, Xu Y, Wang X, *et al.* Porous Films Based on a Conjugated Polymer Gelator for Fluorescent Detection of Explosive Vapors[J]. *Polym Chem*, 2013, **4**(19):5056-5059.
- [32] Venkatramaiah N, Kumar S, Patil S. Fluoranthene Based Fluorescent Chemosensors for Detection of Explosive Nitroaromatics[J]. *Chem Commun*, 2012, **48**(41):5007-5009.
- [33] Leng H, Wu W. Synthesis of a Novel Fluorene-Based Conjugated Polymer with Pendent Bulky Caged Adamantane Moieties and Its Application in the Detection of Trace DNT Explosives[J]. *React Funct Polym*, 2012, **72**(3):206-211.
- [34] Nie H, Zhao Y, Zhang M, *et al.* Detection of TNT Explosives with a New Fluorescent Conjugated Polycarbazole Polymer [J]. *Chem Commun*, 2011, **47**(4):1234-1236.
- [35] Wang D H, Cui Y Z, Tao F R, *et al.* A Novel Film of Conjugated Polymer Grafted onto Gelatin for Detecting Nitroaromatics Vapor with Excellent Inhibiting Photobleaching[J]. *Sens Actuators, B*, 2016, **225**:319-326.
- [36] Kim H N, Guo Z, Zhu W, *et al.* Recent Progress on Polymer-Based Fluorescent and Colorimetric Chemosensors[J]. *Chem Soc Rev*, 2011, **40**(1):79-93.
- [37] Nagarjuna G, Kumar A, Kokil A, *et al.* Enhancing Sensing of Nitroaromatic Vapours by Thiophene-Based Polymer Films [J]. *J Mater Chem*, 2011, **21**(41):16597-16602.
- [38] Balan B, Vijayakumar C, Tsuji M, *et al.* Detection and Distinction of DNT and TNT with a Fluorescent Conjugated Polymer Using the Microwave Conductivity Technique[J]. *J Phys Chem B*, 2012, **116**(34):10371-10378.
- [39] Chen S, Zhang Q, Zhang J, *et al.* Synthesis of Two Conjugated Polymers as TNT Chemosensor Materials[J]. *Sens Actuators, B*, 2010, **149**(1):155-160.
- [40] Zarei A R, Ghazanchay B. Design and Fabrication of Optical Chemical Sensor for Detection of Nitroaromatic Explosives Based on Fluorescence Quenching of Phenol Red Immobilized Poly(vinyl Alcohol) Membrane[J]. *Talanta*, 2016, **150**:162-168.
- [41] Saxena A, Fujiki M, Rai R, *et al.* Fluoroalkylated Polysilane Film as a Chemosensor for Explosive Nitroaromatic Compounds [J]. *Chem Mater*, 2005, **17**(8):2181-2185.
- [42] Hussain S, Malik A H, Afroz M A, *et al.* Ultrasensitive Detection of Nitroexplosive - Picric Acid Via a Conjugated Polyelectrolyte in Aqueous Media and Solid Support[J]. *Chem Commun*, 2015, **51**(33):7207-7210.
- [43] Malik A H, Hussain S, Kalita A, *et al.* Conjugated Polymer Nanoparticles for the Amplified Detection of Nitro-Explosive Picric Acid on Multiple Platforms[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, **7**(48):26968-26976.
- [44] Rahman M, Harmon H J. Absorbance Change and Static Quenching of Fluorescence of Meso-Tetra(4-Sulfonatophenyl) Porphyrin (TPPS) by Trinitrotoluene (TNT) [J]. *Spectrochim Acta, Part A*, 2006, **65**(3-4):901-906.
- [45] Hikal W M, Harmon H J. Early Events in 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) Degradation by Porphyrins: Binding of TNT to Porphyrin by Hydrophobic and Hydrogen Bonds[J]. *J Hazard Mater*, 2008, **154**(1-3):826-831.
- [46] Venkatramaiah N, Pereira C F, Mendes R F, *et al.* Phosphonate Appended Porphyrins as Versatile Chemosensors for Selective Detection of Trinitrotoluene[J]. *Anal Chem*, 2015, **87**(8):4515-4522.
- [47] Swamy C A P, Thilagar P. Polyfunctional Lewis Acids: Intriguing Solid-State Structure and Selective Detection and Discrimination of Nitroaromatic Explosives[J]. *Chem Eur J*, 2015, **21**(24):8874-8882.
- [48] Lee Y H, Liu H, Lee J Y, *et al.* Dipyrenylcalix [4] arene-A Fluorescence-Based Chemosensor for Trinitroaromatic Explosives[J]. *Chem Eur J*, 2010, **16**(20):5895-5901.
- [49] Kim S B, Lee E B, Choi J H, *et al.* Simple Fluorescent Chemosensors for TNT: One-Step Synthesis[J]. *Tetrahedron*, 2013, **69**(23):4652-4656.
- [50] Singla P, Kaur P, Singh K. Discrimination in Excimer Emission Quenching of Pyrene by Nitroaromatics[J]. *Tetrahedron Lett*, 2015, **56**(18):2311-2314.
- [51] Chen W, Zuckerman N B, Konopelski J P, *et al.* Pyrene-Functionalized Ruthenium Nanoparticles as Effective Chemosensors for Nitroaromatic Derivatives[J]. *Anal Chem*, 2010, **82**(2):461-465.
- [52] Venkatramaiah N, Firmino A D G, Paz F A A, *et al.* Fast Detection of Nitroaromatics Using Phosphonate Pyrene Motifs as Dual Chemosensors[J]. *Chem Commun*, 2014, **50**(68):9683-9686.
- [53] Vijayakumar C, Tobin G, Schmitt W, *et al.* Detection of Explosive Vapors with a Charge Transfer Molecule: Self-Assembly

