

## 전기화학적 방법을 통한 폭발물 검출 연구동향

이원주 · 이기영<sup>\*,†</sup>

대덕대학교 군사학부 국방탄약과, \*경북대학교 나노소재공학부  
(2019년 7월 2일 접수, 2019년 7월 11일 심사, 2019년 7월 19일 채택)

### Recent Research Trends in Explosive Detection through Electrochemical Methods

Wonjoo Lee and Kiyoung Lee<sup>\*,†</sup>

Department of Ammunitions Maintenance, Daeduk University, 68 Gajeongbuk-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34111, Republic of Korea

\*School of Nano & Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, 2559 Gyeongsang-daero, Sangju, Gyeongbuk 37224, Republic of Korea

(Received July 2, 2019; Revised July 11, 2019; Accepted July 19, 2019)

#### 초 록

국내외 테러에 대한 공포와 안보 환경에서 폭발물을 검출 기술 개발은 매우 중요한 문제이다. 특히, 최근 항공보안성능 인증제 실시에 따른 폭발물 탐지 기술의 국산화 기술에 있어서 관련 연구가 요구된다. 폭발물 검출 및 탐지 기술은 전통적인 화학분석법을 통하여 이루어지고 있으나 높은 민감도, 빠른 분석, 소형화, 휴대성 등을 위해서는 전기화학적 방법이 적합하다고 여겨진다. 전기화학적 폭발물 탐지 기술의 대부분은 미국, 중국, 이스라엘 등에서 주로 연구가 되고 있지만 국내에서는 아직 관련 연구가 미비한 실정이다. 본 총설에서는 해외에서 수행되고 있는 전기화학적 폭발물 탐지 기술의 원리와 연구 동향을 보고하고 앞으로 우리가 탐구해야 할 연구 방향을 제시하고자 한다.

#### Abstract

The development of explosive detection technology in a security environment and fear of terrorism at homeland and abroad has been one of the most important issues. Moreover, research works on the explosive detection are highly required to achieve domestic production technology due to the implementation of aviation security performance certification system. Traditionally, explosives are detected by using classical chemical analyses. However, in the view of high sensitivity, rapid analysis, miniaturization and portability electrochemical methods are considered as promising. Most of electrochemical explosive detection technologies are developed in USA, China, Israel, etc. This review highlights the principle and research trend of electrochemical explosive detection technologies carried out overseas in addition to the research direction for future exploration.

**Keywords:** Explosive detection, Electrochemical analysis, Sensor, TNT

## 1. 서 론

국제질서의 다극화에 따라 지역 간, 민족 간 갈등의 심화와 분쟁 등으로 인한 테러 위협이 끊이지 않고 있다. 특히 최근에는 극단주의 이슬람 국가 무장세력들에 의한 폭발물 테러가 무차별하게 발생하기도 하였다. 테러 안전지역으로 인식되던 국내의 경우에도 이슬람 무장단체로부터 테러 대상국으로 지목되고, 외국인 불법체류자가 증가하고 북한의 위협에서 벗어나지 못하는 등 폭발물 테러에 대한 긴장을 놓을 수 없는 실정이다. 이에 발맞추어 2018년 10월 항공보안장비 성능 인증제를 실시함에 따라 폭발물 위협에 따른 불안감을 해소하고 폭발

물 탐색 장비의 국내 생산을 촉진하고자 하고 있다[1].

전통적인 폭발물 탐색은 X선 촬영을 통한 수화물 내의 내용물을 육안으로 검색해내는 방법이다. 하지만 이런 방법은 금속 물질의 폭발물을 탐색에는 매우 유리하나 테러 기술이 고도화됨에 따라 비금속 물질의 폭발물을 탐색하는 데는 한계가 있다[2]. 이런 결과로 면봉을 통해 채집한 시료의 이온 이동성 분광측정법(ion mobility spectroscopy)을 통하여 휘발성 폭발 물질을 탐색하기도 한다[3].

그 밖의 방법으로는 폭발물이 가지고 있는 화학적 특성을 이용하여 전통적 화학 분석법에 기반으로 한 라만 분광법(Raman spectroscopy)[4], 광발광법(photoluminescence)[5], 기체 크로마토그래피 질량 분석법(gas chromatography - mass spectrometer)[6] 등이 활용되고 있다. 하지만, 이런 기기 장치들은 소형화가 어렵고, 작동법이 복잡하며, 다른 물질들에 의한 간섭 현상이 심하고 구매 및 운용비용이 비싸다는 단점을 가지고 있다[7].

최근 들어 많이 연구되고 있는 전기화학적 검출법은 기기를 가볍게

† Corresponding Author: Kyungpook National University,  
School of Nano & Materials Science and Engineering, 2559 Gyeongsang-daero,  
Sangju, Gyeongbuk 37224, Republic of Korea  
Tel: +82-54-530-1333 e-mail: kiyoung@knu.ac.kr

구성할 수 있어 소형화에 유리할 뿐 아니라 검출한계도 낮고, 검출 감도와 재현성이 높으며, 검출 반응 속도가 빠르다는 장점을 가지고 있다[2,7]. 또한, 기기 구성을 위한 가격이 저렴할 뿐 아니라 이용자가 손쉽게 이용할 수 있어 기기 운영, 유지비용이 저렴하다는 장점을 가지고 있어 기술개발이 활발하게 이루어지고 있다[2,7].

이에 본 총설에서는 전기화학적 방법을 통한 폭발물 검출법의 원리 및 해외 연구 동향에 대해 다루고자 한다. 특히, 여러 폭발물 중에서도 가장 널리 알려져 있을 뿐 아니라 합성법 역시 단순한 트리니트로톨루엔(2,4,6-trinitrotoluene, TNT)의 전기화학적 검출법에 대해 주로 다루게 될 것이다.

## 2. 전기화학적 방법을 통한 폭발물 검출 원리

전기화학은 화학적 에너지와 전기적 에너지 상호간의 변환에 의한 상호관계를 다루고 있다. 즉, 분석물의 화학적 변화에 따른 전류, 전위, 전하 등과 같은 전기적 신호의 변화를 측정하게 된다. 이는 대부분의 유기물질이 수용액 또는 유기용매 등에서 용해되고 이온화되어 양이온과 음이온을 이루기 때문이다. 양이온은 음전하로 대전된 전극으로, 음이온은 양전하로 대전된 전극으로 각각 이동하여 전자를 얻거나 주면서 중성의 원자 또는 분자가 된다. 이렇게 이온들의 전극에서 전해질로 전자의 주고받는 반응을 산화-환원 반응이라 한다. 이처럼 전기화학 반응은 전극과 전해질의 계면에서 일어나게 되면서 전기화학 셀을 구성하게 된다.

전극과 전해질 간의 전자를 주고받기 위한 에너지 준위가 요구되고 그 특정 에너지 준위에서의 주고받은 전자에 의하여 전류를 형성하게 된다. 다시 말하자면 전자를 주고받기 위한 특정 에너지 준위를 전기화학적 전위라 할 수 있고, 주고받은 전자의 양을 전하량, 시간에 따른 전하량을 전류라 말한다. 결국 폭발물 검출에 있어서 어느 전위에서 전자의 주고받음이 있는지, 그때의 전하량, 전류는 얼마나 되는지를 측정함으로써 폭발물을 검출할 수 있게 된다.

