

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023080902

CSTR:32061.14.hjhx.2023080902

崔根源, 李欣庭, 何洪源, 等. 化学战剂的传感检测研究进展[J]. 环境化学, 2025, 44(1): 85-98.

CUI Genyuan, LI Xinting, HE Hongyuan, et al. Research progress on sensors for chemical warfare agents[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44(1): 85-98.

化学战剂的传感检测研究进展*

崔根源¹ 李欣庭² 何洪源^{1**} 贾 镇¹ 何伟文³ 李玉静¹

(1. 中国人民公安大学侦查学院, 北京, 100038; 2. 新疆警察学院刑事技术系, 乌鲁木齐, 830011;

3. 广东省公安厅刑事技术中心, 广州, 510000)

摘 要 化学战剂(CWAs)是构成大规模杀伤性武器—化学武器的基本要素, 在战争或恐怖袭击中可引发规模性杀伤甚至死亡事件. CWAs 通常为剧毒化学品, 种类繁多, 毒理性质各异, 且在战现场等环境中发生迅速降解、转化, 现场快速检测识别难度较高, 环境样品中 CWAs 的检测已成为禁化武领域的全球性重要问题. 本文在介绍 CWAs 及其模拟物的基础上, 聚焦于 CWAs 及其模拟物的主要传感检测技术, 展望了 CWAs 传感检测面临的问题及未来发展方向, 以期对相关研究提供参考.

关键词 化学战剂, 模拟物, 检测, 传感器.

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

Research progress on sensors for chemical warfare agents

CUI Genyuan¹ LI Xinting² HE Hongyuan^{1**} JIA Zhen¹ HE Weiwen³ LI Yujing¹

(1. School of Criminal Investigation, People's Public Security University of China, Beijing, 100038, China; 2. Department of Forensic Science, Xinjiang Police College, Wulumuqi, 830011, China; 3. Forensic Science Center of Guangdong Provincial Public Security Department, Guangzhou, 510000, China)

Abstract Chemical warfare agents (CWAs) are the essential substituents composed of mass destruction weapons, i.e., chemical weapons, and cause numerous casualties and even fatalities when employed in warfare or terror attacks. CWAs are usually regarded as a diversity of toxicants with extremely low lethal doses and varied toxicological features, they can readily degraded or transformed during the battlefield or other environment. Therefore, it is difficult to quickly detect and identify CWAs in environmental samples, and the CWAs detection in environmental samples has become an important global issue in the field of the prohibition of chemical weapons. Based on the introduction of CWAs and their simulants, this review focuses on the main sensors for the detection of CWAs and their simulants, as well as proposes the challenges that these sensors must overcome and the direction in which they should be developed in the future to serve as a resource for related research.

Keywords chemical warfare agents, simulants, detection, sensors.

化学战剂(chemical warfare agents, CWAs)是剧毒化学品, 是公认的大规模致命武器—化学武器的核心组成要素^[1]. 自一战时使用氯气、芥子气以来, CWAs 又多次出现在战争、恐怖袭击事件中, 如伊

2023 年 8 月 9 日收稿(Received: August 9, 2023).

* 中国人民公安大学刑事科学技术双一流创新研究专项(2023SYL06)资助.

Supported by Double First-Class Innovation Research Project for People's Public Security University of China (2023SYL06).

** 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: 13311296819@189.cn

朗-伊拉克战争、海湾战争、日本东京地铁沙林事件、叙利亚化武袭击等,造成大量人员伤亡^[2-9]. 1993 年起开始签署的《化学武器公约》规定禁止发展、生产、储存和使用化学武器,并通过其独特的核查机制,开展了全球销毁化学武器的工作并卓有成效. 2023 年 7 月 7 日,禁止化学武器公约组织宣布,全球范围内的制式化学武器已被 100% 销毁.

尽管 CWAs 及其前体、工业原料等共 47 大类有毒化学品已被载入化武公约禁控化学品附表以及公约各缔约国的监控化学品清单,但 CWAs 制造易、恢复易、杀伤性强,过去 30 年里恐怖事件和中毒刺杀事件屡有发生,另外未来非制式 CWAs 的威胁仍不容忽视. 因 CWAs 对公共安全和人类健康造成的极大威胁,故开发 CWAs 快速灵敏的检测技术,快速、准确识别环境中的 CWAs 具有极其重要的意义. CWAs 的现场检测研究于 20 世纪 90 年代以来发展迅速,目前主流的技术主要包括便携式气相色谱-质谱技术、火焰光度检测技术、离子迁移谱^[10]和拉曼光谱技术等,但上述技术存在一定的局限性,例如仪器操作复杂、价格昂贵、不能用于连续监测等. 相比之下,传感器技术具有灵敏度高、操作简便、体积小、成本低等优势,已成为禁化武领域 CWAs 研究的重要方向. 本文在总结 CWAs 和模拟物种类及毒性的基础上,综述了近 5 年来使用传感器检测 CWAs 研究的最新进展,并对未来环境保护、公共安全领域 CWAs 检测技术的应用发展进行了展望.

1 化学战剂及其模拟物(CWAs and their simulants)

1.1 化学战剂

1.1.1 化学战剂种类

在 CWAs 的研究工作中,一般是针对实际样品、CWAs 染毒样品或者 CWAs 模拟物染毒样品进行检测. 根据用途及对人体产生的影响,CWAs 主要分为神经性毒剂、糜烂性毒剂、窒息性毒剂、血液性毒剂、失能性毒剂、刺激性毒剂和生物毒素等七大类^[11-12]. 前五类通常归于军用制式化学战剂范畴.

神经性毒剂属于烷基磷酸酯类化合物^[13],对脑、膈肌和血液中乙酰胆碱酯酶(AChE)活性有强烈的抑制作用,致使乙酰胆碱在体内过量蓄积,可引起中枢和外周胆碱能神经系统功能严重紊乱,几分钟内可致人死亡. 乙酰胆碱酯酶的功能、抑制、老化和重活化过程如图 1 所示. 神经性毒剂主要包括 G 系列和 V 系列. G 系列有塔崩(GA)、梭曼(GD)、沙林(GB)和环沙林(GF)^[14]. V 系列有 VX(维埃克斯)、VE、VG、VM 和 VR. 另外,2018 年俄罗斯双面间谍中毒案披露了一类新型神经性毒剂—诺维乔克(Novichok),代表性的化合物包括 A-230、A-232、A-234.

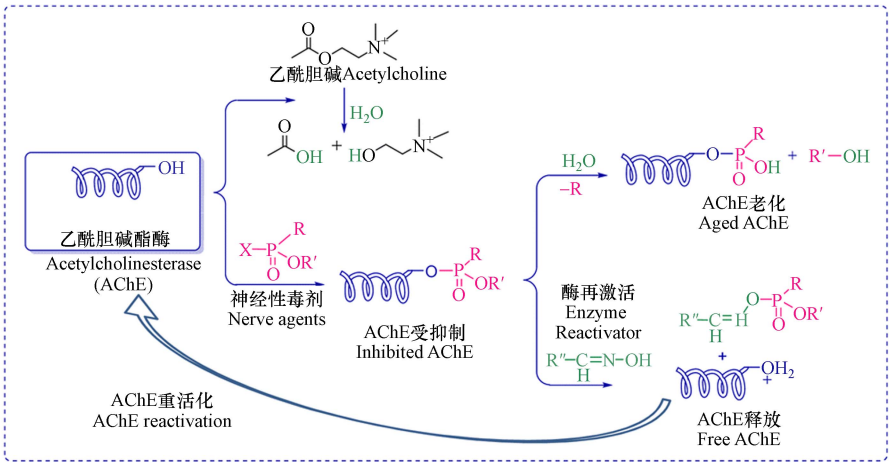


图 1 乙酰胆碱酯酶的功能、抑制、老化和重活化示意图^[12]

Fig.1 Schematic presentation of the function, inhibition, aging, and reactivation of acetylcholine enzyme^[12]

糜烂性毒剂, 又称起疱剂. 糜烂性毒剂以气溶胶、气体或液体的形式存在, 可造成皮肤起疱和严重烧伤, 与眼睛接触可导致人暂时性或永久性失明, 吸入机体可影响呼吸系统, 误服则会产生消化道并发症^[3]. 常见糜烂性毒剂包括芥子气(又称硫芥, SM)、氮芥(HN1、HN2、HN3)、路易氏剂(L)和光气肟(CX), 其中芥子气的中毒机制如图 2 所示.