- Assisted Morphology Tuning and Enhancement in Sensing Efficiency[J]. *Chem Commun*,2010,**46**(6):874-876.
- [54] Roy B,Bar A K,Gole B,*et al.* Fluorescent Tris-Imidazolium Sensors for Picric Acid Explosive[J]. *J Org Chem*,2013,**78**(3):1306-1310.
- [55] Niamnont N, Kimpitak N, Wongravee K, *et al.* Tunable Star-Shaped Triphenylamine Fluorophores for Fluorescence Quenching Detection and Identification of Nitro-Aromatic Explosives[J]. *Chem Commun*,2013,**49**(8):780-782.
- [56] Pramanik S, Bhalla V, Kumar M. Hexaphenylbenzene-Based Fluorescent Aggregates for Ratiometric Detection of Cyanide Ions at Nanomolar Level; Set-Reset Memorized Sequential Logic Device[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*,2014,**6**(8):5930-5939.
- [57] Meaney M S, McGuffin V L. Investigation of Common Fluorophores for the Detection of Nitrated Explosives by Fluorescence Quenching[J]. *Anal Chim Acta*,2008,**610**(1):57-67.
- [58] Peveler W J, Roldan A, Hollingsworth N, *et al.* Multichannel Detection and Differentiation of Explosives with a Quantum Dot Array[J]. *ACS Nano*,2016,**10**(1):1139-1146.
- [59] An N, Gonzalez C M, Sinelnikov R, *et al.* Detection of Nitroaromatics in the Solid, Solution, and Vapor Phases Using Silicon Quantum Dot Sensors[J]. *Nanotechnology*,2016,**27**(10):105501.
- [60] Yi K Y. Application of Cdse Quantum Dots for the Direct Detection of Tnt[J]. *Forensic Sci Int*,2016,**259**:101-105.
- [61] Chen Y, Chen Z, He Y, *et al.* L-Cysteine-Capped CdTe QD-Based Sensor for Simple and Selective Detection of Trinitrotoluene[J]. *Nanotechnology*,2010,**21**(12):125502.
- [62] Zhang K, Zhou H, Mei Q, *et al.* Instant Visual Detection of Trinitrotoluene Particulates on Various Surfaces by Ratiometric Fluorescence of Dual-Emission Quantum Dots Hybrid[J]. *J Am Chem Soc*,2011,**133**(22):8424-8427.
- [63] Zhang K, Yang L, Zhu H, *et al.* Selective Visual Detection of Trace Trinitrotoluene Residues Based on Dual-Color Fluorescence of Graphene Oxide-Nanocrystals Hybrid Probe[J]. *Analyst*,2014,**139**(10):2379-2385.
- [64] Fan L, Hu Y, Wang X, *et al.* Fluorescence Resonance Energy Transfer Quenching at the Surface of Graphene Quantum Dots for Ultrasensitive Detection of Tnt[J]. *Talanta*,2012,**101**:192-197.
- [65] Liu S, Shi F, Chen L, *et al.* Bovine Serum Albumin Coated CuInS₂ Quantum Dots as a Near-Infrared Fluorescence Probe for 2,4,6-Trinitrophenol Detection[J]. *Talanta*,2013,**116**:870-875.
