

## ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРОВ НИТРОБЕНЗОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДОПИРОВАННОГО ФЛУОРОФОРАМИ ПОЛИСТИРОЛА

**Р.Д. Чувашов<sup>1</sup>, Д.В. Беляев<sup>1</sup>, К.О. Хохлов<sup>1</sup>, А.А. Баранова<sup>1</sup>,  
М. Зен Еддин<sup>2,1,3</sup>, И.И. Мильман<sup>4,1</sup>, Е.В. Вербицкий<sup>2,1</sup>.**

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Российская Федерация, 620062, Екатеринбург, ул. Мира, 19

<sup>2</sup> Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, Российская Федерация, 620137, Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22/20

<sup>3</sup> Университет Алеппо, Сирийская Арабская Республика, Алеппо, ул. Мухафаза.

<sup>4</sup> Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, Российская Федерация, 620137, Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 18

\*Адрес для переписки: Роман Дмитриевич Чувашов, E-mail: roman.chuvashov@urfu.ru

Поступила в редакцию 09 сентября.2022 г., после доработки – 20 декабря 2022 г.

Интеграцией флуоресцентных веществ в полимерные матрицы можно улучшить их сенсорные свойства и фотостабильность. В работе получены и исследованы флуоресцентные материалы на основе допированного флуорофорами полистирола в качестве сенсоров на экотоксикант нитробензол в газовой фазе. Меламин-формальдегидная пена предложена в качестве проницаемого субстрата для нанесения сенсорных составов. Исследовано влияние техники создания пористой поверхности материала *Breath Figure* на сенсорные свойства. Пределы обнаружения нитробензола в газовой фазе и градуировочные зависимости для полученных сенсорных материалов были оценены экспозицией малым концентрациям паров нитробензола. Сорбционные свойства полистирола позволяют удерживать тушителя вблизи флуорофора, что ведёт к улучшению пределов обнаружения в сравнении с флуорофорами в чистом виде. Получение пористой поверхности полимерного материала техникой *Breath Figure* увеличивает масштаб тушения материала. Экспериментально установлены пределы обнаружения материалов (до 0.18 ppm) и диапазоны детектируемых концентраций (0.5 – 371.6 ppm). Относительные стандартные отклонения флуоресцентного сигнала полимерных материалов не превышают 13.3 % на ряде концентраций в детектируемом диапазоне. Показана применимость градуировочной линейной зависимости логарифма флуоресцентного сигнала от логарифма концентрации пара нитробензола. Измерения флуоресцентного сигнала были выполнены с помощью оригинальных разработанных сенсорного элемента и люминесцентного детектора, применяющих комбинацию флуоресцентных материалов. Разработанное устройство является простым в применении, портативным, автоматизированным и позволяет с использованием полученных полимерных материалов детектирование пара нитробензола в концентрациях в 6 раз ниже предельно допустимой по гигиеническим нормативам.

**Ключевые слова:** Флуоресценция, нитробензол, полистирол, меламин, допирование, *breath figure*, флуоресцентный детектор

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2022, vol. 26, no. 4, pp. 284-297

DOI:10.15826/analitika.2022.26.4.005

## FLUORESCENT DETECTION OF NITROBENZENE VAPORS VIA FLUOROPHORE-DOPED POLYSTYRENE MATERIALS

**R.D. Chuvashov<sup>1</sup>, D.V. Belyaev<sup>1</sup>, K.O. Khokhlov<sup>1</sup>, A.A. Baranova<sup>1</sup>,  
M. Zen Eddin<sup>2,1,3</sup>, I.I. Milman<sup>4,1</sup>, E.V. Verbitskiy<sup>2,1</sup>.**

<sup>1</sup> Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin,  
19 Mira str., Yekaterinburg, 620002, Russian Federation

<sup>2</sup> I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,  
22/20 Sofii Kovalevskoy str., Yekaterinburg, 620137, Russian Federation