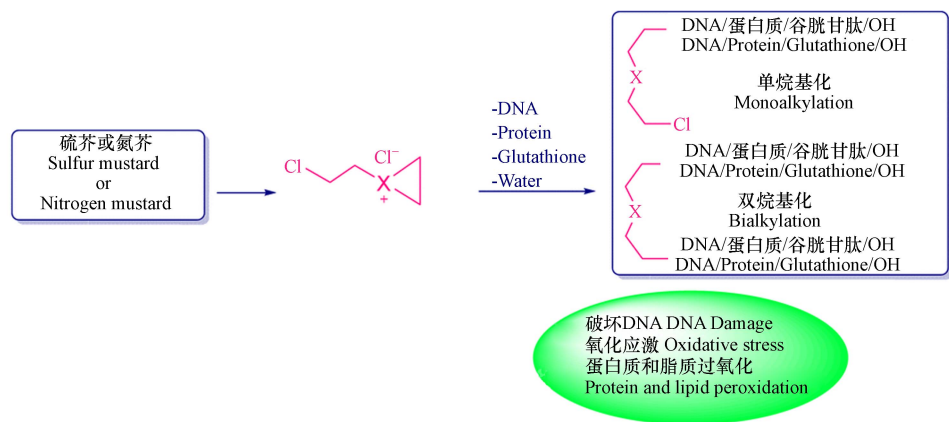


图 2 芥子气的中毒机制示意图^[12]

Fig.2 Schematic diagram of the poisoning mechanism of mustard gas^[12]

室息性毒剂主要损伤肺组织, 通过破坏呼吸功能使人缺氧窒息, 造成呼吸困难和血压下降等症状, 最终导致死亡. 室息性毒剂主要包括光气(CG)、双光气(DP)、氯气(CL)和氯化苦. 光气是最常见的室息性毒剂, 常温下为无色或白色至淡黄色气体, 具有陈旧干草或腐烂水果的气味, 吸入过量可导致肺水肿, 昏迷以至死亡^[3,13,15].

血液性毒剂, 又称全身性毒剂. 血液性毒剂属于细胞毒剂, 能破坏细胞呼吸的酶促过程, 干扰人体血液中的输氧能力. 常见的血液性毒剂包括氰化氢(AC)和氯化氰(CK). 氰化氢是无色或淡蓝色的高挥发性液体, 具有苦杏仁味. 氯化氰还是神经性毒剂 GA 在漂白剂作用下分解的副产物, 具有类似胡椒的刺激性味道. 若两种物质混合后会增强皮肤渗透, 很快使人致命^[3,11,13,15].

失能性毒剂是指以低剂量(<10 mg)摄入后引起人精神紊乱或运动功能障碍的毒剂, 一般不会致死或造成永久性伤害. 失能性毒剂主要包括精神失能剂和躯体失能剂, 如毕兹(BZ)是一种解胆碱能化合物, 能阻断乙酰胆碱与毒蕈碱型胆碱能受体的结合, 从而改变或破坏神经系统的正常生理功能.

刺激性毒剂主要作用于人的眼睛等感觉器官, 通常使人流泪、打喷嚏、恶心, 丧失行动能力, 在一定程度上可减少死亡人数和减轻伤害. 代表性的刺激性毒剂有苯氯乙酮(CN)、西埃斯(CS)、西阿尔(CR)、亚当氏剂(DM)和辣椒素(OC)等^[12].

生物毒素是由动物、植物和微生物等生物体产生的不可自复制的剧毒化学物质. 代表性的生物毒素主要包括蓖麻毒素(RT)和石房蛤毒素(STX), 均已被载入化学武器公约的禁控化学品附表 1 中^[12].

1.1.2 CWAs 的结构和毒性

常见 CWAs 的结构及毒性见表 1.

表 1 常见 CWAs 的结构及毒性

Table 1 Structure and toxicity of common CWAs

CWAs	结构式 Structure	IDLH/(mg·L ⁻¹) ^[16]	致死剂量 ^[11,17] Lethal dose
GA		0.03	LC ₅₀ : 70 mg·min·m ⁻³ LD ₅₀ : 21.40 mg·kg ⁻¹
GB		0.05	LC ₅₀ : 35 mg·min·m ⁻³ LD ₅₀ : 21.40 mg·kg ⁻¹
神经性毒剂 Nerve Agents		0.008	LC ₅₀ : 35 mg·min·m ⁻³ LD ₅₀ : 0.14mg·kg ⁻¹
GD		—	LC ₅₀ : 35 mg·min·m ⁻³ LD ₅₀ : 0.71 mg·kg ⁻¹
VX		—	LC ₅₀ : 15 mg·min·m ⁻³ LD ₅₀ : 0.0721 mg·kg ⁻¹

续表 1

CWAs		结构式 Structure	IDLH/(mg·L ⁻¹) ^[16]	致死剂量 ^[11,17] Lethal dose
神经性毒剂 Nerve Agents	VG		—	LD ₅₀ :3.3 mg·kg ⁻¹
	A-230		—	—
	A-232		—	LCt ₅₀ :6—10 mg·min·m ⁻³
	A-234		—	LCt ₅₀ :15 mg·min·m ⁻³
糜烂性毒剂 Blister agents	HN1		1.0	LD ₅₀ :2.5 mg·kg ⁻¹
	HN2		1.0	LD ₅₀ :10 mg·kg ⁻¹
	HN3		1.0	LCt ₅₀ :1500 mg·min·m ⁻³ LD ₅₀ :10 mg·kg ⁻¹
	SM		0.10	LCt ₅₀ :900 mg·min·m ⁻³ LD ₅₀ :100 mg·kg ⁻¹
	L		0.0001	LCt ₅₀ :1400 mg·min·m ⁻³ LD ₅₀ : 30 mg·kg ⁻¹
	CX		—	LCt ₅₀ :1400 mg·min·m ⁻³ LD ₅₀ : 30 mg·kg ⁻¹
窒息性毒剂 Choking Agents	CG		2.0	LCLo: 360 mg·30min·m ⁻³
	CL		—	LCt ₅₀ :6000 mg·min·m ⁻³
血液性毒剂 Blood Agents	AC		50	LCt ₅₀ :5000 mg·min·m ⁻³ LD ₅₀ : 100 mg·kg ⁻¹
	CK		—	LCt ₅₀ :11,000 mg·min·m ⁻³
失能性毒剂 Incapacitating agents	BZ		—	LCt ₅₀ : 2000000 mg·min·m ⁻³
刺激性毒剂 Irritants	CN		—	LD ₅₀ :50 mg·kg ⁻¹
	CS		—	LD ₅₀ :178 mg·kg ⁻¹
	CR		—	LD ₅₀ :563 mg·kg ⁻¹
	DM		—	LD ₅₀ :35 mg·kg ⁻¹
毒素类 Toxins	STX		—	LD ₅₀ :0.192 mg·kg ⁻¹

注：“—”表示“未说明”。IDLH: 立即威胁生命和健康浓度。
“—” means “not indicated”. IDLH: Immediately dangerous to life or health concentration.

1.2 CWAs 模拟物

由于 CWAs 的强毒性和受管制特性, 迄今为止, 仅部分研究采用真实的 CWAs 来进行检测, 大多数采用具有与 CWAs 物理化学特性相似, 且无毒理学特性的低毒模拟物来进行实验研究^[16-18]. 例如, 使用甲基磷酸二甲酯(DMMP)代替 GB 和 GD, 因 DMMP 中的 P—O—C 键与 GB 和 GD 中的相似, 具有类似的吸附行为, 故可通过物理吸附被捕获^[19-22], DMMP 是研究工作中使用最多的模拟物. 由于一种模拟物不能完全代表 CWAs 在不同情况下的作用机制, 所以必须根据 CWAs 所需的特性使用多种模拟物来进行研究^[23]. 目前常用的 CWAs 模拟物见表 2.