- [66] Niu Q, Gao K, Lin Z, *et al.* Amine-Capped Carbon Dots as a Nanosensor for Sensitive and Selective Detection of Picric Acid in Aqueous Solution Via Electrostatic Interaction[J]. *Anal Methods*,2013,**5**(21):6228-6233.
- [67] Chen H Y, Ruan L W, Jiang X, *et al.* Trace Detection of Nitro Aromatic Explosives by Highly Fluorescent *g*-C₃N₄ Nanosheets[J]. *Analyst*,2015,**140**(2):637-643.
- [68] Liao Y Z, Strong V, Wang Y, *et al.* Oligotriphenylene Nanofiber Sensors for Detection of Nitro-Based Explosives[J]. *Adv Funct Mater*,2012,**22**(4):726-735.
- [69] Li X G, Liao Y Z, Huang M R, *et al.* Ultra-Sensitive Chemosensors for Fe(Ⅲ) and Explosives Based on Highly Fluorescent Oligofluoranthene[J]. *Chem Sci*,2013,**4**(5):1970-1978.
- [70] Ding L, Fang Y. Chemically Assembled Monolayers of Fluorophores as Chemical Sensing Materials[J]. *Chem Soc Rev*,2010,**39**(11):4258-4273.
- [71] Du H, He G, Liu T, *et al.* Preparation of Pyrene-Functionalized Fluorescent Film with a Benzene Ring in Spacer and Sensitive Detection to Picric Acid in Aqueous Phase[J]. *J Photochem Photobiol, A*,2011,**217**(2-3):356-362.
- [72] Ding L, Liu Y, Cao Y, *et al.* A Single Fluorescent Self-Assembled Monolayer Film Sensor with Discriminatory Power[J]. *J Mater Chem*,2012,**22**(23):11574-11582.
- [73] Ma Y, Li H, Peng S, *et al.* Highly Selective and Sensitive Fluorescent Paper Sensor for Nitroaromatic Explosive Detection [J]. *Anal Chem*,2012,**84**(19):8415-8421.
- [74] Feng L, Wang C, Ma Z, *et al.* 8-Hydroxyquinoline Functionalized ZnS Nanoparticles Capped with Amine Groups: A Fluorescent Nanosensor for the Facile and Sensitive Detection of Tnt through Fluorescence Resonance Energy Transfer[J]. *Dyes Pigm*,2013,**97**(1):84-91.
- [75] Zou W S, Wang Y Q, Wang F, *et al.* Selective Fluorescence Response and Magnetic Separation Probe for 2,4,6-Trinitrotoluene Based on Iron Oxide Magnetic Nanoparticles[J]. *Anal Bioanal Chem*,2013,**405**(14):4905-4912.
- [76] Xu Y, Li B, Li W, *et al.* "ICT-Not-Quenching" Near Infrared Ratiometric Fluorescent Detection of Picric Acid in Aqueous Media[J]. *Chem Commun*,2013,**49**(42):4764-4766.
- [77] Sivaraman G, Vidya B, Chellappa D. Rhodamine Based Selective Turn-on Sensing of Picric Acid[J]. *RSC Adv*,2014,**4**(58):30828-30831.
- [78] Madhu S, Bandela A, Ravikanth M. Bodipy Based Fluorescent Chemodosimeter for Explosive Picric Acid in Aqueous Media and Rapid Detection in the Solid State[J]. *RSC Adv*,2014,**4**(14):7120-7123.
- [79] Gole B, Shanmugaraju S, Bar A K, *et al.* Supramolecular Polymer for Explosives Sensing: Role of H-Bonding in