<sup>3</sup> University of Aleppo, Mouhafaza str., Aleppo, Syrian Arab Republic

<sup>4</sup> M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences,  
18 Sofii Kovalevskoy str., Yekaterinburg, 620137, Russian Federation

\*Corresponding author: Roman Dmitrievich Chuvashov, E-mail: roman.chuvashov@urfu.ru

Submitted 09 September 2022, received in revised form 20 December 2022

Integration of fluorescent substances into polymeric matrices can improve their sensory properties and photostability. In this work, fluorescent materials based on fluorophore-doped polystyrene were obtained and characterized as sensors towards the ecotoxicant nitrobenzene in gas phase. Melamine-formaldehyde foam has been proposed as a permeable substrate for the sensor material deposition applicable for gas-phase measurements. The effect on sensor properties of the porous material surface obtained via *Breath Figure* pore generation technique was investigated. Limits of detection and calibration relationships of obtained materials towards nitrobenzene were evaluated by materials exposure to low concentrations of nitrobenzene vapors. The sorption properties of polystyrene allow the retention of the quencher near the fluorophore, leading to improved detection limits compared with pure fluorophores. Obtaining a porous surface of the polymer material by the *Breath Figure* technique increases the scale of its fluorescence quenching by vapors. Detection limits (down to 0.18 ppm) and detectable concentration ranges (0.5 - 371.6 ppm) have been experimentally established. The relative standard deviations of the fluorescent signal of polymer materials do not exceed 13.3 % for a number of concentrations in the detectable range. The applicability of the calibration linear relationship of the logarithm of the fluorescent signal on the logarithm of the nitrobenzene vapor concentration is shown. Fluorescence signal measurements were performed using the original sensor element and the luminescence detector employing an array of fluorescent materials. The developed device is simple in application, portable, automated, and in combination with the used polymeric materials allows detection of nitrobenzene vapors in concentrations 6 times lower than the maximum permissible level.

**Keywords:** Fluorescence, nitrobenzene, polystyrene, melamine, doping, breath figure, fluorescence reader

## ВВЕДЕНИЕ

Нитросоединения являются широко распространённым классом промышленных химических соединений, преимущественно используемых для производства красителей, полимерных изделий и аграрных химикатов. Одним из нитросоединений является нитробензол (НБ) - синтетическое летучее канцерогенное и мутагенное вещество, используемое для производства анилина, трудно поддающееся химической нейтрализации и способное поступать в организм через органы дыхания и контакт с кожей. Непосредственное токсическое действие нитробензола заключается в окислении продуктами его метаболизма гемоглобина до метгемоглобина, что ведёт к нарушению транспорта кислорода. Предельно допустимая максимальная разовая концентрация пара для НБ (ПДК<sub>м.р.</sub>) составляет 6 мг/м<sup>3</sup> (1.19 ppm при 25°C) с симптомами отравления паром, проявляющимися при концентрации в 200 мг/м<sup>3</sup> [1, 2]. Для экспресс-детектирования пара НБ в газовой фазе применяют устройства, регистрирующие непосредственно НБ или сигнал сенсорного материала в контакте с НБ. Устройства, основанные на таких методах как газовая хромато-масс-спектрометрия [3], рамановская спектроскопия [4], кварцевые микровесы [5], детектируют непосредственно НБ. Флуоресцентные [6], колориметрические [7] или электрохимические [8] методы детектируют НБ

через сигнал сенсорных материалов, с которыми он контактирует. Среди перечисленных методов флуоресцентный интересен простотой технической реализации и портативностью.

