

doi:10.3963/j.issn.1001-487X.2025.03.017

基于光纤拉曼传感的痕量爆炸物检测技术*

刘洋¹,柯特²,陈先锋²,贡晶晶³,张琪³

(1. 武汉电力职业技术学院,武汉 430077;2. 武汉理工大学 安全科学与应急管理学院,武汉 430070;
3. 江汉大学 光电材料与工程学院 光电化学材料与器件教育部重点实验室,武汉 430056)

摘要: 精准、高效的爆炸物检测技术可实时监控爆破材料的存储、运输及使用环节,及时排查过期或不稳定爆炸物,通过痕量检测手段识别非法爆炸物残留,为安全生产监管和公共安全防范提供技术支持,平衡工程效率与安全环保的双重需求。开发了基于银纳米簇(AgNCs)基底检测爆炸物的光纤拉曼传感器,将拉曼技术与光纤传感技术结合,实现爆炸物的高灵敏光谱检测与信号传输,用于高灵敏度检测痕量TNT。通过银-硫键修饰的4-氨基苯硫酚(4-ATP)处理的AgNCs基底作为TNT的捕获探针,TNT-4-ATP复合物的形成进一步增强了TNT的SERS信号,确定TNT的检测限(LOD)可达 10^{-10} M。

关键词: 民用爆破;表面增强拉曼技术;光纤传感;爆炸物检测

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-487X(2025)03-0153-05

Study on Trace Explosives Detection Technology based on Optical Fiber Raman Sensing

LIU Yang¹, KE Te², CHEN Xian-feng², GONG Jing-jing³, ZHANG Qi³

(1. Wuhan Electric Power Technical College, Wuhan 430077, China; 2. School of Safety Science and Emergency Management, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 3. Key Laboratory of Optoelectronic Chemical Materials and Devices of Ministry of Education, School of Optoelectronic Materials & Technology, Jiangnan University, Wuhan 430056, China)

Abstract: Accurate and efficient explosive detection technologies facilitate real-time monitoring of blasting materials throughout their storage, transportation, and usage, enabling the prompt identification of expired or unstable explosives. Furthermore, trace detection methods can detect residues of illegal explosives, offering technical support for safety supervision and public security, while striking a balance between engineering efficiency and environmental safety. This study introduces an optical fiber Raman sensor utilizing silver nanoclusters (AgNCs) for the explosive de-

收稿日期 (Date of reception): 2025-07-28

网络首发日期 (Published online): 2025-09-15

作者简介: 刘洋 (1977-), 女, 河南省商丘, 硕士、副教授, 主要研究工业自动化与监控技术, (E-mail) 109795408@qq.com.

通讯作者: 柯特 (1999-), 女, 湖北省黄石市, 博士生, 主要研究爆炸物安全检测, (E-mail) 303317@whut.edu.cn.

基金项目: 湖北省自然科学基金计划(创新群体项目)(2023AFA013)氢燃爆致灾机理与风险防控关键技术; 湖北省教育厅科学研究计划青年人才项目(Q20234412)电子纸用光固化聚酰亚胺的制备及压印工艺研究; 武汉市知识创新专项曙光计划(2023010201020450)基于动态标记探针的光纤荧光传感系统在miRNA检测中的应用研究

About the author: LIU Yang (1977-), female, born in Shangqiu city, Henan province, master degree, associate Professor, main research focus on industrial automation and monitoring technology, (E-mail) 109795408@qq.com.

Corresponding author: KE Te (1999-), female, born in Huangshi city, Hubei province, Ph. D., candidate, main research focus on explosive safety detection, (E-mail) 303317@whut.edu.cn.

Fund Programs: Hubei Provincial Natural Science Foundation Program (Innovation Group Project) (2023AFA013) Disaster Mechanisms and Key Risk Prevention Technologies for Hydrogen Combustion/Explosion, Hubei Provincial Department of Education Young Talent Research Project (Q20234412) Preparation and Imprinting Process of Photo-curable Polyimide for Electronic Paper, Wuhan Knowledge Innovation Special Dawn Plan (2023010201020450) Application of Fiber-Optic Fluorescence Sensing System with Dynamic Labeling Probes in miRNA Detection

tection of explosives. By integrating Raman spectroscopy with fiber-optic sensing technology, it achieves highly sensitive spectral detection and efficient signal transmission specifically for TNT detection. The AgNCs substrate, modified with silver-sulfur bonds and functionalized with 4-ATP, acts as a capture probe for TNT. The formation of the TNT-4-ATP complex significantly amplifies the SERS signal of TNT, resulting in a detection limit (LOD) as low as 10^{-10} M.