- Enhancement of Sensitivity in the Solid State[J]. *Chem Commun*,2011,**47**(36):10046-10048.
- [80] Shanmugaraju S, Jadhav H, Karthik R, *et al.* Electron Rich Supramolecular Polymers as Fluorescent Sensors for Nitroaromatics[J]. *RSC Adv*,2013,**3**(15):4940-4950.
- [81] Gole B, Song W, Lackinger M, *et al.* Explosives Sensing by Using Electron-Rich Supramolecular Polymers: Role of Intermolecular Hydrogen Bonding in Significant Enhancement of Sensitivity[J]. *Chem Eur J*,2014,**20**(42):13662-13680.
- [82] Bahrng S, Martin-Gomis L, Olsen G, *et al.* Design and Sensing Properties of a Self-Assembled Supramolecular Oligomer [J]. *Chem Eur J*,2016,**22**(6):1958-1967.
- [83] Ponnuru A, Anslyn E V. A Fluorescence-Based Cyclodextrin Sensor to Detect Nitroaromatic Explosives[J]. *Supramol Chem*, 2010,**22**(1):65-71.
- [84] Feng L, Tong C, He Y, *et al.* A Novel FRET-Based Fluorescent Chemosensor of Beta-Cyclodextrin Derivative for TNT Detection in Aqueous Solution[J]. *J Lumin*,2014,**146**:502-507.
- [85] Algarra M, Campos B B, Miranda M S, *et al.* CdSe Quantum Dots Capped PAMAM Dendrimer Nanocomposites for Sensing Nitroaromatic Compounds[J]. *Talanta*,2011,**83**(5):1335-1340.
- [86] Hu Z, Deibert B J, Li J. Luminescent Metal-Organic Frameworks for Chemical Sensing and Explosive Detection[J]. *Chem Soc Rev*,2014,**43**(16):5815-5840.
- [87] Zhang M, Zhang L, Xiao Z, *et al.* Pentiptycene-Based Luminescent Cu(II) MOF Exhibiting Selective Gas Adsorption and Unprecedentedly High-Sensitivity Detection of Nitroaromatic Compounds(Nacs)[J]. *Sci Rep*,2016,**6**:20672.
- [88] Nagarkar S S, Joarder B, Chaudhari A K, *et al.* Highly Selective Detection of Nitro Explosives by a Luminescent Metal-Organic Framework[J]. *Angew Chem Int Ed*,2013,**52**(10):2881-2885.
- [89] Nagarkar S S, Desai A V, Ghosh S K. A Fluorescent Metal-Organic Framework for Highly Selective Detection of Nitro Explosives in the Aqueous Phase[J]. *Chem Commun*,2014,**50**(64):8915-8918.
- [90] Chaudhari A K, Nagarkar S S, Joarder B, *et al.* A Continuous Pi-Stacked Starfish Array of Two-Dimensional Luminescent Mof for Detection of Nitro Explosives[J]. *Cryst Growth Des*,2013,**13**(8):3716-3721.
- [91] Dalapati S, Jin S, Gao J, *et al.* An Azine-Linked Covalent Organic Framework[J]. *J Am Chem Soc*,2013,**135**(46):17310-17313.
- [92] Liu J, Yang S, Li F, *et al.* Highly Fluorescent Polymeric Nanoparticles Based on Melamine for Facile Detection of TNT in Soil[J]. *J Mater Chem A*,2015,**3**(18):10069-10076.
- [93] Wang H, Liang Y, Xie H, *et al.* Unexpected SiMe₃ Effect on Color-Tunable and Fluorescent Probes of Dendritic Polyphenyl Naphthalimides with Aggregation-Induced Emission Enhancement[J]. *J Mater Chem C*,2016,**4**(4):745-750.
- [94] Zhao Z, Jiang T, Guo Y, *et al.* Silole-Containing Poly(Silylenevinylene) S: Synthesis, Characterization, Aggregation-Enhanced Emission, and Explosive Detection[J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*,2012,**50**(11):2265-2274.
- [95] Li J, Liu J, Lam J W Y, *et al.* Poly(Arylene Ynonylene) with an Aggregation-Enhanced Emission Characteristic: A Fluorescent Sensor for Both Hydrazine and Explosive Detection[J]. *RSC Adv*,2013,**3**(22):8193-8196.
- [96] Hu R, Leung N L C, Tang B Z. AIE Macromolecules: Syntheses, Structures and Functionalities[J]. *Chem Soc Rev*,2014,**43**(13):4494-4562.
- [97] Qin A, Tang L, Lam J W Y, *et al.* Metal-Free Click Polymerization: Synthesis and Photonic Properties of Poly(Aroyltriazole)s[J]. *Adv Funct Mater*,2009,**19**(12):1891-1900.
- [98] Lu P, Lam J W Y, Liu J, *et al.* Aggregation-Induced Emission in a Hyperbranched Poly(Silylenevinylene) and Superamplification in Its Emission Quenching by Explosives[J]. *Macromol Rapid Commun*,2010,**31**(9/10):834-839.
- [99] Hu R, Lam J W Y, Liu J, *et al.* Hyperbranched Conjugated Poly(Tetraphenylethene): Synthesis, Aggregation-Induced Emission, Fluorescent Photopatterning, Optical Limiting and Explosive Detection[J]. *Polym Chem*,2012,**3**(6):1481-1489.
- [100] Li H, Wu H, Zhao E, *et al.* Hyperbranched Poly(Aroxycarbonyltriazole)s: Metal-Free Click Polymerization, Light Refraction, Aggregation-Induced Emission, Explosive Detection, and Fluorescent Patterning[J]. *Macromolecules*,2013,**46**(10):3907-3914.
- [101] Hu R, Luis Maldonado J, Rodriguez M, *et al.* Luminogenic Materials Constructed from Tetraphenylethene Building Blocks: Synthesis, Aggregation-Induced Emission, Two-Photon Absorption, Light Refraction, and Explosive Detection[J]. *J Mater Chem*,2012,**22**(1):232-240.
- [102] Zhou H, Li J, Chua M H, *et al.* Poly(Acrylate) with a Tetraphenylethene Pendant with Aggregation-Induced Emission (AIE) Characteristics: Highly Stable AIE-Active Polymer Nanoparticles for Effective Detection of Nitro Compounds[J]. *Polym Chem*,2014,**5**(19):5628-5637.
- [103] Liu J, Zhong Y, Lu P, *et al.* A Superamplification Effect in the Detection of Explosives by a Fluorescent Hyperbranched Poly(Silylenephenylene) with Aggregation-Enhanced Emission Characteristics[J]. *Polym Chem*,2010,**1**(4):426-429.