Флуоресцентное детектирование НБ основано на вызываемом им тушении свечения сенсорных веществ-флуорофоров. Базовыми элементами детекторного устройства на основе метода являются флуоресцирующий сенсорный материал, оптическая схема регистрации флуоресценции материала и система приведения сенсорного материала в контакт с аналитом. Значительный прогресс был достигнут в синтезе флуоресцентных проб на НБ на основе мономолекулярных и макроциклических флуорофоров [6, 9, 10], металл-органических флуоресцентных комплексов [11], флуоресцентных полимеров и дендримеров [12, 13]. Помещением известных мономолекулярных флуоресцентных сенсоров в полимерные матрицы возможно получить новые сенсорные материалы с улучшенными по сравнению с теми же флуорофорами в чистом виде характеристиками, потенциально не уступающие по сенсорным свойствам в газовой фазе сопряжённым полимерным сенсорным материалам [14 - 17]. Использование полимеров также позволяет модифицировать поверхностную структуру материала для увеличения ее удельной площади поверхности и ускорения сорбции пара [18, 19].

Стандартный подход к изучению новых флуоресцентных составов обязательно включает исследование спектров флуоресценции в растворах титрованием с расчетом констант тушения по модели Штерна-Фольмера. Чтобы показать сенсорные качества по отношению к НБ авторы чаще всего приводят спектры флуоресценции состава в твердом виде под действием насыщенного пара НБ, тем самым качественно указывая на практическую применимость составов для детектирования [9, 11 - 13]. Реже исследуют реакцию сенсора на малых концентрациях пара НБ [10], что более корректно в сравнении с изучением тушения насыщенным паром для оценки применимости к детектированию следовых количеств НБ. Общим недостатком приведенных публикаций является исследование сенсорных свойств флуоресцентных составов в отрыве от применяемых детекторов и приборов. В значительной доле работ пределы обнаружения пара НБ определяют при помощи лабораторных спектрофотометров, которые ожидаемо превосходят по уровню шума и, как следствие, пределу обнаружения портативные люминесцентные детекторы, а также отличаются от них механикой приведения пара НБ в контакт с сенсорным материалом.

Целью данной работы является получение новых сенсорных материалов для детектирования НБ в газовой фазе на основе допированного флуорофорами полистирола и оценка эксплуатационных характеристик полученных материалов при их применении в оригинальном портативном люминесцентном детекторе. Полученные материалы на основе допированного флуорофорами полистирола (ПС, PS) сравнены с флуорофорами в чистом виде. Для допирования были применены мономолекулярные флуорофоры, селективные к нитроароматическим соединениям в целом и нитробензолу в частности [20 - 22].

Сенсорные материалы были получены нанесением раствора флуорофора и полистирола на воздухопроницаемую подложку из меламин-формальдегидной пены, в том числе с применением техники *Breath Figure (BF)* для формирования пористой структуры на поверхности полимера [18]. Пределы обнаружения аналита сенсорными материалами были оценены по сигналу в ответ на экспозицию парам НБ в малых концентрациях. Для проведения измерений был разработан оригинальный детектор люминесценции, спроектированный на основе веб-камеры. Устройство позволяет проводить параллельную регистрацию флуоресцентного сигнала массива сенсорных материалов в ходе их экспозиции аналитам в газовой фазе, оно просто в использовании, портативно и оснащено функцией автоматизации эксперимента.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Реагенты, материалы и оборудование

