

文章编号: 1006-9941(2014)01-0116-08

石墨烯基炸药传感器的研究进展

方玉凤^{1,2},程新路¹,张朝阳²,周阳²

(1. 四川大学原子与分子物理研究所, 四川 成都 610065; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 炸药及其痕量检测技术已成为当今国际反恐领域的研究热点之一。常用的传感器如声表面波传感器、离子迁移谱传感器等,在检测指标方面还达不到实际应用的要求。石墨烯基炸药传感器检测限达 10^{-10} ,有响应快、灵敏度高优点,已逐渐成为研究的焦点。简要分析了石墨烯在传感器中应用的优越性。重点介绍了近年来石墨烯基炸药传感器(包括电化学、表面增强拉曼散射和荧光共振能量转移及电化学发光传感器)的研究进展。总结了现有石墨烯基炸药传感器的技术特点。认为对石墨烯及氧化石墨烯表面修饰及功能化,开发性能优良的石墨烯杂化材料,提高其检测灵敏度是今后研究的方向。

关键词: 石墨烯; 炸药检测; 电化学传感器; 表面增强拉曼散射(SERS); 荧光共振能量转移(FRET); 电化学发光(ECL)

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.023

1 引言

近年来国际恐怖主义活动猖獗,在伊拉克、巴基斯坦、阿富汗等地频繁发生的恐怖袭击中,因恐怖分子使用威力巨大的炸药造成了不可估量的经济损失和人员伤亡。因此,顺应国际反恐形势的发展,炸药及其痕量检测技术已成为当前国际反恐研究领域的热点。用于炸药检测的传感器种类繁多,目前应用较广且技术较成熟的炸药传感器主要有:声表面波传感器(surface acoustic wave, SAW)^[1]、微电子机械系统传感器^[2]、离子迁移谱传感器(ion mobility spectrometry, IMS)^[3]、电化学传感器(EC)^[4]、荧光共轭聚合物传感器^[5]、分子印迹传感器^[6]、生物传感器^[7]等。其中IMS传感器和SAW传感器都可单人操作,适合野外作业。IMS传感器检测灵敏度高,响应时间短,但是系统复杂,成本高,不利于大范围使用。SAW传感器可在一般环境下运转顺利、耐碰撞、选择性好、误报率低、成本低、体积小,但响应时间比IMS传感器长^[8]。荧光聚合物传感器与IMS传感器相比具有更高的灵敏度

和更好的选择性,被认为是目前痕量检测、探测方面最好的技术之一。但是,荧光共轭聚合物在基质中的自聚集行为会导致荧光自淬灭,这是阻碍它们应用于化学传感器的主要缺陷。因此该领域的研究人员依然需要更合适的材料来制备化学传感器。

近年来,随着纳米科学技术的发展,基于纳米材料(如多壁碳纳米管、石墨烯和纳米金属粒子等)的修饰电极已经被用于炸药及其痕量检测。这些修饰电极可以明显地增强电化学传感器的信号强度,从而实现炸药的灵敏检测。其中石墨烯作为一种新型碳纳米材料,因其完美的杂化结构、大的比表面积、高的机械强度、高载流子迁移率和良好的电导率,在传感器和电催化领域展现出了广阔的应用前景^[9-11]。本文首先简要分析了石墨烯在传感器中应用的优越性,然后重点介绍近年来石墨烯基炸药传感器(包括电化学、表面增强拉曼散射和荧光共振能量转移及电化学发光传感器)的最新研究进展,最后总结现有石墨烯基炸药传感器的技术特点,并对其发展方向和应用前景进行展望。

2 石墨烯在传感器中应用的优越性

碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)的引入已经极大地促进了传感器的研究与发展。与碳纳米管相比,石墨烯的主要性能指标均与之相当甚至更好,并且避免了碳纳米管研究和应用中难以逾越的手性控制、金属性和半导体型分离以及催化剂杂质的难题。最近,石墨烯引起了化学传感器研究者的广泛关注,其具

收稿日期: 2013-04-15; 修回日期: 2013-09-04

基金项目: 国家自然科学基金(21173199); 中国工程物理研究院重点基金项目(2011A0302014)

作者简介: 方玉凤(1989-),女,在读研究生,主要从事含能材料理论计算研究。e-mail: fangyufeng6685@163.com

通信联系人: 程新路(1963-),男,教授,主要从事高温高压下凝聚态物质性质研究。e-mail: chengxl@scu.edu.cn

体优点如下：(1)理想传感器的最终目标是实现单个原子或单个分子的检测。传统的传感器，如固态气体传感器很难实现这一目标，因为其热效应产生的电子涨落和缺陷散射难以避免，从而产生了本征噪声信号。而石墨烯具有稳定的化学结构，载流子和缺陷难以通过热效应产生。当石墨烯应用于探针时，气体分子吸附在石墨烯表面而造成了局部载流子浓度的变化，载流子的变化以单个电子为量级，从而产生电阻的量子化，因此石墨烯可以用于敏感探针的制造^[12]。(2)石墨烯的电学和力学性能可以很容易地被用来执行传感信号的转换。(3)通过聚合物、金属或其它改性剂的功能化，石墨烯能够与特定的分子相互作用从而显著提高传感器的选择性。(4)与碳纳米管相比，石墨烯由于具有较强的机械性能，所以不会损坏它的二维离域传输特性。(5)石墨烯是一种具有极低噪声的材料，即使石墨烯与目标物相互作用产生很低的载流子浓度，也可以引起电导率显著的变化。由于石墨烯特征带隙的缺失，甚至在化学势上一个很小的失配也能提供一个有效的施主能级或受主能级。因此，与传统的半导体相比，石墨烯在化学传感器领域有更好的发展前景。(6)用石墨烯单晶制造的四探针设备可以避免接触电阻的影响，并且可以增加灵敏度范围^[13]。(7)石墨烯及其氧化物自身具有荧光性质，因此可以制备荧光分析探针，构建荧光传感器。