Key words: civil blasting; surface-enhanced Raman spectroscopy; fiber optic sensing; explosive detection

民用爆炸物品广泛应用于矿山开采中的岩石破碎、油气勘探中作业、隧道掘进、水利工程堤坝拆除,以及应急救援中的清障障碍等国民经济多个核心领域^[1]。然而,爆炸物在发挥重要作用的同时,其安全风险始终是制约行业发展的核心挑战。以 TNT、硝铵类炸药为代表的常用爆炸物,在储存、运输、使用全链条中均存在多重安全隐患:储存环节的温度波动可能引发意外爆炸,运输过程中的非法转移或非法使用会导致公共安全事件,而爆破作业时产生的冲击波、有毒残留物,则会对周边生态环境和作业人员构成即时与长期威胁^[2]。尤其在人口密集区周边的工程爆破时,爆炸物的泄漏或残留都可能引发连锁反应,轻则造成环境污染,重则危及生命财产安全。

因此,对爆炸物进行精准、高效的检测与监控,已成为保障其安全的前提,也是推动爆破行业向绿色化、智能化转型的关键支撑。建立覆盖生产、流通、使用全流程的检测体系,不仅能有效防范恶性事故,更能为爆炸物的科学管控与环境风险评估提供数据依据,这正是本研究聚焦光纤拉曼传感技术在爆炸物检测中应用的核心出发点。

传统爆炸物检测方法包括 X、 γ 射线成像^[3]、离子迁移率光谱^[4]、电化学检测等^[5],尽管实验室分析可实现高精度检测,但相关设备存在购置及运维成本高昂、体积庞大不便携等局限性,同时需依赖复杂的样品前处理流程。这些因素导致检测效率降低、操作误差风险增加,难以满足现场实时快速检测的技术需求。表面增强拉曼散射(SERS)光纤传感技术,通过光纤导光与 SERS 电磁场增强效应,实现目标分子高灵敏度检测,目标分子拉曼信号增强可达 $10^3 \sim 10^{14}$ 倍。光纤拉曼传感技术为本质安全型爆炸物检测平台构建提供新思路与方案。

文章设计了基于银纳米簇基底检测爆炸物的光纤拉曼传感器,用于测定 TNT 检测限。研究以银纳米簇(AgNCs)为金属基底,其特殊结构产生“热点”区域,借助 AgNCs 电磁耦合效应增强拉曼信号;选用 4-氨基苯硫酚(4-ATP)与 TNT 特异性结合形成迈森海络合物,提升检测灵敏度。依托光纤拉曼传感器采集反射拉曼信号。实验显示,该系统对 TNT

检测限低至 10^{-10} M。此成果验证了检测系统在复杂环境中的有效性,为光纤拉曼传感技术用于爆炸物检测提供实践依据,具有重要应用价值。

1 实验部分

1.1 实验材料

硝酸银、二水合柠檬酸钠、抗坏血酸和氯化钠购自国药化学试剂公司。4-氨基苯硫酚(4-ATP)由麦克林公司提供。三硝基甲苯(TNT)购自中国计量科学研究院。硬聚合物包层光纤的纤芯直径为 $600 \mu\text{m}$,包层直径为 $630 \mu\text{m}$,数值孔径(NA)为 0.37。

1.2 光纤拉曼传感器

光纤传感系统(图 1),其包括:激光器 1、准直器 2、介质膜反射镜 3 和 4、二向色镜 5、10 倍物镜 6、3 轴 NanoMax 位移台 7、硬塑料包层光纤 8、长通滤光片 9、五轴耦合器 10、光谱仪 11。

光路检测过程为:激光器发射 785 nm 激光,并通过两个介质膜反射镜反射至二向色镜,再经二向色镜反射至物镜耦合至光纤端面。光纤端面采集到反射 SERS 信号,信号经过物镜、二向色镜和长通滤光片后到达五轴耦合器,由五轴耦合器传输至拉曼光谱仪,积分时间为 2 ~ 3 s,获得带有爆炸物信号峰的拉曼光谱图。