Хлороформ («хч», «ЭКОС-1», Россия), меламин-формальдегидная пена («*Surewin Art&Craft LTD*», Китай), филаменты из акрилонитрил-бутадиен-стирола (ABS, «*Solidfilament*», Россия) и термополиуретана (TPU, «*REC*», Россия) для 3D-печати, нитробензол (нитробензол 99 %, «*Alfa Aesar*», Германия), электронные компоненты были получены из коммерческих источников. Полистирол был синтезирован из стирола (стирол 99.5 % стабилизированный с 4-трет-бутилкateхолом, «*Alfa Aesar*», Китай) согласно литературной методике [23] и охарактеризован методом ВЭЖХ с помощью *Agilent 1200 Infinity ELSD* ( $M_w = 25$  кДа,  $M_n = 13$  кДа,  $PDI = 1.90$ ). В качестве сенсорных флуоресцентных соединений использованы 9-{4-[5-(пиримидин-4-ил)тиофен-2-ил]фенил}-9H-карбазол [20] и 1,3,6,8-тетракис[(триметилсилил)этинил]пирен [21, 22], обозначенные как F1 и F2, соответственно. Синтез соединений был выполнен согласно литературным методикам. Молекулярные структуры использованных соединений представлены на рис. 1. В качестве источника чистого от НБ газа был использован воздух. Снимки сенсорных материалов получены с помощью оптического микроскопа Микромед-3 и камеры *ToupTek UCMOS05100KPA* и сделаны в оттенках черно-белого для репрезентации интегральной интенсивности свечения. Контроль влажности и температуры при нанесении материалов осуществлялся сенсором *Bosch BME280*. Концентрацией НБ в потоке воздуха считали давление пара НБ в нём. Концентрация насыщенного пара НБ принята равной 371.59 ppm (1869 мг/м<sup>3</sup>) при 25°C и скорректирована согласно температуре воздуха в ходе измерения при помощи уравнения Антуана [24].

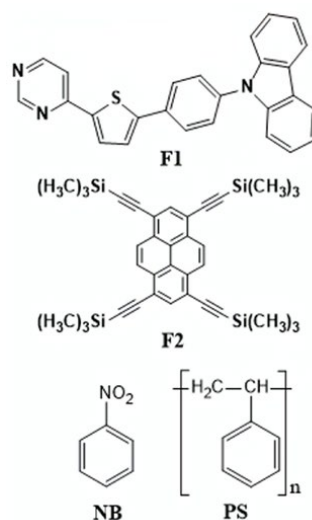


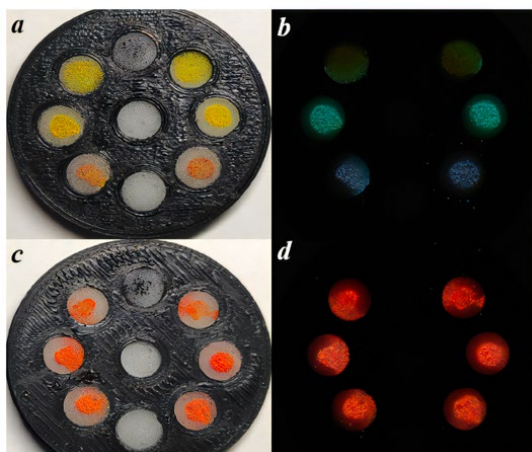
Рис. 1. Молекулярные структуры использованных соединений.

Fig. 1. Molecular structures of used compounds.

## Получение сенсорных материалов

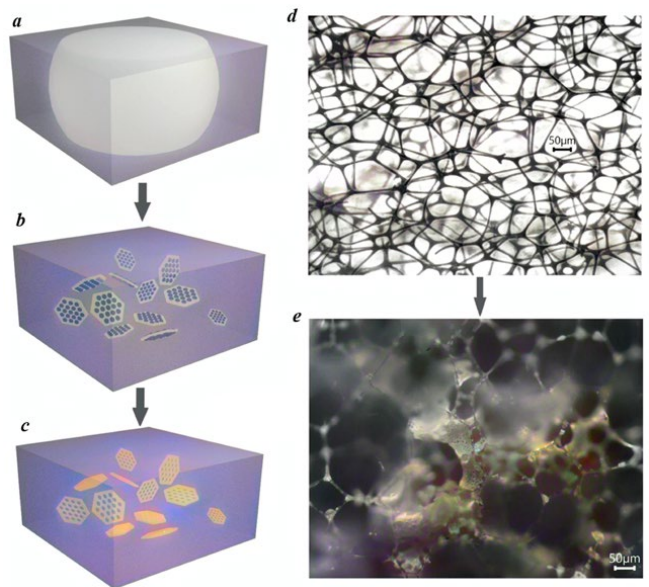
Блок меламина-формальдегидной пены был нарезан на листы толщиной 4 мм и вырезан по форме для установки в ячейки сенсорного элемента. Сенсорный элемент представляет выполненный с помощью 3D печати пластиком ABS картридж с 9 сквозными отверстиями для установки набора сенсорных материалов. Центральное отверстие во всех случаях было заполнено чистым субстратом и использовано для записи собственной флуоресценции субстрата. Фото сенсорных элементов приведено на рис. 2.