3 石墨烯基炸药传感器

3.1 石墨烯基电化学炸药传感器

电化学传感器由识别元件、信号转换装置、数据处理系统和显示系统等组成，能够将特定的被测量物质的化学本质转换成可识别的电信号，对电信号进行处理，可检测出被测物质及其浓度^[14]。对电化学传感器来说，基底的选择非常重要，它能有效调节电化学传感器的性质。一般最常用的基底是玻碳基底。Wan 等人^[15]采用二氧化硅修饰的玻碳基底研究了硝基芳烃类炸药在该基底上的电化学行为。Wang 等^[16]和 Zhang 等^[17]分别用多壁碳纳米管(MWCNTs)和苯并菲功能化的 MWCNTs 修饰的玻碳基底实现了对三硝基甲苯(TNT)的灵敏检测。与碳纳米管相比，石墨烯是一种性能更优的传感器材料。近期，Goh 等人^[18]将石墨烯和石墨烯纳米粒子用在电化学传感器中检测 TNT，发现在未经处理的海水中，其检测限为 $1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。Tang 等人^[19]用电泳沉积的石墨烯膜修饰的玻碳电极检测 TNT，发现它

具有很高的灵敏度和低的检测限。此外，Chen 等^[20]用电化学还原氧化石墨烯(electrochemically reduced graphene oxide, ER-GO)来检测芳香类硝基炸药。他们在玻碳电极上直接对氧化石墨烯进行电化学还原，将氧化石墨烯还原为石墨烯。产物的红外光谱图证实，电化学还原法能完全去除氧化物中的各种含氧基团，由于没有使用其它还原剂，产物未被杂质污染、具有比化学还原法更高的纯度。这种 ER-GO 能很好地吸附在电极的表面，由于石墨烯的电催化活性，大的比表面积，强的 π - π 吸附作用，使得这种电极能很灵敏地检测到芳香类硝基炸药，对二硝基酚(DNT)的检测限达到 $42 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (信噪比为 3)，线性范围为 $5.49 \times 10^{-7} \sim 1.1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。其它炸药包括 1,3-二硝基苯(1,3-dinitrobenzene, 1,3-DNB)、TNT 和 1,3,5-三硝基苯(1,3,5-trinitro-benzene, 1,3,5-TNB)在 ER-GO 修饰的玻碳基底上的检测限都在纳摩尔级别。实验结果表明：在玻碳基底上，对于制备石墨烯基的炸药传感器来说，ER-GO 是一个快速、简单和可控的方法。

然而单一组分的石墨烯无法满足电化学检测的所有要求，且石墨烯本身的卷曲、团聚、层间的堆叠和其在溶剂中的分散性等限制了它在电化学领域中的应用。因此，有必要通过聚合物、金属或其它合适的改性剂对石墨烯进行功能化^[21]，Guo 等人^[22]用卟啉功能化的石墨烯实现了对 DNT, TNT, 1,3,5-TNB 和 1,3-DNB 的超灵敏检测，其检测限分别 $1, 0.5, 1, 2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。此外，卟啉功能化的石墨烯修饰的电极与其它材料修饰的电极相比，灵敏度更高且检测限更低，如表 1 所示。比较表 1 所列的传感器发现，卟啉功能化的石墨烯对这些炸药分子能实现超灵敏检测。利用石墨烯、离子液体及壳聚糖之间形成三明治夹心结构，结合血色素(Hemoglobin, HB)对硝基甲烷的催化性能，Wang 等^[23]构建了基于石墨烯的硝基甲烷电化学传感器。由于三明治结构能使 HB 最大程度保持其原有的生物活性，石墨烯及离子液体良好的导电性及生物相容性能有效实现 HB 和被分析物之间的电子传递，因而该传感器对 CH_3NO_2 的检测限低至 $0.6 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，并具备高灵敏度、良好的稳定性。此外，Chen 等人^[24]还依据氮掺杂石墨烯(nitrogen-doped graphene, NG)在氧化还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)中电催化活性，构建了一个对 TNT 具有低识别检测限的 NG 基电化学传感器。Guo 等人^[29]用离子液体-石墨烯混合物(ionic liquid-graphene, IL-G)修饰的电极实现了对 TNT 的灵敏检测。研究表明，IL-G 粘附的电极

具有更低的本底电流,更高的灵敏度,更低检测限($0.5 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)和更好的可重复性。Liu 等^[30]将室温离子液体与聚二烯丙基二甲基氯化铵修饰的石墨烯结合用于固定血红素以实现其直接电化学。而且该离子液体/石墨烯修饰电极对 NO 的还原也表现出极强的催化活性。