表 2 常用的 CWAs 模拟物
Table 2 Commonly used CWAs simulants

CWAs	CWAs模拟物 CWAs simulants	结构式 Structure
GA、GB、GD	DMMP	
GD	PMP	
AC	ACN	
HN1、HN2、HN3	DPGME	
SM	CEPS	
	CEES	
CG	DCM	
OP	DCP	
	DFP	
	DECP	

2 传感器检测 CWAs(Sensors forCWAs)

传感检测法是通过获得的物质组成信息按一定规律转换成电信号或其他形式的信号, 实现对分析物进行定性、定量检测的方法. 传感器技术具有灵敏度高、选择性好、结构简单、可实时检测等优点, 已成为现场中 CWAs 快速检测的常用技术. 目前, 检测 CWAs 的传感器主要包括石英晶体微天平(QCM)传感器、表面声波(SAW)传感器、生物传感器、比色和荧光传感器和化学电阻传感器^[16].

2.1 QCM 传感器

QCM 是以石英晶体的压电效应为基础, 根据石英晶体谐振器的频率变化实现对痕量物质检测的质量敏感型传感器, 在检测 CWAs 中受到了充分重视. 当分析物被吸附到功能电极表面, 引起石英晶体的谐振频率下降, 检测装置以频率或其它信号将信号输出. 具有灵敏度高、实时原位检测、无需标记等优点, QCM 传感器的工作原理如图 3 所示^[24-27].

涂层材料的选择是决定 QCM 传感器性能的重要条件, Chen 等^[28]结合耗散型 QCM 和无线无电极 QCM 的优势, 将 QCM 用于检测 DMMP, 该传感器将金纳米颗粒修饰的空心球状氧化铟(In₂O₃)作为涂层, 采用该涂层修饰的传感器比未修饰的灵敏度高 4 倍, LOD 为 5 mg·L⁻¹, 传感器性能提升的主要原因是 Au 纳米颗粒产生的空隙增加了气体在传感层中的扩散和传输. Lee 等^[29]利用多面体低聚倍半硅氧

烷(POSS)作为 DMMP 的传感材料,室温下 POSS 对 DMMP 蒸汽的响应强烈,该传感器的频移 (Δf) 在 $20\text{--}120\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度范围表现出良好的线性关系,与其他挥发性有机化合物相比,对 DMMP 的选择性良好.亲水性分子印迹聚合物利用氢键检测亲水性分子具有优势,但检测疏水性分子存在不足. Lin 等^[30] 制备了一种基于聚偏二氟乙烯的分子印迹聚合物,并将其用于检测甲基对硫磷 (MP, CWAs 模拟物),该传感器的 LOD 为 $68\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$,浓度线性范围为 $1\text{--}87\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Park 等^[31] 合成了一种具有三重氢键供体的 N-TPT(N-triflyl phosphoric triamide)受体用于检测 DMMP,该受体与 DMMP 有很强的结合能力,比其他挥发性化合物具有更好的选择性,该传感器的平均灵敏度为 $79.8\text{ Hz}\cdot\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$, LOD 为 $11\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

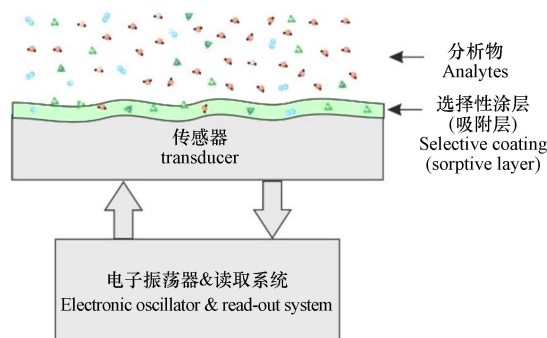


图 3 QCM 传感器的工作原理^[24]

Fig.3 Working principle of QCM sensor^[24]

Lama 等^[32] 采用水热法和热还原法合成了 N-MWCNT、N-MWCNT@NiO、 MnO_2 @NGO/PPy 和 CuO@N-MWCNT 混合的纳米复合材料,将这四种材料作为 QCM 传感器的涂层并进行比较,结果表明,DMMP 在 $25\text{--}150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度线性范围内,它们均表现出良好的灵敏度、选择性和重复性,其中 MnO_2 @NGO/PPy 的灵敏度明显高于其他 3 种材料.随后, Lama 课题组^[33] 又以纤维素(CE)为材料合成了 MnO_2 @CE 和 MnO_2 @CE/PPy,在 DMMP 浓度为 $25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 下,两种合成材料的 Δf 比 CE 分别高 12 倍和 22 倍.其中, MnO_2 @CE/PPy 在 DMMP 浓度为 $75\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 下表现出最短的响应和恢复时间,分别为 23 s 和 42 s,表明传感材料和 DMMP 之间存在弱吸引力或氢键.

2.2 SAW 传感器

近年发展起来的 SAW 传感器是将被测信号集中于基片表面,通过 SAW 声表面波频率或速度的变化,迅速将检测到的信息转换为电信号输出,具有实时检测的特性.大多数 SAW 传感器由延迟线型或谐振型振荡器以及测量气体的敏感薄膜组成. SAW 传感器能够精确测量物质的物理、化学信息,具有微型化、集成化、低成本、低功耗和高灵敏度等特点^[24,34-35].

通过使用待测物专属的吸附层和传感器阵列,可实现传感器计量参数的改进,传感器阵列包括针对不同分析物具有高灵敏度的多个传感器. Pan 等^[36] 开发了一种基于无线通信网络的新型 SAW 传感器阵列,用于检测 H_2S 、CEES、DMMP 和 NH_3 . 阵列由四个 SAW 传感器、一个无线通信网络模块和一个全球定位系统模块组成,如图 4A 所示. 该阵列的四个 SAW 传感器分别涂覆有三乙醇胺、聚环氧氯丙烷(PECH)、六氟异丙醇基聚硅氧烷和 L-谷氨酸盐酸盐薄膜,薄膜厚度为 $50\text{--}100\text{ nm}$. 在 H_2S 、CEES、DMMP 和 NH_3 的最低安全浓度下,传感器阵列的传感频率分别为 32.4、14.9、78.1、 $22.6\text{ Hz}\cdot\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$. Pan 等^[37] 使用中心频率为 150 MHz 的 PECH 传感器检测空气中的 CEES 蒸气,CEES 的检测限为 $1.5\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,灵敏度为 $233.17\text{ Hz}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mg}^{-1}$,响应与浓度曲线在 $1.2\text{--}10\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 范围内呈线性, SAW 传感器装置如图 4B 所示. 2022 年, Pan 等^[38] 设计中心频率为 200 MHz 的 SAW 传感器检测 CEES,该传感器使用旋涂法将 PECH 制备在 SAW 延迟线上,在 $1.9\text{--}19.6\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 浓度范围内线性良好, LOD 为 $0.85\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, LOQ 为 $1.91\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,灵敏度为 $1.13\text{ mV}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mg}^{-1}$.