이와 같은 폭발물 검출에 쓰이는 전기화학적 측정방법으로는 흔하게 전압전류법(voltammetry)을 이용하게 된다. 전압전류법은 위에서 앞에서 언급한 바와 같이 전위를 다양하게 변화시켜 가면서 산화 또는 환원 반응이 일어나는 전위값과 전류값을 측정하는 방식이다.

### 2.1. 순환 전압전류 측정법(cyclic wave voltammetry)

전기화학적 폭발물 검출에 있어서 가장 흔하게 사용하는 방법 중 하나가 순환 전압전류법이다. 순환 전압전류법은 일반적으로 순환 시간을 1 ms에서 100 s 정도로 하여 검출물의 산화환원 전위를 빠르게 측정할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 순환 전압전류법은 Figure 1(a)에서 나타는 바와 같이 삼각파의 전압을 정지된 작업전극에 인가함에 따라 전류값을 측정하게 된다. 정방향 주사(forward scan)에서 분석물의 환원 반응을 나타내주고 환원 반응의 최대 전류값을 나타내는 전위를 알아낼 수 있다(Figure 1(b)). 반대로 역방향 주사(reverse scan)에서는 전위에 따른 분석물의 산화 반응에 의한 전류값을 나타내고 산화 전류의 최대값을 가지는 산화 전위 피크를 분석할 수 있다.

### 2.2. 사각파 전압전류 측정법(square wave voltammetry)

전기화학적 폭발물 분석에서 많이 이용되는 방법 중 하나가 사각파 전압전류 측정법이다. 사각파 전압전류법은 펄스 전압전류 측정법(pulse voltammetry)의 일종으로 전체 전압-전류 측정을 10 m 이내에 얻을 수 있다는 장점을 가질 뿐 아니라 높은 감도를 가진다는 장점을

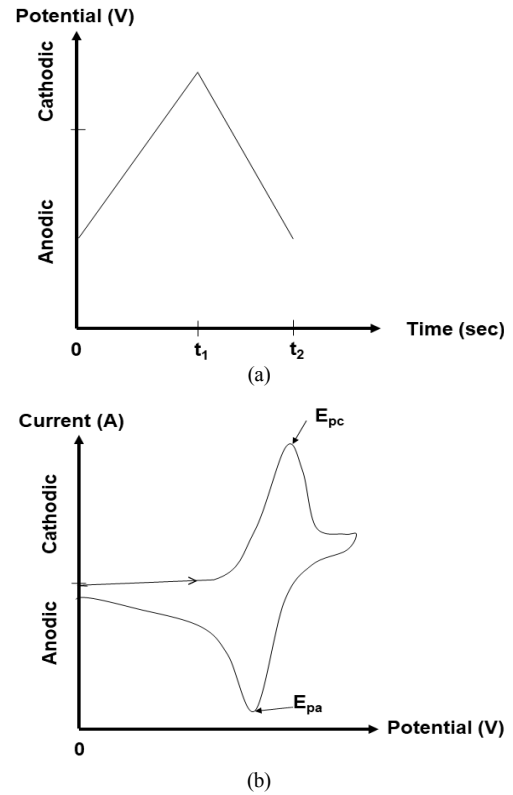


Figure 1. Schematic diagram of (a) potential change with time and (b) potential-current curve for cyclic voltammetry.

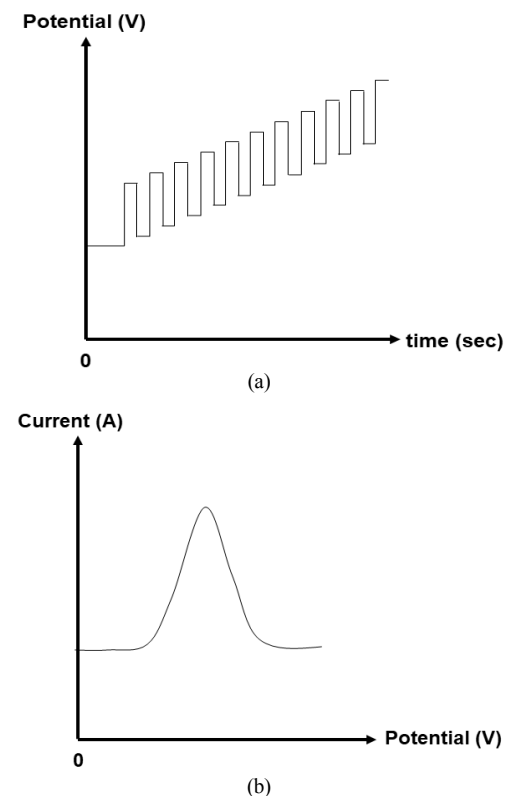


Figure 2. Schematic diagram of (a) potential change with time and (b) potential-current curve for square wave voltammetry.

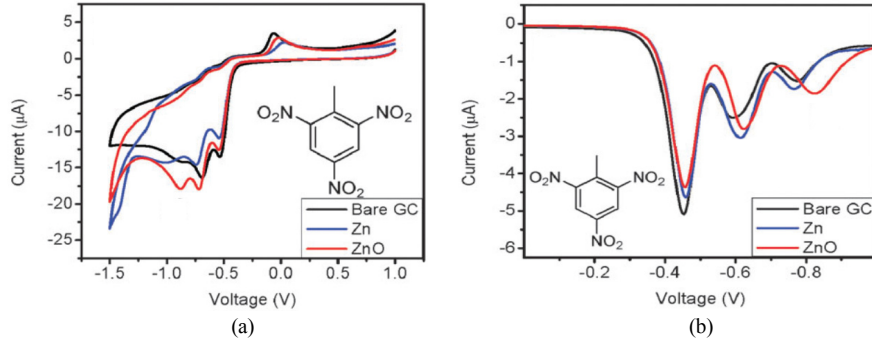


Figure 3. (a) Cyclic voltammogram and (b) differential pulse voltammogram of TNT on different electrode materials. The voltammograms were carried out in 20 mM borate buffer, pH 9.3 with scan rate of 100 mVs<sup>-1</sup>. The concentration of TNT is 20 ppm. Reproduced with permission from [8] Copyright 2013 The Royal Society of Chemistry.