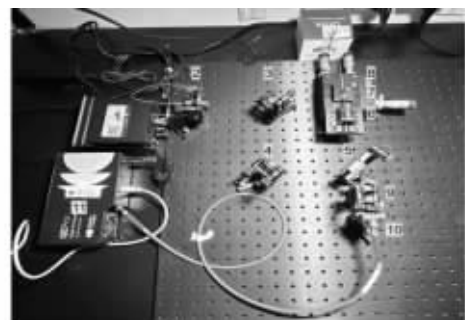


图 1 光纤传感系统

Fig. 1 Optical fiber sensing system

1.3 实验步骤

1.3.1 制备银纳米簇(AgNCs)

将 1.15 g 硝酸银(AgNO_3)溶解于 10 mL 去离子水中,将 0.243 g 二水合柠檬酸钠溶解于 17 mL

去离子水中,超声处理 15 min 至完全溶解。取 3 mL 硝酸银水溶液加入所得柠檬酸钠水溶液中,磁力搅拌 1 h,滴入 0.1 g 抗坏血酸,常温搅拌 6 h。将沉淀以 4000 rpm 离心,用乙醇和去离子水反复洗涤,最后将产物分散于乙醇中用于表征。

1.3.2 制备 SERS 基底(AgNCs@4-ATP)

将制备好的 AgNCs 与等体积的 10^{-5} M 4-氨基苯硫酚(4-ATP)溶液混合,在室温下持续振荡 4 h 以促进 4-ATP 与 AgNCs 充分反应,再用去离子水以 4000 rpm 离心两次除去未结合的 4-ATP 分子,制得 SERS 基底 AgNCs@4-ATP。

1.3.3 SERS 检测

将 SERS 基底 AgNCs@4-ATP 与不同浓度(10^{-10} M 至 10^{-3} M)的 TNT 甲醇溶液混合,采用浸涂-干燥法将光纤浸入待测溶液中 15 min,取出后干燥 30 s,再置于光纤拉曼传感器上。所有 SERS 信号通过便携式拉曼系统采集,采用 785 nm 激光激发,激光功率为 10 mW,信号采集时间为 5 s。

2 结果与分析

2.1 检测原理

表面增强拉曼光谱(SERS)是指分子吸附于粗糙金属电磁良导体表面或溶胶体系时,其拉曼信号获得显著增强的现象^[6]。1974年 Fleischmann 团队首次报道了电化学粗糙化银电极表面吸附吡啶分子的拉曼光谱^[4],随后 1977年 Van Duyne 和 Creighton 团队进一步揭示了不同位点的光谱特征^[8],开启了 SERS 效应的系统性研究与应用探索。该技术突破了传统拉曼光谱检测灵敏度的局限,能够在低浓度甚至痕量条件下提供物质分子的结构信息,已在表面科学、生命科学、分析化学、军事安全及民用爆破等领域展现出重要的应用价值。

为了捕获 TNT SERS 信号,采用了电荷转移的 Meisenheimer 复合物。由于 TNT 分子的拉曼截面极小,选择了 4-ATP,并通过 Ag-S 键将其固定在基底和表面。TNT 与 4-ATP 分子平行于平面排列,形成扩展的 $\pi = \pi$ 共轭结构。Ag-S 化学键强烈吸附在 AgNCs 表面形成 AgNCs@4-ATP。4-ATP 分子苯环对位的氨基可进一步与另一个 4-ATP 分子通过形成相应的偶氮化合物 DMAB 发生相互作用。 $\pi = \pi$ 共轭结构内的相互作用促进了 TNT 与 AgNCs@4-ATP 分子间电荷转移(CT),从而 TNT 形成 SERS “热点”信号。随着 TNT 浓度的增加,分子间的连接量也随之增加,从而增强了 SERS 信号强度^[9,10]。

2.2 AgNCs 表征

图 2 展示了银纳米簇(AuNCs)扫描电子显微镜(SEM)图像。AgNCs 呈现为均匀分散的球形颗粒,直径约为 250 nm,间距约为 80 nm。AgNCs 表面呈现粗糙形貌,可能归因于小规模结构不规则性。分布较为均匀,纳米簇之间的间距几乎相同。