Kim 等^[39] 在 SAW 传感器的传感区域上沉积非常薄的疏脲作为 DMMP 的传感薄膜,并对传感层进行等离子体处理.与未经处理的传感器相比,等离子体处理能降低薄膜的表面能和表面张力,有效提高传感器的选择性和灵敏度. Kim 等^[40] 设计了 3 个分别涂有多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)、1-苯酰基-3-苯基硫脲和 1-乙基-3-(4-氯苄基)硫脲的 250 MHz SAW 传感器.其中涂有 POSS 的 SAW 传感器

在 GA 和 GB 的 LCt_{50} 以下浓度表现出很高的灵敏度和最快的响应时间, GA 的 LOD 为 $50 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, GB 的 LOD 为 $5.5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 该传感器在 180 d 的 DMMP 暴露测试中能保持良好的性能。

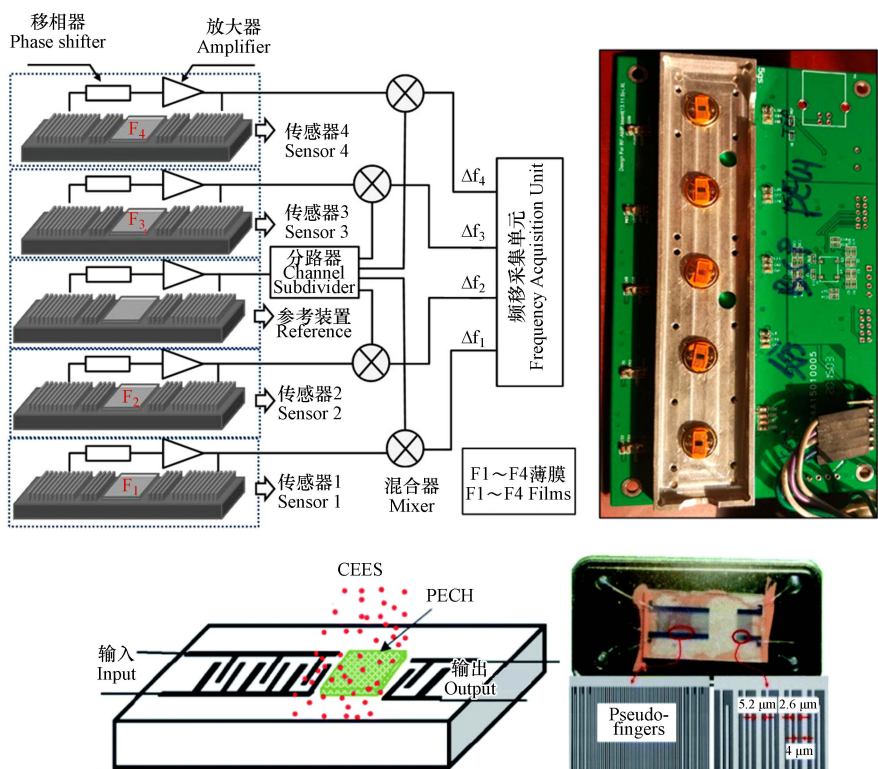


图 4 SAW 传感器装置图^[36-37]

Fig.4 4SAW sensor device diagram^[36-37]

Lama 等^[32] 将 N-MWCNT@NiO 作为 250 MHz SAW 传感器的传感材料, 通过 SAW 和 QCM 传感器之间的比较, 在 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度下, SAW 传感器的频移分别比 QCM 传感器增加了 118 倍和 70 倍. 在之后的研究中, Lama 等^[33] 对涂有 CE、 MnO_2 @CE 和 MnO_2 @CE/PPy 的 SAW 传感器进行了测试, 在 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ DMMP 下, 涂有 3 种材料的传感器频移分别为 187 Hz、276 Hz 和 78 Hz, 在 DMMP 浓度为 $25\text{—}150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 下线性关系良好。

2.3 生物传感器

生物传感器是将生物技术与电子技术相结合, 利用生物特异性, 把分析物的性质和浓度信息转化为电信号进行检测的仪器. 生物传感器由分子识别受体和信号转换器组成, 分子识别受体主要包括天然/人工抗体、核酸适配体、多肽和 DNA 酶等, 信号转换器主要包括电极、热敏电阻和压电石英晶体等^[41].

Mishra 等^[42] 基于可拉伸的有机磷水解酶 (OPH) 电极开发了一种可穿戴的生物传感器, 能对神经性毒剂进行快速、选择性的方波伏安检测, 并将数据无线传输到移动设备, 如图 5 所示, 该传感器的灵敏度为 $10.7 \text{ } \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{mg}^{-1}$, 在 $90\text{—}300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内呈线性, LOD 为 $12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 随后, Mishra 等^[43] 基于 pH 敏感聚苯胺涂层开发了实时监测 DFP 的新型可穿戴生物传感器, 通过检测 OPH 对 DFP 酶促水解过程中释放的质子实现对 DFP 的监测, 其线性检测范围为 $10\text{—}120 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, LOQ 为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 响应速度在 20 s 以内. Goud 等^[44] 基于柔性纺织品开发了一种检测 DFP 的可穿戴生物传感器, 该传感器通过 OPH 与 DFP 发生催化水解进行检测, 在 $250\text{—}2500 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $250\text{—}2750 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间线性关系良好, 传感器的 LOD 为 $17 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, LOQ 分别为 $200 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $50 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 新型可穿戴生物传感器将皮肤表面上的纹身、织物的耐压电极和柔软、灵活电子接口紧密地集成, 传感器可对 CWAs 暴露立即响应, 并将分析数据通过无线传输移动设备, 提醒佩戴者免受侵害。

Saito 等^[45] 集成了气溶胶采样和生物传感技术, 开发了一种自主空气采样和检测系统, 气溶胶采样装置采集了空气中的 CWAs 之后, 样品被分配到生物传感器芯片上进行测量, 采集检测时间仅需 $5\text{—}15 \text{ min}$, VX 和 GB 的 LOD 为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. Yoo 等^[46] 利用基于人类嗅觉受体 (hOR) 的单壁碳纳米管

场效应晶体管 (swCNT-FET) 作为检测 DMMP 的传感元件, hOR 对 DMMP 具有显著特异性, swCNT-FET 可将 hOR 的生物信号转换为电信号, 通过对 hORs 的筛选, 确定了对 DMMP 具有高选择性的 hOR2T7, 开发了与 hOR2T7 结合的生物电子鼻, 该传感器能检测出 $10 \text{ fmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 低浓度的 DMMP.

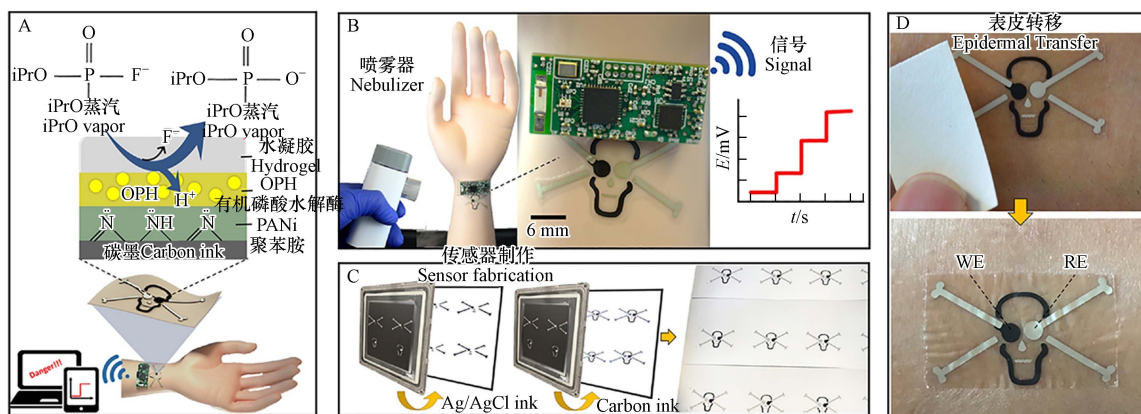


图 5 用于检测 DFP 的可穿戴生物传感器^[43]

Fig.5 Wearable biosensors for detecting nerve agents^[43]

2.4 比色和荧光传感器

比色和荧光传感器技术以其优异的检测性能获得快速发展, 根据荧光激发机制不同, 主要有光诱导电子转移(PET)、分子内电荷转移 (ICT)、准分子形成、荧光共振能量转移 (FRET) 和激发态分子内质子转移 (ESIPT). 在比色传感器中, 通过作用体系的吸收光谱或目视比色实现对分析物的检测, 荧光传感器则通过荧光信号的变化实现对分析物的检测. 比色和荧光化学传感器广泛用于有机、生物、药物化学和环境科学中阳离子和阴离子监测^[12,47]. 比色和荧光传感器主要用于检测 CWAs 中神经性毒剂和糜烂性毒剂, 神经性毒剂的检测是通过探针上的亲核官能团与亲电磷酸酯反应来完成, 检测 SM 的传感器是以极性介质中形成的亲电烷基卤化物或亲电铊离子为目标, 获得可检测的比色或荧光信号^[12].