Три вида сенсорных материалов были изготовлены путем нанесения микродозатором 25 мкл раствора флуорофора в хлороформе на подложки в ячейках картриджа. Во всех случаях концентрация флуорофора в растворах равна  $10^{-2} M$ ; температура при нанесении  $23^{\circ}C$ . В случае использования ПС его массовая концентрация в растворе составляла 2.5 % w/v. Были получены материалы без применения полистирола (*mF1* и *mF2*), с применением полистирола (*mF1/PS* и *mF2/PS*), и с применением полистирола техникой *BF* (*mF1/PS BF* и *mF2/PS BF*). Растворы были нанесены при влажности воздуха  $30 \pm 3\%$  для *mF1*, *mF2*, *mF1/PS* и *mF2/PS*, и  $80 \pm 3\%$  для *mF1/PS BF* и *mF2/PS BF*. Во всех случаях неиспользованные для нанесения ячейки на картридже были заполнены чистыми фрагментами подложки. Для получения материалов техникой *BF* использовали её статический вариант со временем нахождения во влажной атмосфере около 3 мин. Полученные сенсорные элементы хранили до применения в темноте в закрытых контейнерах при  $9^{\circ}C$ . Иллюстрация процесса формирования пористых поверхностей техникой *BF* приведена на рис. 3.



**Рис. 2.** Сенсорные элементы, несущие материалы на основе флуорофоров F1 (a,b) и F2 (c,d) под белым светом (a,c) и УФ 365 нм (b,d)

**Fig. 2.** Sensor elements carrying materials based on F1 (a,b) and F2 (c,d) under white light (a,c) and UV  $\lambda = 365$  nm (b,d) illumination.



**Рис. 3.** Формирование пористых сенсорных материалов техникой *Breath Figure*. Нанесенный раствор полимера и флуорофора внутри меламина-формальдегидной пены (a). Испарение растворителя, формирование раствором поверхностей между нитями субстрата и конденсация воды на них (b). Затвердевание полимера и испарение воды (c). Фото субстрата до нанесения с обратной подсветкой белым светом (d). Фото полученного материала под УФ подсветкой (e).

**Fig. 3.** Formation of porous sensor materials by *Breath Figure* technique. The solution of polymer & fluorophore drop-casted onto melamine-formaldehyde foam (a). Evaporation of the solvent, formation of polymer surfaces between filaments of the substrate and condensation of water from the ambient air onto these surfaces (b). Solidification of the polymer and evaporation of condensed water (c). Image of the substrate prior to drop-casting shot with the rear illumination (d). Image of the obtained material under UV illumination (e).

## Генератор референтных паров

Для экспериментальной оценки сенсорных свойств материалов был использован пульсовый генератор паров на основе размешивания насыщенного пара [25, 26]. Генератор включает в себя аккумуляторы насыщенного пара на основе полипропиленовых шприцев объёма 20 и 160 мл и линейный манипулятор для вывода насыщенного пара из шприца в поток чистого от аналита газа. Выдерживанием шприцев с НБ внутри на инертном субстрате в течение, как минимум, 24 ч концентрация пара была приведена к насыщенной. Схема генератора паров представлена на рис. 4. Для контроля скорости потока воздуха использовали ротаметр. Необходимые клапаны, соединители и смесители были изготовлены 3D печатью из ABS, для соединения элементов использовали трубы ПВХ с внутренним диаметром 4 мм.