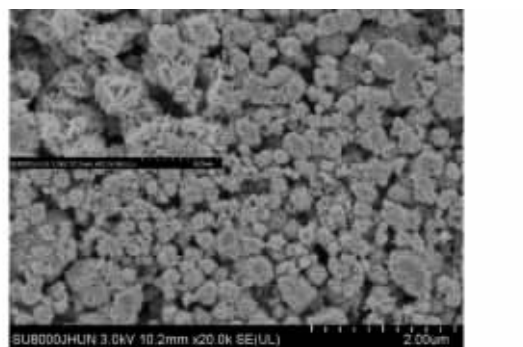


图 2 银纳米簇(AuNCs)SEM 图像

Fig. 2 Silver nanoclusters(AuNCs) SEM image

2.3 SERS 探针对 TNT 检测性能

为了研究 TNT 对 AgNCs 基底上 4-ATP 的表面增强拉曼散射(SERS)的影响,测量了 4-ATP, AgNCs, AgNCs + TNT 以及有无 TNT 存在时 AgNCs@4-ATP 的拉曼光谱。如图 3(a)所示,在 TNT 存在的情况下(紫色曲线),SERS 信号显著增强,且存在 1370 cm^{-1} 、 1390 cm^{-1} 、 1531 cm^{-1} 和 1619 cm^{-1} 四个特征峰。SERS 光谱中 1370 cm^{-1} 和 1390 cm^{-1} 特征峰分别源于芳香族硝基化合物(如 TNT)的 N-O 对称伸缩振动及偶氮化合物(如 DMAB)的 N=N 伸缩振动, 1531 cm^{-1} 和 1619 cm^{-1} 峰则对应芳香环的 C=C 伸缩振动,这些峰的形成是 Ag 纳米结构局域表面等离子体共振引发的电磁增强与分子-基底电荷转移、 $\pi = \pi$ 共轭作用等化学增强共同作用的结果,其中 TNT 与 4-ATP 形成的 Meisenheimer 复合物进一步强化了特定振动模式的拉曼信号,使其可作为爆炸物检测的特征标志物。

采用浸涂-干燥法测量 TNT 的 SERS 信号,TNT 的检测限低至 10^{-10} M,如图 3(b)所示。研究选择 1390 cm^{-1} 处的拉曼强度作为 TNT 检测标准,因其为最强且最具特征的峰之一。如图 3(c)所示,对不同浓度 TNT 溶液在 1390 cm^{-1} 处的 SERS 信号进行误差棒分析,结果表明 TNT 对数浓度与 1390 cm^{-1} 处拉曼强度呈强线性关系,相关系数为 0.9883 ($R^2 = 0.9883$)。测量结果表明,所构建的光纤拉曼传感器具备对 TNT 进行精准定量测定的能力。