Khan 等^[48] 开发了两种基于亚氨基香豆素-苯并噻唑的 on-off 荧光传感器用于 DCP 快速检测, 反应机制涉及亚胺与 DCP 的亲核加成以及 HCl 的消除, 在添加 DCP 后 10 s 内, 这两种物质在 526 nm 和 531 nm 处荧光显著降低, 荧光颜色从绿色变为浅黄色和粉黄色, 两种传感器的检测限分别为 $0.065 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.21 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Huo 等^[49] 基于共价组装机制制备了 PTS(5'-(dimethylamino)-2'-formyl-N-hydroxy[1,1'-biphenyl]-2-carboxamide) 用于检测乙腈中的 DCP. DCP 和 PTS 中的氧肟酸基团, 产生异氰酸酯, 异氰酸酯快速进行洛森重排产生苯胺, 苯胺在分子内缩合成荧光菲啉系统, 该传感器具有优异的选择性、响应速度(100 s 内)和检测限($10.4 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$). Li 等^[50] 通过乙炔间隔基将水杨醛单元引入到氟硼二吡咯(BODIPY)支架上合成了 SO-BOD 探针用于检测 DCNP, 由于分子内的 PET 过程, 在 Et₃N 存在下 SO-BOD 表现出明显的荧光猝灭, 取代基和 BODIPY 支架的 PET 机制如图 6 所示. 在 DCNP 存在下荧光增强了 30 倍, LOD 为 $34 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、响应时间为 175 s, 该传感器具有出色的选择性. Liu 等^[51] 合成了具有 ESIPT 和 AIE 特性的邻碳硼烷(o-CB)功能化苯并噻唑衍生物(PCBO), 用于检测三光气、CEES 和 DCP. PCBO 具有高斯托克斯位移荧光和独特的固体发射特性, 在共轭骨架中引入 o-CB 明显增强了 PCBO 的光稳定性, 该传感器灵敏度高, 三光气、CEES 和 DCP 的 LOD 分别为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $6.0 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 此外, 该传感器表现出良好的可重复性(>100 次循环)和响应速度(<0.5 s). 表 3 归纳了文献中分子探针检测 CWAs 及模拟物的传感机制.

2.5 化学电阻传感器

化学电阻传感器是通过检测传感材料与待测物相互作用时电阻的变化来监测 CWAs 的器件, 传感材料可以是金属氧化物(SnO_2 、 ZnO)、半导体有机物和复合材料等, 大多为金属氧化物纳米材料, 传感材料可分为 n 型或 p 型, 检测过程主要受传感材料特性的影响^[16].

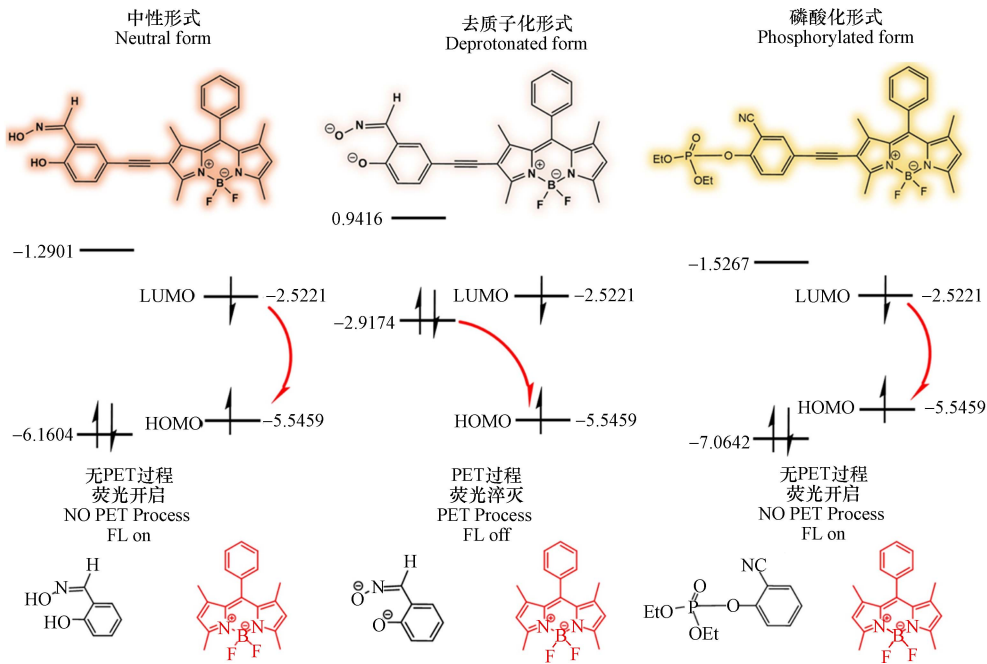


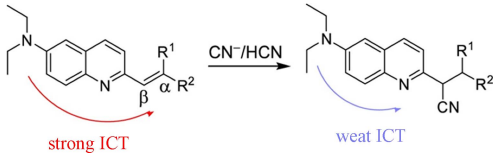
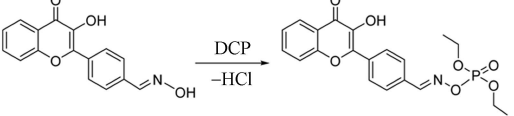
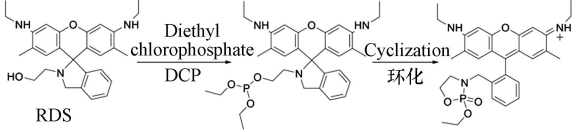
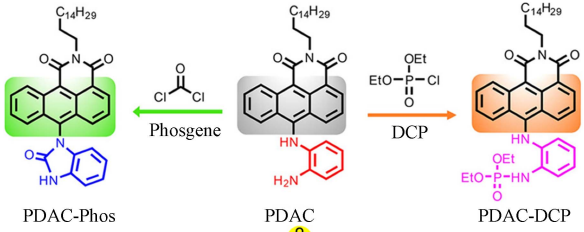
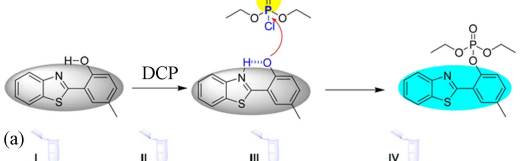
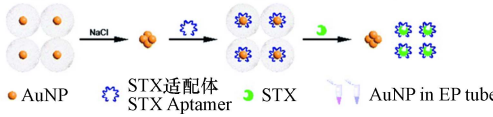
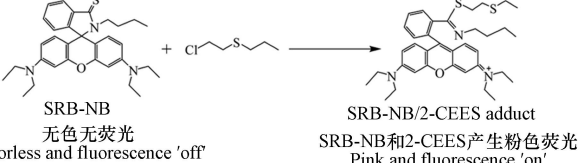
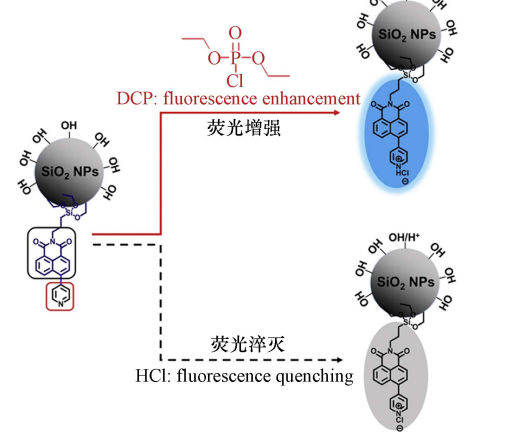
图 6 取代基和 BODIPY 支架的 PET 机制示意图^[50]
Fig.6 Schematic diagram of the PET mechanism of the substituent and BODIPY scaffold ^[50]