- [104] Zhou H, Ye Q, Neo W T, *et al.* Electrospun Aggregation-Induced Emission Active Poss-Based Porous Copolymer Films for Detection of Explosives[J]. *Chem Commun*, 2014, **50**(89):13785-13788.
- [105] Dong W, Pan Y, Fritsch M, *et al.* High Sensitivity Sensing of Nitroaromatic Explosive Vapors Based on Polytriphenylamines with AIE-Active Tetraphenylethylene Side Groups[J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2015, **53**(15):1753-1761.
- [106] Kaur S, Gupta A, Bhalla V, *et al.* Pentacenequinone Derivatives: Aggregation-Induced Emission Enhancement, Mechanism and Fluorescent Aggregates for Superamplified Detection of Nitroaromatic Explosives[J]. *J Mater Chem C*, 2014, **2**(35):7356-7363.
- [107] Xu B, Wu X, Li H, *et al.* Selective Detection of TNT and Picric Acid by Conjugated Polymer Film Sensors with Donor-Acceptor Architecture[J]. *Macromolecules*, 2011, **44**(13):5089-5092.
- [108] Feng H T, Wang J H, Zheng Y S. $\text{CH}_3\cdots\pi$ Interaction of Explosives with Cavity of a TPE Macrocyclic: The Key Cause for Highly Selective Detection of TNT[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, **6**(22):20067-20074.
- [109] Vij V, Bhalla V, Kumar M. Attogram Detection of Picric Acid by Hexa-Peri-Hexabenzocoronene-Based Chemosensors by Controlled Aggregation-Induced Emission Enhancement[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, **5**(11):5373-5380.
- [110] Pramanik S, Bhalla V, Kumar M. Mercury Assisted Fluorescent Supramolecular Assembly of Hexaphenylbenzene Derivative for Femtogram Detection of Picric Acid[J]. *Anal Chim Acta*, 2013, **793**:99-106.
- [111] Li D, Liu J, Kwok R T K, *et al.* Supersensitive Detection of Explosives by Recyclable AIE Luminogen-Functionalized Mesoporous Materials[J]. *Chem Commun*, 2012, **48**(57):7167-7169.
- [112] Miao C, Li D, Zhang Y, *et al.* AIE Luminogen Functionalized Mesoporous Silica Nanoparticles as Efficient Fluorescent Sensor for Explosives Detection in Water[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2014, **196**:46-50.
- [113] Bejoymohandas K S, George T M, Bhattacharya S, *et al.* AIPE-Active Green Phosphorescent Iridium (III) Complex Impregnated Test Strips for the Vapor-Phase Detection of 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) [J]. *J Mater Chem C*, 2014, **2**(3):515-523.
- [114] Tao S, Yin J, Li G. High-Performance TNT Chemosensory Materials Based on Nanocomposites with Bimodal Porous Structures[J]. *J Mater Chem*, 2008, **18**(40):4872-4878.
- [115] Kim Y J, Seong D Y. Effect of Polymer Matrix on the Sensitivity of Microfibrous Fluorescent Chemosensor Containing Dendritic Porphyrin for the Detection of Dopamine[J]. *J Mater Sci*, 2013, **48**(9):3486-3493.
- [116] Xing C, Guan J, Li Y, *et al.* Effect of a Room-Temperature Ionic Liquid on the Structure and Properties of Electrospun Poly(vinylidene fluoride) Nanofibers[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, **6**(6):4447-4457.
- [117] Jo S, Kim J, Noh J, *et al.* Conjugated Polymer Dots-on-Electrospun Fibers as a Fluorescent Nanofibrous Sensor for Nerve Gas Stimulant[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, **6**(24):22884-22893.
- [118] Lu P, Xia Y. Maneuvering the Internal Porosity and Surface Morphology of Electrospun Polystyrene Yarns by Controlling the Solvent and Relative Humidity[J]. *Langmuir*, 2013, **29**(23):7070-7078.
- [119] Zhang Y, Kim J J, Chen D, *et al.* Electrospun Polyaniline Fibers as Highly Sensitive Room Temperature Chemiresistive Sensors for Ammonia and Nitrogen Dioxide Gases[J]. *Adv Funct Mater*, 2014, **24**(25):4005-4014.
- [120] Wu J, Wang N, Zhao Y, *et al.* Electrospinning of Multilevel Structured Functional Micro-/Nanofibers and Their Applications[J]. *J Mater Chem A*, 2013, **1**(25):7290-7305.
- [121] Lin M, Zou H Y, Yang T, *et al.* An Inner Filter Effect Based Sensor of Tetracycline Hydrochloride as Developed by Loading Photoluminescent Carbon Nanodots in the Electrospun Nanofibers[J]. *Nanoscale*, 2016, **8**(5):2999-3007.
- [122] del Mercato L L, Moffa M, Rinaldi R, *et al.* Ratiometric Organic Fibers for Localized and Reversible Ion Sensing with Micrometer-Scale Spatial Resolution[J]. *Small*, 2015, **11**(48):6417-6424.
- [123] Hua K-Y, Deng C-M, He C, *et al.* Organic Semiconductors-Coated Polyacrylonitrile(PAN) Electrospun Nanofibrous Mats for Highly Sensitive Chemosensors via Evanescent-Wave Guiding Effect[J]. *Chinese Chem Lett*, 2013, **24**(7):643-646.
- [124] Li Z, Li H, Shi C, *et al.* Naked-Eye-Based Highly Selective Sensing of Fe^{3+} and Further for PPI with Nano Copolymer Film [J]. *Sens Actuators, B*, 2016, **226**:127-134.
- [125] Lin H J, Chen C Y. Thermo-Responsive Electrospun Nanofibers Doped with 1,10-Phenanthroline-Based Fluorescent Sensor for Metal Ion Detection[J]. *J Mater Sci*, 2016, **51**(3):1620-1631.
- [126] Raj S, Shankaran D R. Curcumin Based Biocompatible Nanofibers for Lead Ion Detection[J]. *Sens Actuators, B*, 2016, **226**:318-325.
- [127] Senthamizhan A, Balusamy B, Aytac Z, *et al.* Ultrasensitive Electrospun Fluorescent Nanofibrous Membrane for Rapid Visual Colorimetric Detection of H_2O_2 [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2016, **408**(5):1347-1355.
- [128] Long Y, Chen H, Yang Y, *et al.* Electrospun Nanofibrous Film Doped with a Conjugated Polymer for DNT Fluorescence Sensor[J]. *Macromolecules*, 2009, **42**(17):6501-6509.