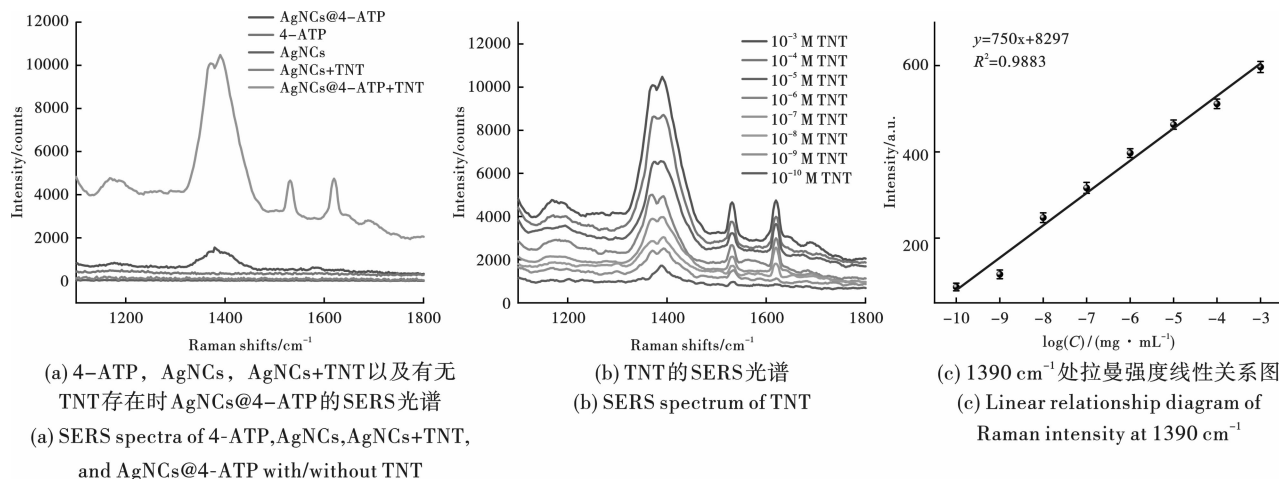


图3 实验数据图

Fig. 3 Experimental data chart

3 结论

通过开发光纤拉曼传感器测定 TNT 检测限。以银纳米簇 (AgNCs) 为金属基底, 其特殊结构形成“热点”区域, 通过 AgNCs 电磁耦合效应增强拉曼信号, 利用 4-氨基苯硫酚 (4-ATP) 与 TNT 特异性结合生成迈森海默络合物, 进一步提升检测灵敏度, 得到以下结论:

(1) 实验方法成功制备出均匀分散的球形 AgNCs, 颗粒直径约 250 nm, 间距约 80 nm。AgNCs 表面呈现粗糙形貌, 这可能源于小规模结构的不规则性。其分布均匀性良好, 纳米簇间距基本一致。进一步选用 4-ATP 对 AgNCs 表面进行修饰, 通过与 TNT 结合生成迈森海默络合物, 实现了检测灵敏度的显著提升。

(2) 采用浸涂-干燥法测得 TNT 的 SERS 光谱中存在 1370 cm^{-1} 、 1390 cm^{-1} 、 1531 cm^{-1} 和 1619 cm^{-1} 四个特征峰。其中, 1370 cm^{-1} 和 1390 cm^{-1} 峰分别源于芳香族硝基化合物 (如 TNT) 的 N-O 对称伸缩振动及偶氮化合物 (如 DMAB) 的 N=N 伸缩振动, 1531 cm^{-1} 和 1619 cm^{-1} 峰则对应芳香环的 C=C 伸缩振动。这些特征峰的形成是 Ag 纳米结构局域表面等离子体共振引发的电磁增强, 与分子-基底电荷转移、 $\pi = \pi$ 共轭作用等化学增强共同作用的结果。TNT 与 4-ATP 形成的 Meisenheimer 复合物进一步强化了特定振动模式的拉曼信号, 使其成为爆炸物检测的特征标志物。该方法对 TNT 的检测限低至 10^{-10} M 。该研究后续可拓展至实际样品的检测应用, 所搭建的光纤拉曼传感器将成为检测爆炸物、药物及环境污染物的强有力工具。

参考文献 (References)

- [1] SAWANT Ragini, CHAKRABORTY Sritama, PAPALKAR Abhijit, et al. Low-dimensional fluorescent sensors for nitro explosive detection: A review [J]. *Materials Today Chemistry*, 2024, 37: 101983.
- [2] WANG Zi-han, ZHAN Zi-heng, LIU Yu, et al. An intelligent portable point-of-care testing (POCT) device for on-site quantitative detection of TNT explosive in environmental samples [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2025, 439: 137846.
- [3] BUCHER B, SEABURY E H, HIX J, et al. Assessment of the associated particle technique with high-resolution gamma-ray spectroscopy for in-field identification of chemical warfare agents and explosives [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2022, 1032: 166651.
- [4] SHAHRAKI Hassan, TABRIZCHI Mahmoud, FARROKH-POR Hossein. Detection of explosives using negative ion mobility spectrometry in air based on dopant-assisted thermal ionization [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 357: 1-9.
- [5] DAŞDEMİR Ecenur, ASLAN Nazife, ŞEN Nilgün, et al. A first in class disposable copolymer-graphite platform for electrocatalytic detection of dipicrylamine explosive in wastewater and soil samples [J]. *Microchemical Journal*, 2025, 214: 113930.
- [6] WANG Zi-han, LIU Wei, DAI Yu, et al. On-site trace detection of explosives: From ultra-sensitive SERS to integrated detection technology [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2025, 6(1): 118-128.