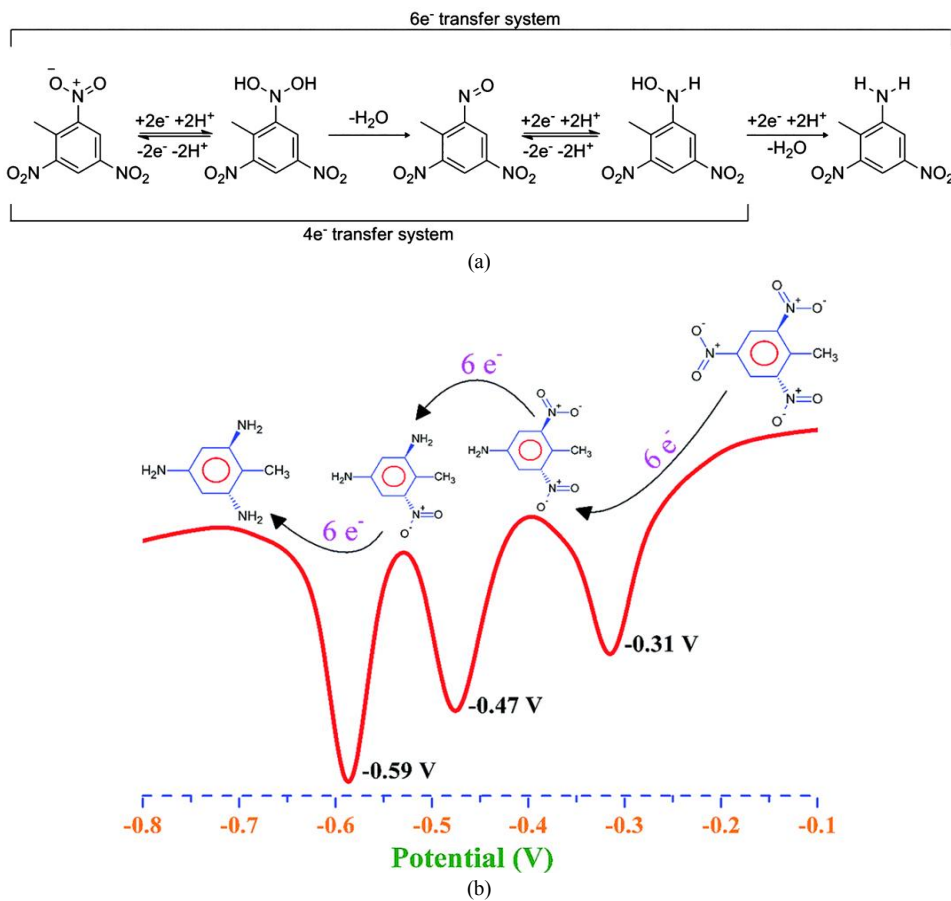


Figure 4. (a) General mechanism for the electrochemical reduction TNT in an aqueous media, (b) general view of step wise electro-catalytic reduction of each nitro-group of TNT using Pd NCs/GCE. Reproduced with permission from [9] and [10] Copyright 2012 American Chemical Society and copyright 2016 The Royal Society of Chemistry.

가지고 있다.

사각과 전압전류법은 Figure 2(a)에서 보는 바와 같이 정방향 펄스(forward pulse, cathodic pulse)의 끝과 역방향 펄스(reverse pulse, anodic pulse)의 끝에 나타나는 전류값만 얻게 된다. 이 두 펄스간의 차이를 통하여 계단 전위에 따른 전류값을 그래프로 나타내며, 그 결과 Figure 2(b)와 같은 피크 형태의 전류값을 얻어낼 수 있게 된다. 이때 피크의 전류값은 분석물의 농도에 비례해서 증가하게 된다. 이와 같은 펄스를 통하여 충전 전류를 제거하고 패러데이 전류만 측정할 수

있어 고감도 측정이 가능하게 된다.

### 2.3. 트리니트로톨루엔의 환원 메커니즘

트리니트로톨루엔의 경우 순환 전압전류법(cyclic voltammetry)과 시차 펄스 전압전류법(differential pulse voltammetry)을 통한 환원 전위를 보면 3개의 니트로기의 환원반응에 의한 3가지 서로 다른 전위 피크로 나타내진다(Figure 3)[8].

수용성 전해질 내에서의 트리니트로톨루엔의 환원 메커니즘은 여

러 연구가 진행되었다[8-11]. 그중 가장 일반적인 메커니즘은 트리니트로톨루엔 분자 내에 있는 18개의 수소이온 중 각 니트로기에 있는 6개의 수소이온이 환원되면서 이루어진다(Figure 4)[9-11].

비수용성 또는 유기 전해질 내에서의 트리니트로톨루엔의 환원 역시 연구가 이루어졌으며 이때 주로 사용되는 전해질은 아세토나이트릴(acetonitrile), 디메틸포름아미드(dimethylformamide), N,N-이메틸일산 화합물(N,N-dimethyl sulfoxide) 등이다[12,13]. 또한, 최근 상온 이온성 액체(room temperature ionic liquid, RTIL)가 폭발물 검출을 위한 전해질로서 많이 연구되고 있다[14-20]. 유기용매와 상온 이온성 액체를 활용한 트리니트로톨루엔의 전기화학적 메커니즘은 아직 정확하게 밝혀진 바가 없지만 검출 장치의 소형화, 감도 향상, 선택도 등의 관점에서 향후 연구가 더욱 많이 이루어질 것이라 여겨진다.

### 3. 전기화학적 방법을 통한 폭발물 검출 연구동향

#### 3.1. 전극 물질에 따른 폭발물 검출

전기화학적 검출반응에서 흔하게 사용하는 전극은 Pt, Au와 같은 귀금속 물질이다. 이는 귀금속 물질이 가지는 안정성과 우수한 전기 전도도 때문이다. 전기화학적 폭발물 검출 역시 귀금속 물질이 흔히 사용되는데, 2015년 Apak 그룹에서 유리탄소전극(glassy carbon electrode)에 Au 나노 분말(AuNP)과 poly(o-phenylenediamine-aniline)을 표면에 개질한 전극을 이용하여 트리니트로톨루엔 검출을 시도하였다[21]. 이 결과에서 개질면과 니트로방향족 화합물 간의 강한 상호작용에 의하여 트리니트로톨루엔 검출 민감도를 높였으며 2.1 mgL<sup>-1</sup>의 검출 한계를 보였다[21]. 또한, 동일 그룹에서 탄소 유리전극에 AuNP와 poly(carbazole-aniline) 공중합체 개질을 통하여 촉매능과 전기전도성을 향상시키는 결과를 얻었다[11]. 그 결과 검출 민감도를 향상 시켜 25 µgL<sup>-1</sup>의 매우 낮은 한계 검출 농도의 결과를 얻게 되었다[11]. 2016년 Ibupoto 그룹에서는 Pd 나노큐브(Pd nanocube PdNC), Pd 나노 구체(Pd hollow nanosphere), Pd-Pt 합금을 전극으로 이용한 트리니트로톨루엔 검출을 비교하였다[10]. 이 결과에 따르면 PdNC의 (111) 결정구조면이 트리니트로톨루엔 환원 반응에 매우 효율적이며 이는 구형이나 합금을 활용한 검출보다 높은 것으로 나타났다[10]. Zhang 그룹에서는 그래핀 나노리본에 PtPd 나노결정체를 입힌 PtPd-rGONR 물질을 합성하여 전도도를 향상시킬 뿐 아니라 검출 민감도도 향상시킬 수 있음을 보고하였다[22]. 이 결과 트리니트로톨루엔의 한계 검출 농도를 0.8 ppb로 낮출 수 있을 뿐만 아니라 수돗물, 호수 물과 같은 용매에서도 비슷한 결과를 얻을 수 있음을 보고하였다[22].