- [129] Long Y, Chen H, Wang H, *et al.* Highly Sensitive Detection of Nitroaromatic Explosives Using an Electrospun Nanofibrous Sensor Based on a Novel Fluorescent Conjugated Polymer[J]. *Anal Chim Acta*, 2012, **744**:82-91.
- [130] Xue W, Zhang Y, Duan J, *et al.* A Highly Sensitive Fluorescent Sensor Based on Small Molecules Doped in Electrospun Nanofibers: Detection of Explosives as Well as Color Modulation[J]. *J Mater Chem C*, 2015, **3**(31):8193-8199.
- [131] Wang Y, La A, Ding Y, *et al.* Novel Signal-Amplifying Fluorescent Nanofibers for Naked-Eye-Based Ultrasensitive Detection of Buried Explosives and Explosive Vapors[J]. *Adv Funct Mater*, 2012, **22**(17):3547-3555.
- [132] Sun X, Liu Y, Shaw G, *et al.* Fundamental Study of Electrospun Pyrene-Polyethersulfone Nanofibers Using Mixed Solvents for Sensitive and Selective Explosives Detection in Aqueous Solution[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, **7**(24):13189-13197.
- [133] Tao S, Li G, Yin J. Fluorescent Nanofibrous Membranes for Trace Detection of TNT Vapor[J]. *J Mater Chem*, 2007, **17**(26):2730-2736.
- [134] Yang Y, Wang H, Su K, *et al.* A Facile and Sensitive Fluorescent Sensor Using Electrospun Nanofibrous Film for Nitroaromatic Explosive Detection[J]. *J Mater Chem*, 2011, **21**(32):11895-11900.
- [135] Lv Y Y, Xu W, Lin F W, *et al.* Electrospun Nanofibers of Porphyrinated Polyimide for the Ultra-Sensitive Detection of Trace TNT[J]. *Sens Actuators, B*, 2013, **184**:205-211.
- [136] Ali M A, Chen S S Y, Cavaye H, *et al.* Diffusion of Nitroaromatic Vapours into Fluorescent Dendrimer Films for Explosives Detection[J]. *Sens Actuators, B*, 2015, **210**:550-557.