- [7] FLEISCHMANN M, HENDRA P J, McQUILLAN A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode [J]. *Chemical Physics Letters*, 1974, 26(2): 163-166.
- [8] JEANMAIRE David L, Van DUYNÉ Richard P. Surface raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1977, 84(1): 1-20.
- [9] GAO Rong-ke, QIAN Hai-yang, WENG Chao-gui, et al. A SERS stamp: Multiscale coupling effect of silver nanoparticles and highly ordered nano-micro hierarchical substrates for ultrasensitive explosive detection [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 321: 128543.
- [10] LIU Min-min, CHEN Wei. Graphene nanosheets-supported Ag nanoparticles for ultrasensitive detection of TNT by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2013, 46: 68-73.

(上接第85页)

- [11] 王利侠,周涛,贺海民,等. 聚能射流引爆屏蔽B炸药数值模拟及试验[J]. *爆破器材*, 2015, 44(5): 56-60.
- [11] WANG Li-xia, ZHOU Tao, HE Hai-min, et al. Numerical simulation and experimental investigation of initiation of shielded composition B impacted by shaped charge jet [J]. *Explosive Materials*, 2015, 44(5): 56-60. (in Chinese)
- [12] 汪明星,廖竹良,李裕春,等. 聚能射流引爆炸药的数值模拟研究[J]. *科学技术与工程*, 2010, 10(12): 2872-2878.
- [12] WANG Ming-xing, LIAO Zhu-liang, LI Yu-chun, et al. Numerical simulation of high explosives ignited by shaped charge jet [J]. *Science Technology and Engineering*, 2010, 10(12): 2872-2878. (in Chinese)
- [13] 王清标,王涛,田成林,等. 周边孔聚能装置间隔装药在光面爆破中的应用研究[J]. *爆破*, 2024, 41(1): 77-84.
- [13] WANG Qing-biao, WANG Tao, TIAN Cheng-lin, et al. Holes of smooth blasting application of shaped charge device and decked charge in perimeter [J]. *Blasting*, 2024, 41(1): 77-84. (in Chinese)
- [14] 刘忠磊,王旭华,王应魁,等. 约束条件下聚能装置对乳化炸药引爆距离影响的研究[J]. *爆破*, 2024, 41(3): 171-178.
- [14] LIU Zhong-lei, WANG Xu-hua, WANG Ying-kui, et al. Study on influence of fusion device on detonation distance of emulsion explosives under constraint conditions [J]. *Blasting*, 2024, 41(3): 171-178. (in Chinese)
- [15] 黄建军. 聚能射流对运动体斜侵彻的仿真研究[D]. 太原:中北大学, 2015.
- [15] HUANG Jian-jun. Simulation study of a moving body in oblique penetration of shaped charge jet [D]. Taiyuan: North University of China, 2015. (in Chinese)
- [16] 赵飞扬. 组合药型罩对双层反应装甲冲击起爆研究[D]. 太原:中北大学, 2019.
- [16] ZHAO Fei-yang. Study on the detonation of double layer eraimpacted by combination liner [D]. Taiyuan: North University of China, 2019. (in Chinese)
- [17] 陈必港. 隧道掘进光面爆破空气柱长度的研究与应用[D]. 福州:福州大学, 2017.
- [17] CHEN Bi-gang. Research and application of air column length for smooth blasting in tunnel excavation abstract [D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2017. (in Chinese)
- [18] 李鹏永,张侃,赵铮. 某种固体推进剂点火增长仿真模型研究[J]. *兵器装备工程学报*, 2021, 42(5): 43-48.
- [18] LI Peng-yong, ZHANG Kan, ZHAO Zheng. Study on simulation model of ignition growth of solid propellant [J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2021, 42(5): 43-48. (in Chinese)
- [19] J B Ribeiro, C Silva, R Mendes. Estimation of the reactive flow model parameters for an ammonium nitrate-based emulsion explosive using genetic algorithms [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2010, 28(1): 180-204.
- [20] 宋锦泉. 乳化炸药爆轰特性研究[D]. 北京:北京科技大学, 2000.
- [20] SONG Jin-quan. Study on the detonation characteristics of emulsion explosives [D]. Beijing: Beijing University of Science and Technology, 2000. (in Chinese)
- [21] 李鹏永,张侃,赵铮. 某种固体推进剂点火增长仿真模型研究[J]. *兵器装备工程学报*, 2021, 42(5): 43-48.
- [21] LI Peng-yong, ZHANG Kan, ZHAO Zheng. Study on simulation model of ignition growth of solid propellant [J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2021, 42(5): 43-48. (in Chinese)