表 1 各种电化学传感器对 TNT 检测的灵敏度和检测限的比较^[22]

Table 1 Comparison of the sensitivities and detection limits of various electrochemical sensors toward TNT detection

electrode material	sensitivity /mA · cm · μg ⁻¹	detection limit /μg · L ⁻¹	ref.
porphyrin/graphene	1.75	0.5	[22]
core-shell tin-carbon	0.07	1	[25]
boron doped diamond	0.05	10	[26]
multi-walled nanotubes	1.18	0.6	[27]
SWNT/CuNPs	1.36	0.8	[28]

3.2 石墨烯表面增强拉曼散射炸药传感器

表面增强拉曼散射(surface enhanced Raman scattering, SERS)由于其高探测灵敏度、高分辨率、水平干扰小、可淬灭荧光、稳定性好及适合研究界面等特点,被广泛应用于表面研究、吸附物界面状态研究、生物大分子的界面取向及构型、构象研究和结构分析等^[31]。传统的表面增强拉曼体系中,被检测分子与金属基底直接接触,金属基底不可避免地会对分子产生影响。比如:被检测分子可能与金属成键、检测分子在金属表面的化学吸附、检测分子与金属粒子间的电荷转移以及检测分子在金属纳米粒子表面可能发生形变等^[32]。这些影响因素就使人们很难获得被检测分子的本征拉曼散射信号。因此,寻求一种稳定性高、增强效果好、重现性强的增强体系,实现纳米粒子组装体系中粒子的粒径及其分布的可控性和均一性是构建 SERS 活性基底的关键。

近期研究表明,石墨烯可以作为新型表面增强拉曼基底,它可以提供均一、稳定、重复性好的拉曼增强信号^[33]。基于石墨烯基底的表面增强拉曼散射(Graphene-Enhanced Raman Spectroscopy, GERS)体系为分子取向的研究提供了很大便利,主要体现在:(1)石墨烯具有表面平整的特征,便于形成取向一致的分子结构;(2)石墨烯具有化学惰性及稳定分子的作用;(3)通过 GERS 效应可以获得极少量分子的拉曼信号。但由于其化学增强机制,GERS 在应用中有一定的局限性,如短程效应、电子结构以及能级结构的匹配等限制条件,更

重要的是 GERS 的增强因子很低。为了解决这个问题,Ling 等人^[34]首次提出将 GERS 和传统 SERS 技术结合起来,构建了石墨烯/金属纳米粒子复合增强基底(GENERS)。这个基底结合石墨烯特殊的二维网状结构特征与金属纳米粒子的电磁增强作用,在获得高拉曼增强因子的同时,改善了常规金属 SERS 基底的均一性、稳定性和重复性;同时,石墨烯作为介质层,可以有效避免由于探针分子与金属 SERS 基底的直接接触引起的吸附键振动等干扰信号。适当条件下,GENERS 基底容易实现“检测-清洁-检测”循环,且可以实现 GENERS 技术在任意形貌基底上的在线、无损检测。

Liu 等^[35]等人基于邻氨基苯硫醇(*p*-aminothiophenol, PATP)功能化的银纳米粒子(Ag)和石墨烯纳米层(graphene nanosheets, GNs)的杂化材料(PATP-Ag/GNs)制备了一种高灵敏度,高选择性的 TNT-SERS 传感器。在 PATP-Ag/GNs 这种杂化材料中,PATP 配对在一起形成了一个相应的偶氮化合物-二巯基偶氮苯(*p*,*p'*-dimercaptoazobenzene, DMAB),因此可以用作模型拉曼探针。在 π 供体-TNT 和 π 受体-DMAB-Ag/GNs 之间的 π -供体-受体作用能有效诱导 SERS 的热点。在超微量 TNT 存在的条件下,Ag/GNs 纳米层之间 DMAB-TNT-DMAB 桥上强烈的光谱共振会引起 DMAB 拉曼信号的增强。SERS 测量表明:基于 PATP-Ag/GNs 的 SERS 传感器能检测到浓度低至 $10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TNT。用其检测与 TNT 结构相似的硝基芳烃类化合物如硝基苯(nitrobenzene, NB),2-硝基甲苯(2-nitrotoluene, 2-NT),4-硝基酚(4-nitrophenol, 4-NP)和 DNT 时发现,随着带电子的硝基基团的数目的减少,这些炸药分子与 PATP 之间 π - π 作用随之减弱,导致它们产生比 TNT 更弱的 SERS 强度。上述结果表明: PATP-Ag/GNs 为 TNT 的高灵敏度和高选择性检测提供了一个有效的 SERS 平台。

3.3 石墨烯基荧光共振能量转移炸药传感器

近年来,人们致力于开发基于石墨烯材料的荧光共振能量转移(fluorescence resonance energy transfer, FRET)传感器,将其用于炸药检测。FRET 传感器主要由供体、受体(猝灭剂)以及供受体之间的桥联基三部分构成。在基于石墨烯的 FRET 传感器中,石墨烯及其衍生物既可作为供体,又可作为受体。一方面,石墨烯由于其结构特点,能够同时猝灭发射波长或结构不同的多种有机荧光团和量子点(quantum dots, QDs)的荧光,是一种通用的猝灭剂。传统的荧光共振能量转移速率由供体分子和受体分子之间的距离(d)的负