전기화학적 폭발물 검출을 위한 전극물질은 전기 전도성뿐만 아니라 검출 대상물이 전극 표면에 흡착능과 환원 반응을 위한 촉매능이 우수해야 한다. 이런 성능을 가지는 대표적인 물질이 카본 계열의 물질이다. 대표적인 탄소계열 물질로는 탄소 나노 튜브(carbon nanotube), 그래핀(graphene), 기타 탄소 유도체 등이 많이 활용된다. 이런 탄소 물질들은 전극 표면의 환원 반응 활성점이 풍부하고 환원 반응을 위한 전자 축적 능력이 우수하다고 알려져 있다. 또한 상대적으로 가격이 싸며, 전도도가 높을 뿐 아니라 안정성 역시 우수하여 폭발물 검출에 적합한 전극 물질로 알려져 있다. 탄소 나노 튜브를 활용한 폭발물 검출은 2006년 Luong 그룹에서 처음으로 보고되었다[23]. 이 연구에서는 Pt, Au, Cu와 같은 금속 나노 분말을 다중벽 탄소 나노 튜브(multi-walled carbon nanotube, MWCNT)와 단일벽 탄소 나노 튜브(single-walled carbon nanotube, SWCNT)에 초음파 분산을 시켜 전기화학적 트리니트로톨루엔 검출을 시도하였다[23]. 이 결과에서 금속의 높은 전

도성과 탄소 나노 튜브의 흡착성에 의하여 전기화학적 활성점이 증가함을 보였다. Munoz 그룹에서는 환원된 그래핀 산화물(reduced graphene oxide)과 다중벽 탄소 나노 튜브 박막을 전극으로 활용하였다[24]. 두 종류의 탄소 복합체의 높은 전기 전도도와 검출 민감도로부터 0.019 µmolL<sup>-1</sup>의 한계 검출 농도를 보였으며 이 결과는 두 탄소 물질을 독립적으로 활용했을 때보다 높은 검출 성능을 보인 것이다. 그 외에도 그래핀 양자점에 질소를 도핑함으로써 피점궤(highest occupied molecular orbital, HOMO)와 공궤도(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 간의 에너지 차이를 낮추어 전자 전달 속도를 향상시켜 전기 전도도를 향상시킴으로써 트리니트로톨루엔 환원 반응을 위한 전기화학촉매 반응성을 향상시키는 연구도 보고되고 있다[25]. 이 보고에 따르면 검출 한계 농도를 0.2 ppb까지 낮추게 되었다[25].

그 밖의 전극 물질로는 탄소 전극위에 분자 중합체(molecularly imprinted polymer)를 각인한 전극 구조가 많이 연구되고 있다[26-30]. 이는 검출 물질의 분자 형태, 크기, 방향성 등에 따라 설계함으로써 선택도를 높일 수 있다는 장점을 가지고 있기 때문이다. 또한, 여러 종류의 나노 소재 역시 최근 연구가 많이 이루어지고 있는데, 이는 나노 소재가 가지는 물리화학적 특성과 각 소재별 각기 다른 기능성에 기인한다[26,27].

#### 3.2. 전해질에 따른 폭발물 검출

전기화학적 폭발물 검출에 이용된 전해질은 수용액 상에서 이루어진 경우가 대부분이다. 이중 트리니트로톨루엔의 검출에 대한 연구가 대부분이다(Table 1)[31-61].

Wang 연구팀은 바다 속에서의 트리니트로톨루엔 검출에 관한 연구를 보고했다[31]. 이 연구에서는 탄소 섬유 마이크로 전극(carbon fiber microelectrode)과 실제 바닷물을 전해질로 하여 사각과 전압전류법을 통하여 0.4 ppm의 농도까지 검출할 수 있음을 보였다[31]. Markowitz 연구팀은 유리 탄소 전극과 0.1M 인산완충식염수(phosphate buffer saline)와 0.15M NaCl의 전해질을 사각과 전압전류법을 통하여 5 ppb 이하의 트리니트로톨루엔 검출에 성공하기도 하였다[35]. Li 연구팀에서는 유리 탄소 전극에 그래핀 산화물 시트를 개질하여 0.1M 인산완충식염수 용액에서 0.2 ppb의 트리니트로톨루엔을 시차 펄스 전압전류법(different pulse voltammetry)을 통하여 검출하기도 하였다[36].

Table 1에서 보는 바와 같이 대부분의 트리니트로톨루엔 검출은 인산완충식염수, NaCl 등과 같은 전해질에서 이루어지고 있으며, 전기화학 분석법으로는 순환 전압전류법, 사각과 전압전류법, 시차 펄스 전압전류법을 사용하고 있다. 이때의 전극은 순수한 유리 탄소 전극, 스크린 인쇄 탄소 전극(screen printed carbon electrode, SPCE)을 사용하거나 이런 전극의 표면 개질을 하여 사용하게 된다.

한편, 검출이 매우 어려워 사탄의 어머니라는 별명을 가지고 있으며, 2015년 약 130명의 목숨을 앗아간 파리 연쇄 테러에 사용한 트라이아세톤 트라이페록사이드(triacetone triperoxide)도 전기화학적 방법을 통하여 검출에 성공한 보고가 있다[32]. Wang 연구팀은 트라이페록사이드와 헥사메틸렌 트리퍼옥시테디아민(hexamethylene triperoxidodiamine, HMTD)과 같은 과산화물 기반의 폭발물을 프러시안 블루막(Purussian blue film)을 코팅한 유리 탄소 전극을 0.05M 인산완충식염수 용액과 0.1M KCl 전해질에서 순환 전압전류법을 통하여 검출하였다[32]. 이 보고에 따르면 트라이페록사이드는 11 ppb, 헥사메틸렌 트리퍼옥시테디아민은 67 ppb의 저농도까지 검출이 가능함을 보였다[32]. Miao 그룹에서는 70 mM 인산완충식염수 용액과 아세토나이트릴을 포함한 수용액 전해질에서 순환 전압전류법과 전기화학발광법

Table 1. Survey of Literature for the Electrochemical Detection of Explosives in Aqueous Solutions