**Рис. 4.** Схема генератора паров для создания газовой смеси с малой концентрацией нитробензола

**Fig. 4.** Schematic of vapor generator for obtaining low concentration of nitrobenzene in the gas flow.

### Регистратор люминесценции

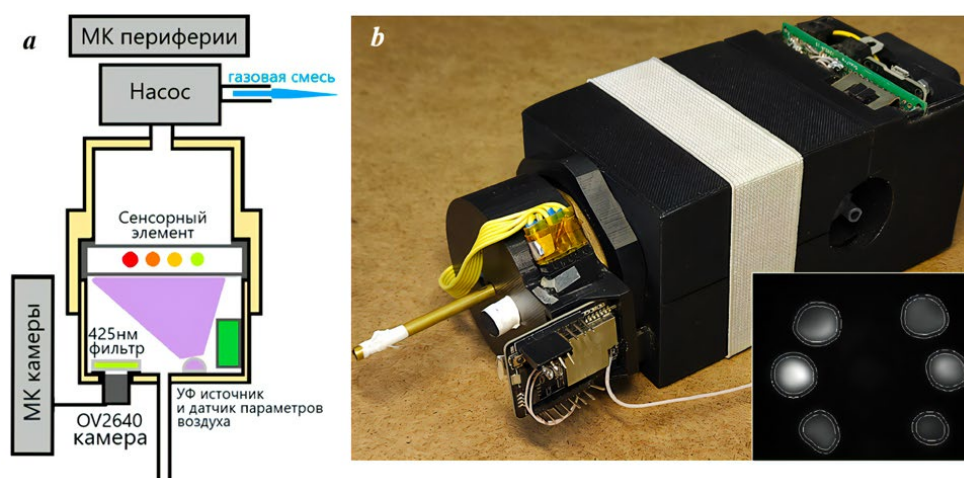
Для записи сигнала флуоресценции сенсорных материалов в ответ на экспозицию парам НБ был спроектирован люминесцентный детектор, являющийся улучшенной версией ранее описанного устройства [27]. Основная идея конструкции заключается в применении компактной камеры для параллельной регистрации интегральных интенсивностей флуоресценции материалов в видимом диапазоне. В устройстве применена КМОП камера OV2640 («OmniVision», Китай). Возбуждение флуоресценции производится светодиодом 365 нм. Для подавления засветки камеры возбуждающим светом применен полосовой светофильтр ( $\lambda_{0.5} = 425$  нм,  $T < 0.1\%$  для 350-409 нм,  $T > 75\%$  для 424-1000 нм). Воздушный тракт устройства выполнен из латуни, является разборным, обладает малым внутренним объемом и оснащён системой температурного контроля. Сенсорный элемент устанавливается поперек воздушного тракта с помощью герметизирующего адаптера из термополиуретана, что направляет газовую смесь через проницаемые флуоресцентные материалы. Анализируемый воздух прокачивается через сенсорный элемент с помощью встроенного в устройство вакуумного насоса с темпом прокачки

до 1.6 л/мин. Отличия описываемой версии от ранее представленной заключаются в автоматизации работы под выполнение сценариев, повышении частоты кадров до 20 кадров/с, цифровой фильтрации шума, добавлении датчиков температуры и влажности воздуха прокачиваемого газа, создании 3D-печатного корпуса. На рис. 5 представлены фото и схема устройства.

Два микроконтроллера в устройстве управляют камерой, мощностями насоса и подсветки и проводят беспроводной обмен данными с ПК. Код на ПК реализует коммуникацию с микроконтроллерами, расчёт интенсивности флуоресценции материалов и автоматизацию эксперимента. Соответствующие флуоресцирующему материалу пиксели в кадре автоматически обведены контурами, и интенсивность флуоресценции материала определяется как средняя яркость пикселей внутри контура в выбранном цветовом канале.