四次方决定(d^4),而石墨烯或氧化石墨烯与荧光分子的荧光共振能量转移不同于传统的荧光共振能量转移,其能量转移速率决定于 d^{-6} 。这使得它具有更高的猝灭效率;另一方面,石墨烯及其衍生物经过一定的化学处理,可以产生荧光信号,可作为荧光供体。

Fan 等^[36]基于石墨烯量子点(graphene quantum dots, GQDs)-FRET 制备了一种高灵敏度、高选择性的 TNT 荧光共振能量转移传感器(检测原理如图 1a 所示)。GQDs 表面原始的 π 网格对识别 TNT 分子受体起了非常重要的作用,TNT 通过 π - π 堆积作用和静电力吸附在 GO 表面,TNT 的结合导致 GQDs 的荧光发生淬灭,此时 GQDs 作为荧光供体,TNT 作为荧光的受体。GQDs 的荧光淬灭主要通过两种可能的途径实现:FRET 和从 GQDs 供体到 TNT 受体的电荷转移。通过 FRET 作用实现 GQDs 荧光淬灭的淬灭机理如图 1b1 所示,当 GQDs 供体的激发态电子回到基态时,TNT 基态的电子跃迁到了激发态。由于受体和供体间的偶极耦合作用,耦合跃迁会导致 GQDs 荧光更高效的淬灭。就 TNT 来说,FRET 在荧光淬灭过程中起主导作用且明显增强了对 TNT 的荧光淬灭响应。另一方面,需注意电荷转移会引起 GQDs 和 TNT 分子的荧光淬灭,如图 1b2 所示,当 GQDs 与 TNT 相遇时,GQDs 的激发态电荷会转移到 TNT 的 LUMO 上,然后随着荧光淬灭引起的辐射跃迁使电子回到基态。研究发现,仅用 1 mL 的未修饰的 GQDs 检测 TNT,其检测灵敏度下降到了 $0.495 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。此外,针对不同类型的硝基芳烃类分析物,淬灭率也有很大的差异,这主要取决于它们的吸电子能力。Lee 等人^[37]研究了 Zn^{2+} 存在的情况下,金属有机框架-偶氮苯甲酸功能化的石墨烯氧化物水凝胶(MOF-A-GO)作为一个便携式化学传感器能实现对 TNT 的高灵敏检测。

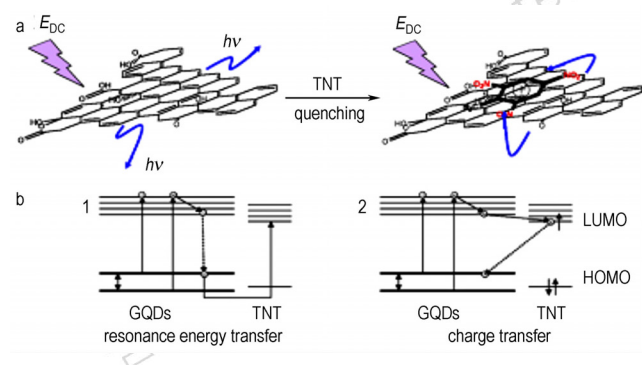


图 1 FERT 基传感器对 TNT 检测的原理图及淬灭机理^[36]

Fig.1 Schematic of the FRET-based GQDs sensor for detection of TNT and quenching mechanism

3.4 氧化石墨烯电化学发光炸药传感器

电化学发光(Electrochemiluminescence, ECL)是由化学发光和电化学相结合的一种新技术。该方法不仅具有化学发光的灵敏度高、线性范围宽、所用仪器简便等优点,还具备电化学方法的优点,如:重现性好、可控性强和高选择性等特点。GO 由于具有良好的稳定性、极高的电子迁移率,在电化学发光领域具有极好的应用前景。Wang 等人^[38]制备了石墨烯氧化物放大量子点的电致化学发光生物传感器用于对谷胱甘肽的检测。在量子点发光过程中,石墨烯的存在能加速量子点的氧化,有利于自由基的产生,促使量子点激发态的形成,最终提高电化学发光强度。

GO 经功能化处理后可获得更强的电化学发光效应。Li 等^[39]将石墨烯掺杂到 Nafion 膜后能有效地加速钌联吡啶($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$)的电子转移速率,抑制 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 向 Nafion 膜疏水端的扩散,进而提高 ECL 传感器的稳定性,对三丙胺(Tripropylamine, TPA)的检测限达到 $50 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Chen 等人^[40]对 GO 进行磺酸基功能化处理,X 射线衍射结果表明,处理后的氧化石墨烯(GO-SO_3^-)比先前的 π - π 堆积结构更加有序;热重分析表明磺酸基提高了 GO 的热稳定性。以聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)为阳离子粘合剂,通过层层自组合法先后将 GO-SO_3^- 、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 修饰在氧化铟锡电极上(用 $(\text{GO-SO}_3^-/\text{PDDA})_n/\text{ITO}$ 表示), $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 在 453 nm 处的特征峰表明, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的固定量随 $(\text{GO-SO}_3^-/\text{PDDA})_n$ 层数(n)的增加而增加。研究证明 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/(\text{AAGO-SO}_3^-/\text{PDDA})_5/\text{ITO}$ 电化学发光稳定性优于 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/(\text{GO}/\text{PDDA})_5/\text{ITO}$ 和 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{Nafion}/\text{ITO}$,对 TPA 的检测限为 $1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