Electrode	Electrolyte	Electrochemical method	Analyte	LOD	Ref.
Carbon fiber micro-electrode	Filtered seawater	Square wave voltammetry	Trinitrotoluene	0.4 ppm	31
Glassy carbon / prussian blue film	Water/0.05 M PBS, 0.1 M KCl, pH 5.97	Cyclic voltammetry	Triacetone triperoxide, hexamethylene triperoxide diamine	Triacetone triperoxide 11 ppb, hexamethylene triperoxide diamine 67 ppb	32
Glassy carbon / mesoporous SiO <sub>2</sub> layers and poly(diallyldimethylammonium chloride)	Water/0.1 M KCl	Differential pulse voltammetry	Trinitrotoluene, dinitrotoluene, dinitrobenzene, trinitrobenzene	Trinitrotoluene 0.34 ppb	33
Glassy carbon	50 : 50 v/v MeCN : H <sub>2</sub> O/ 1 mM Fe <sup>III</sup> EDTA, 100 mM KCl, pH 2.1	Cyclic voltammetry, chrono amperometry	Hexamethylene triperoxide diamine	6.24 ppm	34
Glassy carbon	Water/0.1 mM PBS, 0.15 M NaCl	Square wave voltammetry	Trinitrotoluene	~5 ppb	35
Glassy carbon / graphene oxide nanosheet layer	Water/0.1 M PBS, pH 6.5	Differential pulse voltammetry	Trinitrotoluene,	0.2 ppb	36
Glassy carbon / ordered mesoporous carbon	Water/0.5 M NaCl	Linear sweep voltammetry	Trinitrotoluene, dinitrotoluene	Trinitrotoluene 0.2 ppb, dinitrotoluene 1 ppb	37
Glassy carbon / electrochemically-reduced graphene oxide	Water/0.5 M NaCl	Linear sweep stripping voltammetry	Trinitrotoluene, dinitrotoluene, dinitrobenzene, trinitrobenzene	Dinitrotoluene 7.7 ppb	38
Glassy carbon / porphyrin and graphene	Water/0.5 M NaCl, pH 7.0	Cyclic voltammetry, linear sweep voltammetry	Trinitrotoluene, dinitrotoluene	Trinitrotoluene 0.5 ppb, dinitrotoluene 1 ppb	39
Glassy carbon / MWCNTs	1 : 1 v/v MeOH : H <sub>2</sub> O/ 0.1 M buffer (boric/phosphoric/ acetic acid or sodium hydroxide), all at pH 7.0	Cyclic voltammetry	cyclotrimethylenetrinitramine	5.6 ppb (25 nM)	40
Glassy carbon / poly[meso-tetrakis(2-thienyl) porphyrin]	Water/0.01 M PBS, pH 7.0	Differential pulse voltammetry	Trinitrotoluene, dinitrotoluene, cyclotrimethylenetrinitramine	Trinitrotoluene 8 ppb, dinitrotoluene 8 ppb, cyclotrimethylenetrinitramine 96 ppb	41
Screen print screened carbon electrode	Water/50 mM PBS, pH 7.4	Cyclic voltammetry, square wave voltammetry	Trinitrotoluene, dinitrotoluene	~1 ppm	42
Screen print screened carbon electrode	Water/50 mM PBS, pH 6.5	Cyclic voltammetry, square wave voltammetry	Trinitrotoluene, dinitrotoluene, pentaerythritol tetranitrate, cyclotrimethylenetrinitramine, octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine, nitroglycerine, dimethyl dinitrobutane		43
Screen print screened carbon electrode	Seawater, pH 8	Square wave voltammetry	Trinitrotoluene	~42 ppb	44
Glassy carbon / graphene nanoribbons or graphite microparticles	Water/0.5 M NaCl and untreated seawater	Differential pulse voltammetry, square wave voltammetry	Trinitrotoluene	1 ppm	45
Glassy carbon / AuNP and TNT-specific MIP monolayer	Water/0.2M PBS, pH 7.0 (+ wastewater and river water)	Differential pulse voltammetry	Trinitrotoluene	2.95 ppb	46
Glassy carbon / graphene	Water/20 mM BBS, pH 9.3 and Seawater/20 mM BBS, pH 8.9	Cyclic voltammetry, differential pulse voltammetry	Trinitrotoluene, dinitrotoluene		47
Glassy carbon / nanoporous carbon, graphite or carbon nanotubes	Water/20 mM BBS, pH 2 and 9	Differential pulse voltammetry	Trinitrotoluene		48
Glassy carbon / N-doped graphene or thermally-reduced graphene	Water/0.5 M NaCl	Linear sweep stripping voltammetry	Trinitrotoluene, dinitrotoluene, dinitrobenzene, trinitrobenzene	Trinitrotoluene 29.5 ppb	49
Glassy carbon	Water/50 mM PBS, pH 8.0	Cyclic voltammetry	Trinitrotoluene		6
Glassy carbon	Water/0.1 M tris-HCl buffer, 5 mM EDTA, pH 7.4	Cyclic voltammetry, square wave voltammetry	Trinitrotoluene, dinitrotoluene, nitrotoluene, cyclotrimethylenetrinitramine, pentaerythritol tetranitrate		50

to be continued

Table 1. Continued

Electrode	Electrolyte	Electrochemical method	Analyte	LOD	Ref.
Glassy carbon, Ag, Au, Pt	9 : 1 v/v H <sub>2</sub> O : MeCN/NaCl	Differential pulse voltammetry	Dinitrotoluene, trinitrotoluene, pentaerythritol tetranitrate, cyclotrimethylenetrinitramine, octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine, 2-nitrotoluene, dimethyl dinitrobutane		51
Glassy carbon	70 : 30 v/v MeCN : O/70 mM PBS, pH 7.5	Cyclic voltammetry and electrochemiluminescence	Triacetone triperoxide	0.6 ppm	52
Glassy carbon / Zn or ZnO NP	Water/20 mM BBS, pH 9.3	Cyclic voltammetry, differential pulse voltammetry	Trinitrotoluene, dinitrotoluene		8
Screen printed carbon electrode	Water/5 mM PBS, 80 mM NaCl	Cyclic voltammetry	Trinitrotoluene	90.8 ppb	53
Screen printed carbon electrode	50 : 50 v/v MeCN : H <sub>2</sub> O/50 mM PBS, pH 6.5	Cyclic voltammetry	Trinitrotoluene, pentaerythritol tetranitrate, cyclotrimethylenetrinitramine, octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine, tetryl		54
Screen print screened carbon electrode / carbon ink doped with 5% w/w cobalt phthalocyanine	Water/5 mM PBS, 80 mM NaCl, pH 7.0 and vapour phase	Cyclic voltammetry	Trinitrotoluene	68.1 ppb	55
Glassy carbon / graphene or hydrogenated graphene	Seawater/20 mM BBS, pH 9.2	Cyclic voltammetry, differential pulse voltammetry	Trinitrotoluene	400 ppb	56
Ag/screen printed carbon electrode	Water/0.1 M acetate buffer, pH 4.7	Cyclic voltammetry, differential pulse voltammetry	Picric acid	6.9 ppm	57
Screen print screened carbon electrode / carbon nanotubes and AuNP	Water/0.1 M buffer and filtered river water, pH 7.3	Differential pulse voltammetry, square wave voltammetry	Trinitrotoluene, dinitrotoluene	Trinitrotoluene 1.25 ppb	58
Glassy carbon / Pt and Pd modified graphene nanoribbons	Water/0.1M PBS + 0.4 M KCl, pH 6.5 and untreated tap water and lake water	Linear sweep voltammetry and linear adsorptive stripping voltammetry	Trinitrotoluene, dinitrotoluene, nitrotoluene, picric acid	Trinitrotoluene 0.8 ppb	22
Glassy carbon / AuNP and poly(o-phenylenediamine-aniline) film	5 : 95 v/v MeCN : O/40 mM NaCl	Cyclic voltammetry	Trinitrotoluene, dinitrotoluene, cyclotrimethylenetrinitramine, octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine	Trinitrotoluene 2.1 ppm, dinitrotoluene 1.28 ppm	21
Glassy carbon / electrochemically exfoliated graphene sheets	Water/20 mM BBS, pH 9.2 (+ analogous seawater samples at pH 8.0)	Cyclic voltammetry, differential pulse voltammetry	Trinitrotoluene, dinitrotoluene	Dinitrotoluene 2.73/4.35 ppm, trinitrotoluene 6.74/2.04 ppm(aqueous/seawater)	59
Screen print screened carbon electrode	Water/50 mM PBS, pH 6.5	Cyclic square wave voltammetry	Trinitrotoluene, trinitrobenzene, tetryl, dinitrotoluene, dinitrobenzene, cyclotrimethylenetrinitramine, nitroglycerine, 2-nitrotoluene, 3-nitrotoluene		60
Glassy carbon and 3-D printed Stainless Steel / Au	80 : 20 v/v MeCN : O, PBS, pH 7.2	Cyclic voltammetry, differential pulse voltammetry	Dinitrotoluene, trinitrotoluene		61

BBS: borate buffer solution, EDTA: ethylenediaminetetraacetic acid, GCE: glassy carbon electrode, MWCNTs: multi-walled carbon nanotubes, PBS: phosphate buffer solution, TCAC: (9,10-bis(9,9-bis(6-(9H-carbazol-9-yl)hexyl)-9H-fluoren-2-yl)anthracene).

(electrochemiluminescence)을 이용하여 트라이페록사이드를 0.6 ppm의 한계 검출 농도로 검출하였다[52].