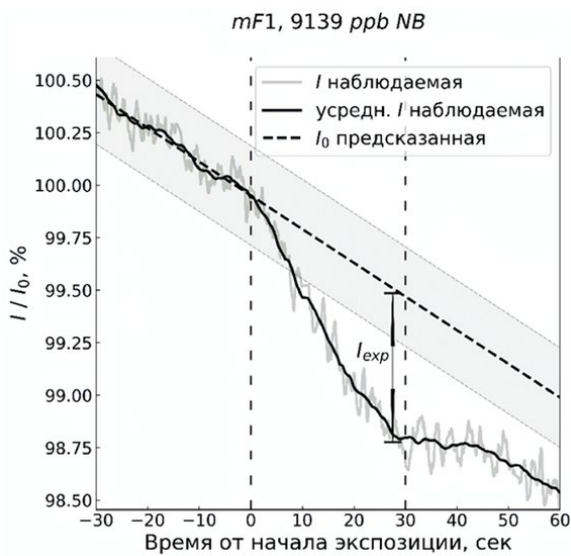
### Оценка сенсорных свойств материалов

Для оценки сенсорных свойств материалов пары НБ вводили в поток воздуха, поступающий в люминесцентный детектор. Измерения проводили с использованием окружающего воздуха в качестве газовой смеси с нулевой концентрацией пара НБ. Общий сценарий измерений состоит из 30-секундного интервала экспозиции пару НБ постоянной концентрации с продувкой в течение 120 с чистым от НБ газом до и после интервала. Ряд концентраций НБ приближён к геометрической прогрессии со знаменателем 3.2 и лежит в диапазоне от  $10^{-4}$  до  $10^{-1}$  от концентрации насыщенного пара НБ, что приблизительно соответствует диапазону от 37 ppb до 37 ppm при 25°C; значения концентраций были скорректированы согласно температуре газа в ходе измерения. Для поиска предела обнаружения выполняли серию измерений на разных концентрациях пара. Концентрацию увеличивали вплоть до



**Рис. 5.** Регистратор люминесценции. Схема устройства (а). Фото устройства и изображение сенсора, транслируемое камерой регистратора (b).

**Fig. 5.** Fluorescence recorder [24]. Schematic of the recorder's structure (a). Photo of the recorder and the sensor element image on the frame of the transmitted video stream (b).



**Рис. 6.** График наблюдаемой и предсказываемой интенсивностей свечения для экспозиции материала mF1 пару NB. Интервал экспозиции пару отмечен вертикальными пунктирными линиями.

**Fig. 6.** Graphs of registered and predicted fluorescence intensities of mF1 material during exposition of material mF1 to NB vapor. Vapor exposure interval is marked by vertical dashed lines.

заметного изменения интенсивности свечения в конце 30-секундной экспозиции пару. Для каждой подобной серии измерений использовали отдельный сенсорный элемент. Интенсивность УФ подсветки была постоянна в ходе измерения. Флуоресценция материала регистрировалась в цветовых каналах G (500-580 нм) и R (580-660 нм) для использующих флуорофоры F1 и F2 материалов, соответственно. Мощность УФ подсветки составляла от 35 до 43 мВт в зависимости от положения материала на сенсорном элементе. Выдержка и усиление были подобраны для максимизации яркости изображения без переэкспонирования пикселей. Темп прокачки воздуха в ходе измерений составлял 1.5 л/мин.

Согласно уравнению Штерна-Фольмера, изменение флуоресценции описывается интенсивностями свечения исходной и измененной действием аналита, определенными как  $I_0$  и  $I$ , соответственно. Для исследуемых сенсорных материалов необходимо учитывать потерю яркости свечения из-за фотообесцвечивания. Поэтому исходная интенсивность  $I_0$  в ходе интервала экспозиции предсказана по предшествующим интервалам значениям интенсивности. Для предсказания использовали линейную модель, аппроксимирующую 30 с период до интервала экспозиции. За измененную интенсивность  $I$  принята наблюдаемая в ходе экспозиции пару интенсивность свечения. Пример записи интенсивности флуоресценции под действием пара НБ представлен на рис. 6. Среднее ряда значений разниц между  $I$  и  $I_0$  в последние 3 с экспозиции обозначено как  $I_{exp}$  и взято за метрику сигнала сенсора в ответ на контакт

с НБ. Шум метрики  $I_{exp}$  был определен с помощью измерения на чистой от НБ газовой смеси расчётом значений метрики на всей протяженности измерения методом скользящего окна.