将功能化的石墨烯与纳米颗粒结合,有利于构建高灵敏度的电化学发光传感器。Yu 等人^[41]基于电化学发光的 GO 和 AuNPs 与适体自组合法,构建了一种新的同质化免标记的石墨烯适体传感器,并实现了对 TNT 的超灵敏检测。

在这项研究中,抗-TNT 适体首先与 AuNPs 组装形成适体 AuNPs。然后通过静电力作用,将钌(Ru)络合物功能化的 GO(记为 Ru-GO)与适体 AuNPs 组装在一起。由于从发光基团到 AuNPs 的能量转移,AuNPs 可以直接淬灭在 Ru-GO 表面上发光的钌络合物,以此获得弱电化学发光(ECL)信号的装配。当有目标分子 TNT 出现时,由于适体-目标分子间相互作

用的影响和约束淬灭效应, AuNPs 将部分聚集, 导致 ECL 的信号恢复并获得强 ECL 信号 (如图 2 所示)。通过用具有低检测限 ($3.6 \text{ pg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 的 ECL 的信号差异可以检测 $0.01 \sim 100 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 范围的 TNT。

用适体传感器同时检测 TNT、DNT、对硝基甲苯 (*p*-nitrotoluene, NT) 和硝基苯 (NB) 发现, 适体传感器只对 TNT 表现出较高的选择性。目前, 这种适体传感器已成功应用于实际水样中 TNT 的检测。与以前的传感器相比, 这种同质适体传感器避免了复杂的标记和纯化过程, 并表现出超高的灵敏度和高选择性, 这使得它不仅方便, 而且节省时间和适用, 如表 2 所示。此外, 这种检测策略也为开发新的 ECL 适体传感器提供了一个很有前途的方式, 通过用其它适体来分析其它的分析物。

表 2 ECL 适体传感器与其他传感器对 TNT 检测的比较^[41]

Table 2 Comparison of the proposed ECL aptasensor with other sensors for the determination of TNT

sensor type	analytical tool	detection range/ $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$	detection limit/ $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$	ref.
quenching based	phosphorescence	$1.0 \times 10^2 \sim 4.1 \times 10^3$	1×10^2	[42]
ionic liquids based	CV ¹⁾	$1.1 \times 10^3 \sim 2.26 \times 10^3$	42.9	[43]
graphene-based	CV	$1.0 \times 10^3 \sim 1.9 \times 10^4$	1×10^3	[19]
FRET ²⁾ based	Fluorescence	0.25 ~ 15	0.023	[44]
AuNPs-based	PRET ³⁾	$0.2 \sim 2 \times 10^2$	0.2	[45]
CL-labeled immunosensor	CL	$2.0 \times 10^2 \sim 5.0 \times 10^3$	2.0×10^2	[46]
Enzyme Immunosensor	ECL	$1.1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4$	0.11	[47]
ECL-labeled immunosensor	ECL	0.0001 ~ 1	0.0001	[48]
Label-free	ECL quenching	0.01 ~ 100	0.0036	[41]

Note: 1) CV; Cyclic voltammograms; 2) FRET; Förster resonance energy transfer; 3) PRET; Plasmonic resonance energy transfer.

4 总结与展望

总结上述讨论的所有的石墨烯基炸药传感器的技术特点如表 3 所示。

化学传感器是由分子灵敏度、界面可达性、传感效率和力学或电学的稳定性等因素共同决定的。石墨烯基化学传感器近期的发展预示着它能满足这些因素, 并发展成高灵敏度的化学传感器。石墨烯中的每一个原子都可作为一个表面原子与目标分析物发生作用, 从而使得它对目标分析物甚至是一个单分子实现超灵敏传感响应。更进一步, 石墨烯功能化解决了化学传感器长期存在的选择性问题。此外, 与广泛使用的碳纳米管相比, 石墨烯具有缺少金属杂质的优势 (这是碳纳米管在电化学传感研究中的一大障碍)。因此, 石墨烯及其衍生物作为多功能和最有前景的材料, 在未来化学传感器领域的前途无可限量。然而, 石墨烯虽然是一种良好的电极修饰材料, 但在电化学传感器方面的

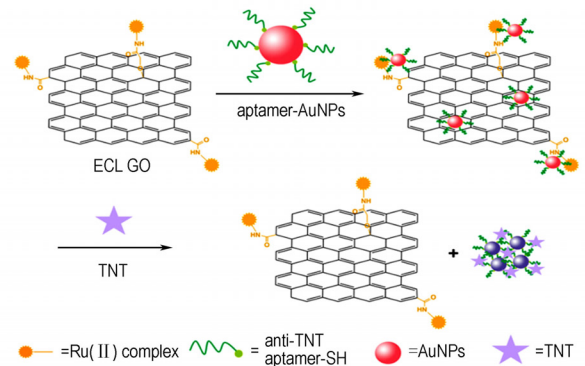


图 2 以 ECL 功能化的 Ru-GO 和 AuNPs 为基础的适体传感器对 TNT 自由标记的原理^[41]