한편, 단일 폭발물이 아니라 여러 종류의 폭발물을 동시에 검출하게 되면 효율성이나 경제성 면에서 무척이나 유용할 것이다. 하지만 복합 폭발물 측정에는 오염물 또는 부산물에 의한 검출 민감도가 떨어질 수 있다는 문제를 가지고 있다. Wang 연구팀에서는 스크린 인쇄 탄소 전극을 이용하여 0.5 mM 인산완충식염수 용액에서 트리니트로톨루엔, 펜타에리트리톨 테트라니트레이트(pentaerythritol tetranitrate, PETN), 사이클로메틸렌트리니트로아민(cyclotriethylenetrinitramine, RDX),

고용해폭발물(high melting explosive, 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocane, HMX), 테트릴(tetryl)을 순환 전압전류법을 통하여 동시에 검출할 수 있음을 보고하였다[54]. 이 연구에서는 각 폭발물에 대한 한계 검출 농도를 밝혀 내지 못했다는 한계점을 가지고 있다. 비슷한 연구로 Apak 연구팀이 수행한 연구 결과를 보면, Au 나노 분말과 poly(o-phenylenediamine aniline)을 개질한 유리 탄소 전극을 이용하여 트리니트로톨루엔, 디나이트로톨루엔(2,4-dinitrotoluene, DNT), 트리메틸렌트리니트로아민, 고용해폭발물을 아세트나이트릴과 물의 혼합용매 내 40 mM NaCl 전해질에서 순환 전압전류법을 통하여 검출하였다[21].

Table 2. Survey of Literature for the Electrochemical Detection of Explosives in Organic Solvents

Electrode	Electrolyte	Electrochemical method	Analyte	LOD	Ref.
Pt	MeCN/0.7 mM Ru(bpy) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> , 0.1 M TBAP, 2~7 mM AgNO <sub>3</sub>	Cyclic voltammetry, electrochemiluminescence	Hexamethylene triperoxide diamine	10.4 ppm	62
Glassy carbon / MWCNTs and 1,3-DNB-specific MIP film	MeCN/no supporting electrolyte specified	Square wave voltammetry	Dinitrobenzene	2.5 ppb	63
Glassy carbon	MeCN/0.1 M tetrabutyl ammonium bromide (TBABr)	Differential pulse voltammetry, square wave voltammetry	Tetryl, trinitrotoluene, pentaerythritol tetranitrate, cyclotrimethylenetrinitramine, octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine		64
Glassy carbon	MECN/0.04 M TATBr	Cyclic voltammetry	cyclotrimethylenetrinitramine, octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine, trinitrotoluene, dinitrotoluene	cyclotrimethylenetrinitramine 10.2 ppm, octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine 11.7 ppm, trinitrotoluene 11.2 ppm, dinitrotoluene 10.8	65
Glassy carbon / TATP-specific MIP film	MeCN/25 mM LiCl	Differential pulse voltammetry	Triacetone triperoxide	26.9 ppb	66

DNB: dinitrobenzene, MIP: molecularly-imprinted polymer, MWCNTs: multi-walled carbon nanotubes, TATP: triacetone triperoxide, TBABr: tetrabutyl ammonium bromide.

이 연구 결과에서는 트리니트로톨루엔의 경우 2.1 ppm, 디나이트로톨루엔의 경우 1.28 ppm의 검출 한계 농도로 검출하였다.

유기용매 전해질의 경우 앞서 언급한 바와 같이 많은 연구가 수행되지는 않았다. Table 2에서 정리한바와 같이 대부분의 연구는 아세트나이트릴 용매를 활용한 연구가 일부 수행되었다[62-66]. 이 중 눈에 띄는 연구를 소개하자면 Apak 연구팀에서 0.04M tetra butyl ammonium bromide가 포함된 아세트나이트릴 전해질에서 유리 탄소전극을 활용하여 사이클로메틸렌트리니트로아민, 고흡해폭발물, 트리니트로톨루엔, 디나이트로톨루엔의 복합 폭발물을 순환 전압전류법을 통하여 각각 10.2, 11.7, 11.2, 10.8 ppm의 검출 한계 농도로 검출에 성공하였다[65].

#### 4. 결 언

폭발물 검출에 관한 연구는 결국 센서 개발로 마무리되어야 할 것이며 이에 가장 적합한 도구가 전기화학적 분석법일 것이다. 이는 전기화학적 방법을 통한 폭발물 검출이 저가, 휴대성, 빠른 분석 속도 등의 장점을 가지고 있어 실제 폭발물 센서 개발에 매우 유용할 것으로 여겨지기 때문이다. 하지만 전기화학적 폭발물 검출의 메커니즘에 대한 이해는 수용액 전해질 상에서의 니트로 기반의 폭발물의 환원 반응에 국한되어 있다는 점은 아직 관련 분야에 대한 연구가 더욱 요구된다고 할 수 있다. 특히, 최근 들어서 페록사이드계의 폭발물이 많이 사용되고 있다는 점과 다양한 형태의 폭발물이 개발되고 있다는 점, 빠르고 저렴한 검출이 요구된다는 점 등에서 연구영역은 무한히 넓어지고 있다. 또한, 다양한 나노 소재들이 개발되어 있음에도 이런 소재들이 폭발물 검출에 적극 활용되고 있지 못하다고 있다. 이 역시 향후 폭발물 검출의 전극 개발 분야로 연구해야 할 부분일 것이다.

#### 감 사

본 연구는 국토교통부 빅데이터 기반 항공안전관리 보안인증 기술 개발사업의 연구비지원(198DAS-C151631-01)에 의해 수행되었습니다.

#### References

1. Enforcement Regulations of Aviation Act of Korea, Article 14, 2-11 (2018).
2. J. S. Caygill, F. Davis, and S. P. J. Higson, Current trends in explosive detection techniques, *Talanta*, **88**, 14-29 (2012).
3. L. Senesac and T. G. Thundat, Nanosensors for trace explosive detection, *Mater. Today*, **11**, 28-36 (2008).
4. M. Liu and W. Chen, Graphene nanosheets-supported Ag nanoparticles for ultrasensitive detection of TNT by surface-enhanced Raman spectroscopy, *Biosens. Bioelectron.*, **46**, 68-37 (2013).
5. W. Chen, N. B. Zuckerman, J. P. Konopelski, and S. Chen, Pyrene-functionalized ruthenium nanoparticles as effective chemosensors for nitroaromatic derivatives, *Anal. Chem.*, **82**, 461-465 (2010).
6. S. Benson, N. Speers, and V. Otieno-Alego, Chapter 17: Portable explosive detection instruments, in: A. Beveridge (Ed.), *Forensic Investigation of Explosions*, 2nd ed., pp. 691-723, CRC Press, Boca Raton, FL, USA (2012).
7. A. M. O'Mahony and J. Wang, Nanomaterial-based electrochemical detection of explosives: A review of recent developments, *Anal. Methods*, **5**, 4296-4309 (2013).
8. H. S. Toh, A. Ambrosi, and M. Pumera, Electrocatalytic effect of ZnO nanoparticles on reduction of nitroaromatic compounds, *Catal. Sci. Technol.*, **3**, 123-127 (2013).
9. C. K. Chua, M. Pumera, and L. Rulisek, Reduction pathways of 2,4,6-trinitrotoluene: An electrochemical and theoretical study, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 4243-4251 (2012).
10. R. A. Soomro, O. P. Akyuz, H. Akin, R. Ozturk, and Z. H. Ibupoto, Highly sensitive shape dependent electro-catalysis of TNT molecules using Pd and Pd-Pt alloy based nanostructures, *RSC Adv.*, **6**, 44955-44962 (2016).
11. S. Saglam, A. Uzer, E. Ercag, and R. Apak, Electrochemical determination of TNT, DNT, RDX, and HMX with gold nanoparticles/poly(carbazole-aniline) film-modified glassy carbon sensor electrodes imprinted for molecular recognition of nitroaromatics and nitr-