表 3 分子探针检测 CWAs 及模拟物的传感机制

Table 3 Sensing mechanism for molecular probes to detect CWAs and simulants

时间 Time	检测对象 Detection object	传感机制 Sensing mechanism	参考文献 References
2018	DCP		[52]
2018	SM、CEES		[53]
2018	DCNP		[54]
2018	SM		[55]
2018	CEES		[56]

续表 3

时间 Time	检测对象 Detection object	传感机制 Sensing mechanism	参考文献 References
2018	CN-/HCN	 strong ICT weak ICT	[57]
2019	DCP	 DCP -HCl	[58]
2019	DCP	 Diethyl chlorophosphate DCP Cyclization 环化 RDS	[59]
2019	Alkylator	 HO OH RX/Me₃SiCHN₂ 烷基化剂 Alkylator 弱荧光 Low fluorescent C₁₄H₂₉ 强荧光 Highly fluorescent C₁₄H₂₉	[60]
2019	DCP, CG	 Phosgene PDAC-Phos PDAC PDAC-DCP	[61]
2020	DCP	 DCP (a) I II III IV	[4]
2020	STX	 AuNP STX适配体 STX Aptamer STX AuNP in EP tube	[62]
2021	CEES	 SRB-NB 无色无荧光 Colorless and fluorescence 'off' SRB-NB/2-CEES adduct SRB-NB和2-CEES产生粉色荧光 Pink and fluorescence 'on'	[63]
2021	DCP	 DCP: fluorescence enhancement 荧光增强 HCl: fluorescence quenching 荧光淬灭	[64]

Jun 等^[65]采用静电纺丝和气相沉积聚合技术制备了基于聚吡咯涂层 SnO_2 套管结构的有机/无机一维纳米复合材料, 如图 7 所示. 该传感器可在常温下灵敏、准确的检出 DMMP, 灵敏度为 $0.05 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 具有良好的信号响应/恢复, 对未来传感技术实现有机/无机复杂管状结构监测可提供有利的工具. Lee 等^[66]基于 ZnO 传感器的研究中, 通过减小颗粒尺寸并将其集成到小型气相色谱的填充柱中, 提高了掺铝 ZnO 传感器的灵敏度和选择性, 在 CEES 检测中表现出优异性能, 该系统能检出低至 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CEES. Bigiani 等^[67]采用溅射技术掺入 Ag 或 Au 制备了基于 Mn_3O_4 和 Ag/Au 颗粒的纳米复合材料, 用于检测二丙二醇甲醚(DPGME). 经 Ag 和 Au 功能化后, Mn_3O_4 均匀分散在小尺寸($<10 \text{ nm}$)金属纳米粒子上, 与主体氧化物紧密结合, 形成有效的金属/氧化物肖特基结, 传感器对 DPGME 具有很高的响应和选择性, LOD 为 $0.6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Barreca 等^[68]通过等离子体增强化学气相沉积技术制备了 $\beta\text{-MnO}_2$ 纳米传感器用于检测乙腈. 该传感器具有良好的稳定性和可逆性, LOD 为 $0.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 待测物浓度为 $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的响应/恢复时间分别为 2 min 和 6 min.

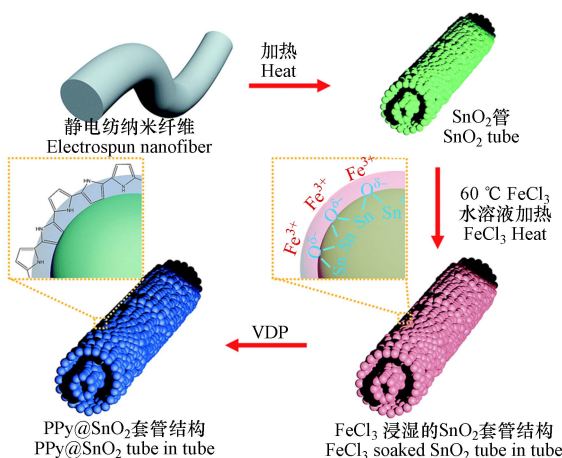


图 7 PPy@ SnO_2 管中管结构复合材料制造示意图^[65]

Fig.7 Schematic diagram of composite material of pipe junction in PPy@ SnO_2 tube^[65]

基于石墨烯、功能化石墨烯和石墨烯衍生物的化学电阻传感器已被证明具有检测有毒化合物的潜力. 石墨烯场效应晶体管(GFETs)具有便携、低噪声和高灵敏的综合优势, Alzate-Carvajal 等^[69]基于 GFETs 设计了用于检测 DMMP 的化学电阻传感器, 该传感器通过测量作为背栅电压函数的电阻变化来实现响应, 传感机制以电荷转移为主, LOD 为 $800 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 因其表面活性大、载流子迁移率快, 碳纳米结构是 DMMP 的有效检测器. Alali 等^[70]通过在电纺 CNF (ECNF) 上构建碳纳米纤维 (CNF) 3D 结构, 该结构在光照条件下表现出优异的 DMMP 检测性能, 提供了快速电荷载流子路径, 实现了快速的响应 (2.4 s) 和恢复 (4.7 s) 时间.

3 结论与展望(Conclusion and prospect)

CWAs 对公共安全和人类健康具有极大的威胁, 检测和识别环境中 CWAs 具有重要意义. 本文在介绍 CWAs 及其模拟物基础上, 对传感器检测 CWAs 进行了综述, 传感器具有灵敏度高、操作简便、体积小、成本低等特点, 在 CWAs 检测领域发挥重要的作用, 尤其在现场快检中, 具有不可替代的优势. 在未来的工作中提出以下建议.

(1) 在 QCM 和 SAW 传感器中, 存在着传感器涂层材料易降解和对分析物选择性差等问题, 主要发展方向仍然是研究涂层材料, 高选择性分子印迹聚合物新材料为该技术的进一步发展创造了机会, 此类材料可表现出高空间相容性以及与分析物间相互作用的相容性.

(2) 在生物传感器中, 生物单元的不稳定与实际应用尚有一定距离, 未来可通过采用集成技术、薄膜技术等新工艺、新材料以提高传感器的稳定性. 可穿戴生物传感器能够对 CWAs 暴露立即响应, 对环境威胁起到及时的预警作用, 但目前每种传感器只能识别一种 CWAs, 未来可研制多种类 CWAs 同时检测的可穿戴生物传感器, 以扩展和应对不同的环境危害.

(3) 荧光和比色化学传感器是研究和应用最广泛的合成化学传感器之一。集成不同的传感方法并设计和开发用于特定检测各类 CWAs 的“单一探针”将成为未来的发展趋势。此外, 通过开发可融入共轭/非共轭聚合物、有机-无机杂化物和纳米材料的高效传感器材料, 可提高传感器检测性能, 进而可与其他技术(例如电子和成像仪器)集成以制造原型设备和套件。

(4) 在化学电阻传感器中, 适宜的化学修饰可提高响应幅度、降低检测限、改善响应/恢复动力学并增强选择性。目前主要有气相(气液-固制备、CVD、溅射等)和液相(水热路线、静电纺丝等)工艺, 未来可与化学功能化程序相结合, 实现高性能系统的定制开发, 为新一代设备带来显著的应用前景。

此外, 目前大量研究工作是针对 CWAs 模拟物, 期待未来不断致力于环境中真实 CWAs 的研究。将传感器与非平面基板(包括自行车灯、箱包、手表等)及其最终的蓝牙集成, 实现检测设备对 CWAs 的无线操作, 从而推动物联网领域下一代传感电子器件的发展, 为环境保护、公共安全及化学事故救援提供有利保障。

致谢: 感谢军事医学研究院郭磊老师在本文撰写过程中给予的专业指导。

参考文献 (References)