Advances on Fluorescent Sensors for Detection of Explosives

LIU Liping^{a,b}, YE Shanghui^{a*}, HUANG Wei^{a*}

(^aKey Laboratory for Organic Electronics and Information Displays & Institute of Advanced Materials(IAM), Jiangsu National Synergetic Innovation Center for Advanced Materials, Department of Materials Science and Engineering;

^bDepartment of Optoelectronic Engineering, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China)

Abstract The detection of explosives is one of the urgent problems of the current international security concerns. In the past few decades, a large number of fluorescent sensing materials were developed for the detection of explosives in the gaseous state, liquid state or solid state through the fluorescence sensing method. In recent years, researchers have vigorously developed a variety of novel fluorescent materials to achieve fast, ultra-sensitive and ultra-selective detection of explosives. This review systematically summarizes recent advances in advanced fluorescent materials for the detection of explosives. Particularly, conjugated polymers, small fluorophores, supramolecular systems, aggregation-induced emissive materials, and electrospun nanofibers from fluorescent nano-materials, are discussed. Fluorescence sensing methods are proved to be very promising in the field of explosive detection.

Keywords explosives; detection; fluorescence; sensing materials

Received 2016-03-30; Revised 2016-06-17; Accepted 2016-08-08

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 61106017), Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No. BK20131375), Natural Science Foundation of Education Department of Jiangsu Province (No. 11KJB430010)

Corresponding author: YE Shanghui, lecturer; Tel/Fax: 025-85866396; E-mail: iamshye@njupt.edu.cn; Research interests: organic information display and solid-state white lighting devices, high performance optoelectronic materials

Co-corresponding author: HUANG Wei, professor; Tel: 025-85866533; Fax: 025-85866396; E-mail: iamwhuang@njupt.edu.cn; Research interests: organic semiconductor materials and optoelectronic devices, optoelectronic materials and information display devices, organic/plastic electronics, optical functional polymer materials, nano-materials and technology, organic-inorganic hybrid materials, physical chemistry, rare earth materials chemistry, molecular simulation, *etc.*