- amines, *Anal. Chem.*, **90**, 7364-7370 (2018).
12. D. S. Silvester, Recent advances in the use of ionic liquids for electrochemical sensing, *Analyst.*, **136**, 4871-4882 (2011).
  13. D. S. Silvester and L. Aldous, Chapter 10: Electrochemical detection using ionic liquids, in: D. W. M. Arrigan (Ed.), *Electrochemical Strategies in Detection Science*, pp. 341-386, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK (2016).
  14. C. Kang, J. Lee, and D. S. Silvester, Electroreduction of 2,4,6-trinitrotoluene in room temperature ionic liquids: Evidence of an EC2 mechanism, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 10997-11005 (2016).
  15. E. S. Forzani, D. Lu, M. J. Leright, A. D. Aguilar, F. Tsow, R. A. Iglesias, Q. Zhang, J. Lu, J. Li, and N. Tao, A hybrid electrochemical-colorimetric sensing platform for detection of explosives, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 1093-1391 (2009)0.
  16. C. X. Guo, Z. S. Lu, Y. Lei, and C. M. Li, Ionic liquid-graphene composite for ultratrace explosive trinitrotoluene detection, *Electrochem. Commun.*, **12**, 1237-1240 (2010).
  17. S. Guo, D. Wen, Y. Zhai, S. Dong, and E. Wang, Ionic liquid-graphene hybrid nanosheets as an enhanced material for electrochemical determination of trinitrotoluene, *Biosens. Bioelectron.*, **26**, 3475-3481 (2011).
  19. C. Xiao, A. Rehman, and X. Zeng, Dynamics of redox processes in ionic liquids and their interplay for discriminative electrochemical sensing, *Anal. Chem.*, **84**, 1416-1424 (2012).
  20. E. Fernandez, L. Vidal, J. Iniesta, J. P. Metters, C. E. Banks, and A. Canals, Screen printed electrode-based electrochemical detector coupled with *in-situ* ionic liquid-assisted dispersive liquid/liquid microextraction for determination of 2,4,6-trinitrotoluene, *Anal. Bioanal. Chem.*, **406**, 2197-2204 (2014).
  21. S. Saglam, A. Uzer, Y. Tekdemir, E. Ercag, and R. Apak, Electrochemical sensor for nitroaromatic type energetic materials using gold nanoparticles/poly(o-phenylenediamine-aniline) film modified glassy carbon electrode, *Talanta*, **139**, 181-188 (2015).
  22. R. Zhang, C. L. Sun, Y. J. Lu, and W. Chen, Graphene nanoribbon-supported PtPd concave nanocubes for electrochemical detection of TNT with high sensitivity and selectivity, *Anal. Chem.*, **87**, 12262-12269 (2015).
  23. S. Hrapovic, E. Majid, Y. Liu, K. Male, and J. H. Y. Luong, Metallic nanoparticle-carbon nanotube composites for electrochemical determination of explosive nitroaromatic compounds, *Anal. Chem.*, **78**, 5504-5512 (2006).
  24. S. V. F. Castro, M. N. T. Silva, T. F. Tormin, M. H. P. Santana, E. Nossol, E. M. Richter, and R. A. A. Munoz, Highly-sensitive voltammetric detection of trinitrotoluene on reduced graphene oxide/carbon nanotube nanocomposite sensor, *Anal. Chim. Acta.*, **1035**, 14-21 (2018).
  25. Z. Cai, F. Li, P. Wu, L. Ji, H. Zhang, C. Cai, and D. F. Gervasio, Synthesis of nitrogen-doped graphene quantum dots at low temperature for electrochemical sensing trinitrotoluene, *Anal. Chem.*, **87**, 11803-11811 (2015).
  26. H. Li, C. Xie, S. Li, and K. Xu, Electropolymerized molecular imprinting on gold nanoparticle-carbon nanotube modified electrode for electrochemical detection of triazophos, *Colloids Surf. B*, **89**, 175-181 (2012).
  27. M. Pesavento, G. D'Agostino, G. Alberti, R. Biesuz, and D. Merli, Voltammetric platform for detection of 2,4,6-trinitrotoluene based on a molecularly imprinted polymer, *Anal. Bioanal. Chem.*, **405**, 3359-3570 (2013).
  28. T. Alizadeh, M. Zare, M. R. Ganjali, P. Norouzi, and B. Tavana, A new molecularly imprinted polymer (MIP)-based electrochemical sensor for monitoring 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in natural waters and soil samples, *Biosens. Bioelectron.*, **25**, 1166-1172 (2010).
  29. T. P. Huynh, M. Sosnowska, J. W. Sobczak, C. B. Kc, N. V. Nesterov, F. D'Souza, and W. Kutner, Simultaneous chronoamperometry and piezoelectric microgravimetry determination of nitroaromatic explosives using molecularly imprinted thiophene polymers, *Anal. Chem.*, **85**, 8361-8368 (2013).
  30. Z. Guo, A. Florea, C. Cristea, F. Bessueille, F. Vocanson, F. Goutaland, A. Zhang, R. Sandulescu, F. Lagarde, and N. Jaffrezic-Renault, 1,3,5-Trinitrotoluene detection by a molecularly imprinted polymer sensor based on electropolymerization of a microporous-metal-organic framework, *Sens. Actuators B*, **207**, 960-966 (2015).
  31. X. Fu, R. F. Benson, J. Wang, and D. Fries, Remote underwater electrochemical sensing system for detecting explosive residues in the field, *Sens. Actuators B*, **106**, 296-301 (2005).
  32. D. Lu, A. Cagan, R. A. A. Munoz, T. Tangkuaram, and J. Wang, Highly sensitive electrochemical detection of trace liquid peroxide explosives at a prussianblue 'artificial-peroxidase' modified electrode, *Analyst*, **131**, 1279-1281 (2006).
  33. G. Shi, Y. Qu, Y. Zhai, Y. Liu, Z. Sun, J. Yang, L. Jin, {MSU/PDDA}<sub>n</sub> layer-by-layer assembled modified sensor for electrochemical detection of ultratrace explosive nitroaromatic compounds, *Electrochem. Commun.*, **9**, 1719-1724 (2007).
  34. D. F. Laine and I. F. Cheng, Electrochemical detection of the explosive, hexamethylene triperoxide diamine (HMTD), *Microchem. J.*, **91**, 125-128 (2009).
  35. S. A. Trammell, M. Zeinali, B. J. Melde, P. T. Charles, F. L. Velez, M. A. Dinderman, A. Kusterbeck, and M. A. Markowitz, Nanoporous organosilicas as preconcentration materials for the electrochemical detection of trinitrotoluene, *Anal. Chem.*, **80**, 4627-4633 (2008).
  36. L. Tang, H. Feng, J. Cheng, and J. Li, Uniform and rich-wrinkled electrophoretic deposited graphene film: A robust electrochemical platform for TNT sensing, *Chem. Commun.*, **46**, 5882-5884 (2010).
  37. J. Zang, C. X. Guo, F. Hu, L. Yu, and C. M. Li, Electrochemical detection of ultratrace nitroaromatic explosives using ordered mesoporous carbon, *Anal. Chim. Acta.*, **683**, 187-191 (2011).
  38. T.-W. Chen, Z.-H. Sheng, K. Wang, F.-B. Wang, and X.-H. Xia, Determination of explosives using electrochemically reduced graphene, *Chem. Asian J.*, **6**, 1210-1216 (2011).
  39. C. X. Guo, Y. Lei, and C. M. Li, Porphyrin functionalized graphene for sensitive electrochemical detection of ultratrace explosives, *Electroanalysis*, **23**, 885-893 (2011).
  40. B. Rezaei and S. Damiri, Using of multi-walled carbon nanotubes electrode for adsorptive stripping voltammetric determination of ultratrace levels of RDX explosive in the environmental samples, *J. Hazard. Mater.*, **183**, 138-144 (2010).
  41. W. Chen, Y. Wang, C. Brueckner, C. M. Li, and Y. Lei, Poly [meso-tetrakis(2-thienyl) porphyrin] for the sensitive electrochemical detection of explosives, *Sens. Actuators B*, **147**, 191-197 (2010).
  42. M.-C. Chuang, J. R. Windmiller, P. Santhosh, G. V. Ramirez, M. Galik, T.-Y. Chou, and J. Wang, Textile-based electrochemical sensing: Effect of fabric substrate and detection of nitroaromatic explosives, *Electroanalysis*, **22**, 2511-2518 (2010).
  43. M. Galik, A. M. O'Mahony, and J. Wang, Cyclic and square-wave