Fig. 2 The principle of label-free TNT aptasensor based on the ECL functionalized Ru-GO and AuNPs

应用仍然存在一定的问题急需解决, 例如, 石墨烯合成工艺有待改进, 以满足大批量的合成; 石墨烯修饰电极的成膜性有待于进一步提高; 石墨烯的形态、片层数量、氧化 (或还原) 程度、复合物中金属/石墨烯界面状况等直接影响着传感器的整体性能, 因此, 使用不同方法制备的石墨烯作为传感元件的研究仍需深入探索。对于石墨烯及 GO 荧光淬灭的荧光传感器目前也存在许多亟待解决的问题, 如灵敏度差、GO 在复杂体系中容易团聚、传感器寿命短、结果的可靠性等。为克服上述的缺点, 可以从以下两个方面进行深入研究: (1) 对石墨烯及 GO 表面修饰及功能化, 使其能在复杂的检测体系依然具有良好的分散性; (2) 开发具有更加优良性能的石墨烯杂化材料, 提高其检测灵敏度。总之, 开发高选择性、高灵敏的石墨烯基传感器并最终用于实际样品分析是未来的研究方向。相信在不远的将来, 随着石墨烯与其他学科的不断结合, 存在的问题会不断地被克服, 各种性能更加优良的石墨烯基传感器会被设计出来, 石墨烯基传感器一定会在炸药检测领域发挥更加重要的作用。

表 3 比较各种石墨烯基传感器的不同传感参数

Table 3 Different sensor parameters of various sensors based on Graphene

device type	sensor type	target species	analytical tool	detection levels	response time	sensitivity	ref.
EC	Graphene	TNT	CVs ⁵⁾	1 μg · mL ⁻¹	240s	122 nA · mL · μg ⁻¹	[18]
	GNPs ¹⁾	TNT	CVs	1 μg · mL ⁻¹	240 s	176 nA · mL · μg ⁻¹	[18]
	GO	4-NP ³⁾	CVs	0.02 μmol · L ⁻¹	60 s	-	[51]
	ER-GO	2,4-DNT	SV ⁶⁾	42 nmol · L ⁻¹	min	42 nmol · L ⁻¹	[20]
	NG	TNT	LSSV ⁷⁾	1.3 × 10 ⁻⁷ mol · L ⁻¹	120s	0.99 A · L · mol ⁻¹	[24]
	Porphyrin-G	2,4-DNT	LSV ⁸⁾	1 μg · L ⁻¹	2min	2.75 mA · cm ² · μg ⁻¹	[22]
		TNT	LSV	0.5 μg · L ⁻¹	-	1.75 mA · cm ² · μg ⁻¹	
		1,3,5-TNB	LSV	1 μg · L ⁻¹	-	-	
		1,3-DNB	LSV	2 μg · L ⁻¹	-	-	
	Amine-GO	TNT	FTIR, RS ⁹⁾	0.01 ng · mL ⁻¹	15min	≥10 μg · mL ⁻¹	[49]
IL-G	TNT	DPV ¹⁰⁾	0.5 ng · mL ⁻¹	-	1.65 mA · cm · μg ⁻¹	[29]	
GO-MIP ²⁾	DNP ⁴⁾	CV, LSV, DVP	1.0 - 150.0 μmol · L ⁻¹	300s	0.106 mmol · g ⁻¹	[50]	
SERS	PATP-Ag/GNs	TNT	RS	5.0 × 10 ⁻¹⁶ mol · L ⁻¹	-	-	[35]
FRET	GQDs	TNT	FRET	0.495 mg · L ⁻¹	2.11ns	-	[36]
	MOF-A-GO	TNT	FS ¹¹⁾	1 μmol	10min	-	[37]
ECL	GO-AuNPs	TNT	ECL	0.0036 ng · mL ⁻¹	30s	-	[41]

Note: 1) GNPs: graphite nanoparticles; 2) GO-MIP: molecular imprinted polymer with graphene oxide; 3) 4-NP: 4-nitrophenol; 4) DNP: 2,4-dinitrophenol; 5) CVs: cyclic voltammogram; 6) SV: Stripping voltammetry; 7) LSSV: Linear sweep stripping voltammetry; 8) LSV: linear sweep voltammetry; 9) RS: Raman spectroscopy; 10) DPV: Differential pulse voltammograms; 11) FS: Fluorescence spectra.

参考文献:

[1] Kannan G K, Nimal A T, Mittal U, et al. Development of hand-held SAW vapor sensors for explosives and CW agents[J]. *Sens Actuators B*, 2009, 135 (2): 399-410.

[2] Trinchi A, Wlodarsk I W, Li Y X. Hydrogen sensitive GA2O3 Schottky diode sensor based on SiC[J]. *Sens Actuators B*, 2004, 100 (1-2): 94-98.

[3] Khayamian T, Tabrizchi M, Jafari M T. Analysis of 2,4,6-trinitrotoluene pentaerythritol tetranitrate and cyclo-1,3,5-trimethylene-2,4,6-trinitramine using negative corona discharge ion mobility spectrometry[J]. *Talanta*, 2003, 59: 327-333.