- [1] KLOSKE M, WITKIEWICZ Z. Novichoks - The A group of organophosphorus chemical warfare agents[J]. *Chemosphere*, 2019, 221: 672-682.
- [2] FAN S Q, ZHANG G R, DENNISON G H, et al. Challenges in fluorescence detection of chemical warfare agent vapors using solid-state films[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(18): e1905785.
- [3] CHAUHAN S, CHAUHAN S, D'CRUZ R, et al. Chemical warfare agents[J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2008, 26(2): 113-122.
- [4] HU X C, ZENG H Y, CHEN T H, et al. Fast and visual detection of a chemical warfare agent mimic using a simple, effective and portable chemodosimeter[J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2020, 319: 128282.
- [5] BALASUBRAMANIAN S, KULANDASAMY A J, BABU K J, et al. Metal organic framework functionalized textiles as protective clothing for the detection and detoxification of chemical warfare agents—a review[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(11): 4218-4239.
- [6] DAGNAW F W, FENG W, SONG Q H. Selective and rapid detection of nerve agent simulants by polymer fibers with a fluorescent chemosensor in gas phase[J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2020, 318: 127937.
- [7] KEISAR O R, PEVZNER A, BAHETI A, et al. Selective detection of chemical warfare agents VX and Sarin by the short wavelength inner filter technique (SWIFT)[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(95): 15040-15043.
- [8] PATIL L A, DEO V V, SHINDE M D, et al. Sensing of 2-chloroethyl ethyl sulfide (2-CEES) - a CWA simulant - using pure and platinum doped nanostructured CdSnO₃ thin films prepared from ultrasonic spray pyrolysis technique[J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2011, 160(1): 234-243.
- [9] OKUMURA T, TAKASU N, ISHIMATSU S, et al. Report on 640 victims of the Tokyo subway sarin attack[J]. *Annals of Emergency Medicine*, 1996, 28(2): 129-135.
- [10] 南迪娜, 傅文翔, 李宝强, 等. 离子迁移谱检测化学战剂的研究进展[J]. *环境化学*, 2020, 39(7): 1949-1962.
NAN D N, FU W X, LI B Q, et al. Application of ion mobility spectrometry in detection of chemical warfare agents[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(7): 1949-1962 (in Chinese).
- [11] JINDAL M K, MAINUDDIN M, VEERABUTHIRAN S, et al. Laser-based systems for standoff detection of CWA: A short review[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2021, 21(4): 4085-4096.
- [12] KUMAR V, KIM H, PANDEY B, et al. Recent advances in fluorescent and colorimetric chemosensors for the detection of chemical warfare agents: A legacy of the 21st century[J]. *Chemical Society Reviews*, 2023, 52(2): 663-704.
- [13] TALMAGE S, WATSON A, HAUSCHILD V, et al. Chemical warfare agent degradation and decontamination[J]. *Current Organic Chemistry*, 2007, 11(3): 285-298.
- [14] MUNRO N B, TALMAGE S S, GRIFFIN G D, et al. The sources, fate, and toxicity of chemical warfare agent degradation products[J]. *Environmental Health Perspectives*, 1999, 107(12): 933-974.
- [15] POPIEL S, SANKOWSKA M. Determination of chemical warfare agents and related compounds in environmental samples by solid-phase microextraction with gas chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(47): 8457-8479.
- [16] BARRECA D, MACCATO C, GASPAROTTO A. Metal oxide nanosystems As chemoresistive gas sensors for chemical warfare agents: A focused review[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2022, 9(14): 2102525.
- [17] KUMAR V. Chromo-fluorogenic sensors for chemical warfare agents in real-time analysis: journey towards accurate detection and differentiation[J]. *Chemical Communications*, 2021, 57(28): 3430-3444. DOI: 10.1039/d1cc00132a
- [18] 高寒, 董艳春, 周术元. 化学战剂热催化分解研究进展[J]. *环境化学*, 2019, 38(4): 950-956.

- GAO H, DONG Y C, ZHOU S Y. Research progress on the thermocatalytic decomposition of chemical warfare agents[J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(4): 950-956 (in Chinese).
- [19] AGRAWAL M, SAVA GALLIS D F, GREATHOUSE J A, et al. How useful are common simulants of chemical warfare agents at predicting adsorption behavior?[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(45): 26061-26069.
- [20] PLONKA A M, WANG Q, GORDON W O, et al. *In situ* probes of capture and decomposition of chemical warfare agent simulants by Zr-based metal organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(2): 599-602.
- [21] WANG G, SHARP C, PLONKA A M, et al. Mechanism and kinetics for reaction of the chemical warfare agent simulant, DMMP(g), with zirconium(IV) MOFs: An ultrahigh-vacuum and DFT study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(21): 11261-11272.
- [22] MENDONCA M L, SNURR R Q. Screening for improved nerve agent simulants and insights into organophosphate hydrolysis reactions from DFT and QSAR modeling[J]. *Chemistry*, 2019, 25(39): 9217-9229.
- [23] BARTELT-HUNT S L, KNAPPE D R U, BARLAZ M A. A review of chemical warfare agent simulants for the study of environmental behavior[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2008, 38(2): 112-136.
- [24] GRABKA M, WITKIEWICZ Z, JASEK K, et al. Acoustic wave sensors for detection of blister chemical warfare agents and their simulants[J]. *Sensors*, 2022, 22(15): 5607.
- [25] 邹春阳, 王博伟, 闫雪晴, 等. 石英晶体微天平 (QCM) 应用的研究进展 [J]. 浙江农林大学学报, 2020, 37(5): 1006-1013.
- ZOU C Y, WANG B W, YAN X Q, et al. Application and development of quartz crystal microbalance(QCM)[J]. *Journal of Zhejiang A & F University*, 2020, 37(5): 1006-1013 (in Chinese).
- [26] 张璐, 庞林江, 陆国权, 等. QCM 传感器的应用研究进展 [J]. 传感器与微系统, 2023, 42(4): 5-9.
- ZHANG L, PANG L J, LU G Q, et al. Application research progress of QCM sensor[J]. *Transducer and Microsystem Technologies*, 2023, 42(4): 5-9 (in Chinese).
- [27] 张秀明, 贺晓蕊, 林青, 等. 石英晶体微天平在内分泌干扰物检测中的应用 [J]. 环境化学, 2010, 29(5): 810-813.
- ZHANG X M, HE X R, LIN Q, et al. Quartz crystal microbalance for the determination of endocrine disrupters[J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(5): 810-813 (in Chinese).
- [28] CHEN D Q, ZHANG K H, ZHOU H, et al. A wireless-electrodeless quartz crystal microbalance with dissipation DMMP sensor[J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2018, 261: 408-417.
- [29] LEE Y J, KIM J G, KIM J H, et al. Detection of dimethyl methylphosphonate (DMMP) using polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2018, 18(9): 6565-6569.
- [30] LIN X H, AIK S X L, ANGKASA J, et al. Selective and sensitive sensors based on molecularly imprinted poly(vinylidene fluoride) for determination of pesticides and chemical threat agent simulants[J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2018, 258: 228-237.
- [31] PARK J H, SONG S G, SHIN M H, et al. *N*-triflyl phosphoric triamide: A high-performance purely organic trifurcate quartz crystal microbalance sensor for chemical warfare agent[J]. *ACS Sensors*, 2022, 7(2): 423-429.
- [32] LAMA S, KIM J, RAMESH S, et al. Highly sensitive hybrid nanostructures for dimethyl methyl phosphonate detection[J]. *Micromachines*, 2021, 12(6): 648.
- [33] LAMA S, SUBEDI S, RAMESH S, et al. Synthesis and characterization of MnO₂@Cellulose and polypyrrole-decorated MnO₂@Cellulose for the detection of chemical warfare agent simulant[J]. *Materials*, 2022, 15(20): 7313.
- [34] 潘小山, 刘芮彤, 王琴, 等. 声表面波传感器的原理及应用综述 [J]. 传感器与微系统, 2018, 37(4): 1-4.
- PAN X S, LIU R T, WANG Q, et al. Review of principle and application of surface acoustic wave sensors[J]. *Transducer and Microsystem Technologies*, 2018, 37(4): 1-4 (in Chinese).
- [35] 何世堂, 王文, 谢晓, 等. 声表面波气体传感器研究进展 [J]. 真空电子技术, 2013(2): 9-13.
- HE S T, WANG W, XIE X, et al. Advances in SAW gas sensors[J]. *Vacuum Electronics*, 2013(2): 9-13 (in Chinese).
- [36] PAN Y, MU N, LIU B, et al. A novel surface acoustic wave sensor array based on wireless communication network[J]. *Sensors*, 2018, 18(9): 2977.
- [37] PAN Y, ZHANG L, CAO B Q, et al. Effects of temperature and humidity on the performance of a PECH polymer coated SAW sensor[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(31): 18099-18106.
- [38] PAN Y, WANG P H, ZHANG G W, et al. Development of a SAW poly(epichlorohydrin) gas sensor for detection of harmful chemicals[J]. *Analytical Methods:Advancing Methods and Applications*, 2022, 14(16): 1611-1622.
- [39] KIM E, KIM J, HA S, et al. Improved performance of surface acoustic wave sensors by plasma treatments for chemical warfare agents monitoring[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2020, 20(11): 7145-7150.
- [40] KIM J, PARK H, KIM J, et al. SAW chemical array device coated with polymeric sensing materials for the detection of nerve agents[J]. *Sensors*, 2020, 20(24): 7028.
- [41] KAUR M, GABA J, SINGH K, et al. Recent advances in recognition receptors for electrochemical biosensing of mycotoxins-a review[J]. *Biosensors*, 2023, 13(3): 391.
- [42] MISHRA R K, MARTÍN A, NAKAGAWA T, et al. Detection of vapor-phase organophosphate threats using wearable conformable integrated epidermal and textile wireless biosensor systems[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2018, 101: 227-234.
- [43] MISHRA R K, BARFIDOKHT A, KARAJIC A, et al. Wearable potentiometric tattoo biosensor for on-body detection of G-type nerve agents simulants[J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2018, 273: 966-972.
- [44] GOUD K Y, SANDHU S S, TEYMOURIAN H, et al. Textile-based wearable solid-contact flexible fluoride sensor: Toward