- voltammetric signatures of nitro-containing explosives, *Electroanalysis*, **23**, 1193-1204 (2011).
44. K. Malzahn, J. R. Windmiller, G. Valdes-Ramirez, M. J. Schoening, and J. Wang, Wearable electrochemical sensors for *in situ* analysis in marine environments, *Analyst*, **136**, 2912-2917 (2011).
  45. M. S. Goh and M. Pumera, 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, *Anal. Bioanal. Chem.*, **399**, 127-131 (2011).
  46. D. Nie, D. Jiang, D. Zhang, Y. Liang, Y. Xue, T. Zhou, L. Jin, and G. Shi, Twodimensional molecular imprinting approach for the electrochemical detection of trinitrotoluene, *Sens. Actuators B*, **156**, 43-49 (2011).
  47. B. K. Ong, H. L. Poh, C. K. Chua, and M. Pumera, Graphenes prepared by Hummers, staudenmaier and Hofmann methods for analysis of TNT-based nitroaromatic explosives in seawater, *Electroanalysis*, **24**, 2085-2093 (2012).
  48. H. L. Poh and M. Pumera, Nanoporous carbon materials for electrochemical sensing, *Chem. Asian J.*, **7**, 412-416 (2012).
  49. T.-W. Chen, J.-Y. Xu, Z.-H. Sheng, K. Wang, F.-B. Wang, T.-M. Liang, and X.-H. Xia, Enhanced electrocatalytic activity of nitrogen-doped graphene for the reduction of nitro explosives, *Electrochem. Commun.*, **16**, 30-33 (2012).
  50. A. M. O'Mahony, G. Valdes-Ramirez, J. R. Windmiller, I. A. Samek, and J. Wang, Orthogonal detection of nitroaromatic explosives via direct voltammetry coupled to enzyme-mediated biocatalysis, *Electroanalysis*, **24**, 1811-1816 (2012).
  51. M. Baron, R. Barret, and J.-G. Rodriguez, Analysis and design of a multisensory array for explosive substances based on solid electrodes, *Proc. SPIE*, **8545**, 85450H (2012).
  52. S. Parajuli and W. Miao, Sensitive determination of triacetone triperoxide explosives using electrogenerated chemiluminescence, *Anal. Chem.*, **85**, 8008-8015 (2013).
  53. J. S. Caygill, S. D. Collyer, J. L. Holmes, F. Davis, and S. P. J. Higson, Disposable screen printed sensors for the electrochemical detection of TNT and DNT, *Analyst*, **138**, 346-352 (2013).
  54. X. Ceto, A. M. O'Mahony, J. Wang, and M. del Valle, Simultaneous identification and quantification of nitro-containing explosives by advanced chemometric data treatment of cyclic voltammetry at screen-printed electrodes, *Talanta*, **107**, 270-276 (2013).
  55. J. S. Caygill, S. D. Collyer, J. L. Holmes, F. Davis, and S. P. J. Higson, Electrochemical detection of TNT at cobalt phthalocyanine mediated screen-printed electrodes and application to detection of airborne vapours, *Electroanalysis*, **25**, 2445-2452 (2013).
  56. T. H. Seah, H. L. Poh, C. K. Chua, Z. Sofer, and M. Pumera, Towards graphene applications in security: The electrochemical detection of trinitrotoluene in seawater on Hydrogenated graphene, *Electroanalysis*, **26**, 62-68 (2014).
  57. W. R. de Araujo and T. R. L. C. Paixao, Fabrication of disposable electrochemical devices using silver ink and office paper, *Analyst*, **139**, 2742-2747 (2014).
  58. J. Riedel, M. Berthold, and U. Guth, Electrochemical determination of dissolved nitrogen-containing explosives, *Electrochim. Acta*, **128**, 85-90 (2014).
  59. Y. T. Yew, A. Ambrosi, and M. Pumera, Nitroaromatic explosives detection using electrochemically exfoliated graphene, *Sci. Rep.*, **6**, 33276 (2016).
  60. J. S. Erickson, L. C. Shriver-Lake, D. Zabetakis, D. A. Stenger, and S. A. Trammell, A simple and inexpensive electrochemical assay for the identification of nitrogen containing explosives in the field, *Sensors*, **17**, 1769-1780 (2017).
  61. C. Tan, M. Z. M. Nasir, A. Ambrosi, and M. Pumera, 3D printed electrodes for detection of nitroaromatic explosives and nerve agents, *Anal. Chem.*, **89**, 8995-9001 (2017).
  62. S. Parajuli and W. Miao, Sensitive determination of hexamethylene triperoxide diamine explosives, using electrogenerated chemiluminescence enhanced by silver nitrate, *Anal. Chem.*, **81**, 5267-5272 (2009).
  63. Y. Qu, Y. Liu, T. Zhou, G. Shi, and L. Jin, Electrochemical sensor prepared from molecularly imprinted polymer for recognition of 1,3-dinitrobenzene (DNB), *Chin. J. Chem.*, **27**, 2043-2048 (2009).
  64. H. G. Prabu, M. B. Talawar, T. Mukundan, and S. N. Asthana, Studies on the utilization of stripping voltammetry technique in the detection of high-energy materials, *Combust. Explos. Shock Waves*, **47**, 87-95 (2011).
  65. A. Uzer, S. Saglam, Y. Tekdemir, B. Ustamehmetoglu, E. Sezer, E. Ercag, and R. Apak, Determination of nitroaromatic and nitramine type energetic materials in synthetic and real mixtures by cyclic voltammetry, *Talanta*, **115**, 768-778 (2013).
  66. S. Mamo and J. Gonzalez-Rodriguez, Development of a molecularly imprinted polymer-based sensor for the electrochemical determination of triacetone triperoxide (TATP), *Sensors*, **14**, 23269-23282 (2014).