[4] Hanrahan G, Patil D G, Wang J. Electrochemical sensors for environmental monitoring: design, development and applications [J]. *J Environ Monit*, 2004, 6 (8): 657-664.

[5] Chang C P, Chao C Y, Huang J H, et al. Fluorescent conjugated polymer films as TNT chemosensors[J]. *Synthetic Metals*, 2004, 144 (3): 297-301.

[6] Riskin M, Tel-Vered R, Bourenko T, et al. Imprinting of molecular recognition sites through electropolymerization of functionalized Au nanoparticles: Development of an electrochemical TNT sensor based on π-donor-acceptor interactions[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130 (30): 9726-9733

[7] Wilson R, Clavering C, Hutchinson A. Electrochemiluminescence enzyme immunoassay for TNT[J]. *Analyst*, 2003, 128 (5): 480-485.

[8] Shriver-Lake L C, Brestin K A, Charles P T, et al. Detection of TNT in water using an evanescent wave fiber optic biosensor[J]. *Anal Chem*, 1995, 67 (14): 2431-2435.

[9] Cheianov V V, Falko V, Altshuler B L. The focusing of electron flow and a veselago lens in graphene p-n junctions[J]. *Science*, 2007, 315 (5816): 1252-1255.

[10] Geim A K. Graphene: status and prospects[J]. *Science*, 2009, 324 (5934): 1530-1534.

[11] Choi W, Lee J W. Photocatalytic synthesis of pure and water-dispersible graphene monosheets [J]. *Chem Eur J*, 2012, 18 (10): 2762-2767.

[12] Fowler J D, Allen M J, Tung V C, et al. Practical chemical sensors from chemically derived graphene [J]. *ACS Nano*, 2009, 3 (2): 301-306.

[13] Hill E W, Vijayaraghavan A, Novoselov K. Graphene sensors [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2011, 11 (12): 3161-3170.

[14] Fleet B, Gunasingham H. Electrochemical sensors for monitoring environmental pollutants[J]. *Talanta*, 1992, 39 (11): 1449-1457.

[15] Zhang H X, Cao A M, Hu J S, et al. Electrochemical sensor for detecting ultratrace nitroaromatic compounds using mesoporous SiO₂-modified electrode[J]. *Anal Chem*, 2006, 78 (6): 1967-1971.

[16] Wang J, Hocesvar S B, Ogorevc B. Carbon nanotube-modified glassy carbon electrode for adsorptive stripping voltammetric detection of ultratrace levels of 2,4,6-trinitrotoluene, *Electrochem*[J]. *Commun*. 2004, 6 (2): 176-179.

[17] Zhang H X, Hu J S, Yan C J, et al. Functionalized carbon nanotubes as sensitive materials for electrochemical detection of ultratrace 2,4,6-trinitrotoluene[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2006, 8 (30): 3567-3572.

[18] Goh M S, Pumera M. Graphene-based electrochemical sensor for detection of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in seawater: the comparison of single-, few-, and multilayer graphene nanoribbons and graphite microparticles[J], *Anal Bioanal Chem*, 2011, 399 (1): 127-131.

[19] Tang L H, Feng H B, Cheng J S, et al. Uniform and rich-wrinkled electrophoretic deposited graphene film: a robust electrochemical platform for TNT sensing[J]. *Chem Commun*, 2010, 46 (32): 5882-5884.