- biodetection of G-type nerve agents[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2021, 182: 113172.
- [45] SAITO M, UCHIDA N, FURUTANI S, et al. Field-deployable rapid multiple biosensing system for detection of chemical and biological warfare agents[J]. *Microsystems & Nanoengineering*, 2018, 4: 17083.
- [46] YOO J, KIM D, YANG H, et al. Olfactory receptor-based CNT-FET sensor for the detection of DMMP as a simulant of sarin[J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2022, 354: 131188.
- [47] 吴昊, 孙旭飞, 张蕴哲, 等. 基于荧光传感器检测食品中赭曲霉毒素 A 的研究进展 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(1): 1-9.
- WU H, SUN X F, ZHANG Y Z, et al. Research progress of detection of ochratoxin A in food based on fluorescence sensor[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2022, 13(1): 1-9 (in Chinese).
- [48] KHAN M S J, WANG Y W, SENGE M O, et al. Sensitive fluorescence on-off probes for the fast detection of a chemical warfare agent mimic[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 342: 10-19.
- [49] HUO B L, DU M, SHEN A, et al. Covalent-assembly-based fluorescent probe for detection of a nerve-agent mimic (DCP) via lossen rearrangement[J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(17): 10979-10983.
- [50] LI S S, ZHENG Y C, ZHU X M, et al. A novel BODIPY-based fluorescent probe for sensitive and selective detection of nerve agent simulants through base-assisted photo-induced electron transfer process[J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2021, 337: 129804.
- [51] LIU K, QIN M L, SHI Q Y, et al. Fast and selective detection of trace chemical warfare agents enabled by an ESIPT-based fluorescent film sensor[J]. *Analytical Chemistry*, 2022, 94(32): 11151-11158.
- [52] SARKAR H S, GHOSH A, DAS S, et al. Visualisation of DCP, a nerve agent mimic, in Catfish brain by a simple chemosensor[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 3402.
- [53] WANG H, GUAN J P, HAN X, et al. Benzothiazole modified rhodol as chemodosimeter for the detection of sulfur mustard simulant[J]. *Talanta*, 2018, 189: 39-44.
- [54] CHEN L Y, OH H, WU D, et al. An ESIPT fluorescent probe and a nanofiber platform for selective and sensitive detection of a nerve gas mimic[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(18): 2276-2279.
- [55] KUMAR V, RANA H, RAVIRAJU G, et al. Chemodosimeter for selective and sensitive chromogenic and fluorogenic detection of mustard gas for real time analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(2): 1417-1422.
- [56] ZHANG Y L, LV Y L, WANG X F, et al. A turn-on fluorescent probe for detection of sub-ppm levels of a sulfur mustard simulant with high selectivity[J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(8): 5481-5488.
- [57] ZHONG L, LI H, WANG S L, et al. The sensing property of charge-transfer chemosensors tuned by acceptors for colorimetric and fluorometric detection of CN⁻/HCN in solutions and in gas phase[J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2018, 266: 703-709.
- [58] QIN T Y, HUANG Y Y, ZHU K N, et al. A flavonoid-based fluorescent test strip for sensitive and selective detection of a gaseous nerve agent simulant[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1076: 125-130.
- [59] HEO G, MANIVANNAN R, KIM H, et al. Liquid and gaseous state visual detection of chemical warfare agent mimic DCP by optical sensor[J]. *Dyes and Pigments*, 2019, 171: 107712.
- [60] JIANG Y L, BROOME A M. Novel Pyrene excimer and fluorogenic probe for the detection of alkylating agents[J]. *ACS Sensors*, 2019, 4(7): 1791-1797.
- [61] ZENG L T, ZENG H Y, JIANG L R, et al. A single fluorescent chemosensor for simultaneous discriminative detection of gaseous phosgene and a nerve agent mimic[J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(18): 12070-12076.
- [62] QIANG L, ZHANG Y, GUO X, et al. A rapid and ultrasensitive colorimetric biosensor based on aptamer functionalized Au nanoparticles for detection of saxitoxin[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(26): 15293-15298.
- [63] LI D X, XI H L, HAN S T, et al. A turn-on fluorescent probe based on *N*-(rhodamine-B)-thiolactam-2- *n*-butane with ionic liquids for selective and sensitive detection of mustard gas stimulant[J]. *Analytical Methods:Advancing Methods and Applications*, 2021, 13(4): 484-490.
- [64] ZHANG Y M, MU H B, ZHENG P, et al. Highly efficient nerve agents fluorescent film probe based on organic/inorganic hybrid silica nanoparticles[J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2021, 343: 130140.
- [65] JUN J, LEE J S, SHIN D H, et al. Fabrication of a one-dimensional tube-in-tube polypyrrole/tin oxide structure for highly sensitive DMMP sensor applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(33): 17335-17340.
- [66] LEE J H, JUNG H, YOO R, et al. Real-time selective detection of 2-chloroethyl ethyl sulfide (2-CEES) using an Al-doped ZnO quantum dot sensor coupled with a packed column for gas chromatography[J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2019, 284: 444-450.
- [67] BIGIANI L, ZAPPA D, BARRECA D, et al. Sensing nitrogen mustard gas simulant at the ppb scale via selective dual-site activation at Au/Mn₃O₄ interfaces[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(26): 23692-23700.
- [68] BARRECA D, GASPAROTTO A, GRI F, et al. Plasma-assisted growth of β -MnO₂ nanosystems as gas sensors for safety and food industry applications[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, 5(23): 1800792.
- [69] ALZATE-CARVAJAL N, PARK J, PYKAL M, et al. Graphene field effect transistors: A sensitive platform for detecting sarin[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(51): 61751-61757.
- [70] ALALI K T, LIU J Y, MOHARRAM D, et al. HFIP-functionalized 3D carbon nanostructure as chemiresistive nerve agents sensors under visible light[J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2022, 358: 131475.