[20] Chen T W, Sheng Z H, Wang K, et al. Determination of explo-

- sives using electrochemically reduced graphene [J]. *Chem Asian J*, 2011, 6 (5): 1210–1216.
- [21] Dan Y P, Lu Y, Kybert N J, et al. Intrinsic response of graphene vapor sensors[J]. *Nano Letter*, 2009, 9 (4): 1472–1475.
- [22] Guo C X, Lei Y, Li C M. Porphyrin functionalized graphene for sensitive electrochemical detection of ultratrace explosives[J]. *Electroanalysis*, 2011, 23 (4): 885–893.
- [23] Wang L, Zhang J J, Xiong H, et al. A novel nitromethane biosensor based on biocompatible conductive redox graphene-chitosan/hemoglobin/graphene/room temperature ionic liquid matrix[J]. *Biosens. Bioelectron*, 2010, 26 (3): 991–995.
- [24] Chen T W, Xu J Y, Sheng Z H, et al. Enhanced electrocatalytic activity of nitrogen-doped graphene for the reduction of nitro explosives[J]. *Electrochimistry Communications*, 2012, 16 (1): 30–33.
- [25] Grigoriant I, Markovsky B, Persky R, et al. Electrochemical reduction of trinitrotoluene on core-shell tin carbon electrodes [J]. *Electrochim Acta*, 2008, 54 (2): 690–697.
- [26] Sanoit J, Vanhove E, Mailley P, et al. Electrochemical diamond sensors for TNT detection in water[J]. *Electrochim Acta*, 2009, 54 (24): 5688–5693.
- [27] Wang J, Hocevar S B, Ogorevc B. Carbon nanotube-modified glassy carbon electrode for adsorptive stripping voltammetric detection of ultratrace levels of 2,4,6-trinitrotoluene[J]. *Electrochim Commun*, 2004, 6 (2): 176–179.
- [28] Hrapovic S, Majid E, Liu Y L, et al. Metallic nanoparticle-carbon nanotube composites for electrochemical determination of explosive nitroaromatic compounds [J]. *Anal Chem*, 2006, 78 (15): 5504–5512.
- [29] Guo C X, Lu Z S, Lei Y, et al. Ionic liquid-graphene composite for ultratrace explosive trinitrotoluene detection [J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12 (9): 1237–1240.
- [30] Liu K P, Zhang J J, Yang G H, et al. Direct electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin based on poly (diallyldimethylammonium chloride) functionalized graphene sheets /room temperature ionic liquid composite film [J], *Electrochim. Commun*, 2010, 12 (3): 402–405.
- [31] Comi S, Tomasi J. Theoretical evaluation of Raman spectra and enhancement factors for a molecule adsorbed on a complex-shaped metal particle[J]. *Chemical Physics Letters*, 2001, 342 (1–2): 135–140.
- [32] Nie S M, Emory S R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced raman scattering [J]. *Science*, 1997, 275 (5303): 1102–1106.
- [33] Xu W G, Ling X, Xiao J Q, et al. Surface enhanced raman spectroscopy on a flat graphene surface [J]. *PNAS*, 2012, 109 (24): 9281–9286.
- [34] Ling X, Wu J X, Xu W G, et al. Probing the effect of molecular orientation on the intensity of chemical enhancement using graphene-enhanced raman spectroscopy [J]. *nano small Molecule*, 2012, 8 (9): 1365–1372.
- [35] Liu M M, Chen W. Graphene nanosheets-supported Ag nanoparticles for ultrasensitive detection of TNT by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2013, 46 (15): 68–73.
- [36] Fan L S, Hu Y W, 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 (15): 192–197.
- [37] Lee J H, Kang S, Jaworski J, et al. Fluorescent composite hydrogels of metal-organic frameworks and functionalized graphene oxide [J]. *Chem Eur J*, 2012, 18 (3): 765–769.
- [38] Wang Y, Lu J, Tang L H, et al. Graphene oxide amplified electrogenerated chemiluminescence of quantum dots and its selective sensing for glutathione from thiol-containing compounds [J]. *Anal Chem*, 2009, 81 (23): 9710–9715.
- [39] Li H J, Chen J, Han S, et al. Electrochemiluminescence from tris (2,2'-bipyridyl) ruthenium (II)-graphene-Nafion modified electrode [J]. *Talanta*, 2009, 79 (2): 165–170.
- [40] Chen G F, Zhai S Y, Zhai Y L, et al. Preparation of sulfonic-functionalized graphene oxide as ion-exchange material and its application into electrochemiluminescence analysis [J]. *Biosens Bioelectron*, 2011, 26 (7): 3136–3141.
- [41] Yu Y Q, Cao Q, Zhou M, et al. A novel homogeneous label-free aptasensor for 2,4,6-trinitrotoluene detection based on an assembly strategy of electrochemiluminescent graphene oxide with gold nanoparticles and aptamer [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2013, 43: 137–142.
- [42] Wang Y Q, Zou W S. 3-Aminopropyltriethoxysilane-functionalized manganese doped ZnS quantum dots for room-temperature phosphorescence sensing ultratrace 2,4,6-trinitrotoluene in aqueous solution [J]. *Talanta*, 2011, 85 (1): 469–475.
- [43] Xiao C H, ehman A, Zeng X Q. Dynamics of redox processes in ionic liquids and their interplay for discriminative electrochemical sensing [J]. *Anal Chem*, 2012, 84 (3): 1416–1424.
- [44] Xia Y S, Song L, Zhu C Q, et al. Turn-on and near-infrared fluorescent sensing for 2,4,6-trinitrotoluene based on hybrid (Gold Nanorod) (Quantum Dots) assembly [J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83 (4): 1401–1407.
- [45] Wei W L, Qu X G. Extraordinary physical properties of functionalized graphene [J]. *Nano Small Micro*, 2012, 8 (14): 2138–2151.
- [46] Mirasoli M, Buragina A, Dolci L S, et al. Development of a chemiluminescence-based quantitative lateral flow immunoassay for on-filed detection of 2,4,6-trinitrotoluene [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 172: 167–172.
- [47] Wilson R, Clavering C, Hutchinson A. Electrochemiluminescence Enzyme Immunoassays for TNT and Pentaerythritol Tetranitrate [J]. *Analytical Chemistry*, 2003, 75 (16): 4244–4249.
- [48] Pittman T L, Thomson B, Miao W J. Ultrasensitive detection of TNT in soil, water, using enhanced electrogenerated chemiluminescence [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 632 (2): 197–202.
- [49] Sablok K, Bhalla V, Sharma P, et al. Amine function-alized graphene oxide/CNT nanocomposite for ultrasensitive electrochemical detection of trinitrotoluene [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 248–249: 322–328.
- [50] Liu Y, Zhu L H, Zhang Y Y, et al. Electrochemical sensing of 2,4-dinitrophenol by using composites of graphene oxide with surface molecular [J]. *imprinted polymer Sensors and Actuators B*, 2012, 171–172: 1151–1158.
- [51] Li J H, Kuang D Z, Feng Y L, et al. A graphene oxide-based electrochemical sensor for sensitive determination of 4-nitrophenol [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 201–202: 250–259.