Флуоресцентный сигнал материала под воздействием пара аналита зависит от длительности экспозиции пару и концентрации пара [28]; в этой работе по сценарию измерения длительность экспозиции постоянна для каждого измерения. Предполагается линейная зависимость метрики сигнала  $I_{exp}$  от концентрации пара НБ для близких к пределу обнаружения (ПО) концентраций. ПО для каждого типа материала был рассчитан линейным масштабированием концентрации и сигнала  $I_{exp}$  до равенства сигнала трем значениям шума метрики  $I_{exp}$  ( $3\sigma$ ). ПО был рассчитан индивидуально для каждого фрагмента материала на сенсорном элементе; границы доверительного интервала среднего значения ПО для каждого типа материала были рассчитаны по критическим значениям распределения Стьюдента для  $P = 0.95$ .

Для описания диффузии пара вглубь полимерных плёнок используют модель Фриша, согласно которой абсорбированная полимером масса и длительность экспозиции пару аналита связаны уравнениями (1) и (2) [17]:

$$m_t = k * t^n \tag{1}$$

$$\ln(m_t) = \ln(k) + \ln(t) * n \tag{2}$$

где  $m_t$  – абсорбированная на момент времени  $t$  масса аналита,  $k$  – эмпирическая константа скорости процесса,  $t$  – момент времени от начала экспозиции пару аналита,  $n$  – константа механизма проникновения молекул аналита в материал. Данная модель предполагает фиксированную концентрацию пара аналита при варьируемой длительности экспозиции. Накопленная в флуоресцентном полимере масса аналита определяет значение флуоресцентного сигнала. Для случая постоянной длительности экспозиции и варьируемой концентрации ранее было описано применение модели, связывающей флуоресцентный сигнал полимерного материала и концентрацию пара аналита уравнением (3) [29]:

$$\lg(\Delta PL) = \lg(k') + \lg(C) * n' \tag{3}$$

где  $\Delta PL$  – значение регистрируемого флуоресцентного сигнала в ответ на интервал экспозиции пару аналита,  $k'$  – эмпирическая константа масштаба флуоресцентного сигнала,  $C$  – концентрация паров,  $n'$  – крутизна зависимости за декаду концентрации паров. Данная модель была применена для получения градуировочных зависимостей сенсорных материалов в этой работе; флуоресцентный сигнал  $\Delta PL$  определен как потушенная НБ доля от предсказанной интенсивности флуоресценции  $I_0$ . Предел обнаружения, определяемый градуировочной зависимостью, рассчитывали относительно шума метрики  $I_{exp}$  ( $3\sigma$ ) для выбранного типа материала.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор полимерной матрицы, флуорофоров и метода нанесения сенсорного вещества

Известно, что гидрофобность полистирола и его возможность π-π-электрон донорно-акцепторного взаимодействия позволяют использовать его в качестве сорбента ароматических соединений [30]. Ранее было показано, что аккумуляция аналита на сорбенте вблизи молекул флуорофора позволяет снизить пределы обнаружения к анализам в газах [31]. В литературе описаны сенсорные материалы, в которых комбинация флуорофора с ПС образует улучшенный по сенсорным свойствам в сравнении с флуорофором в чистом виде материал. В частности, известна комбинация пирена (*Py*) с ПС в качестве сенсора нитроароматических соединений [14]. Улучшенные сенсорные свойства *Py-PS* по отношению к 2,4-динитротолуолу (2,4-ДНТ) были описаны сокращённой разницей между нижним свободным и верхним занятым энергетическими уровнями (НСМО) и (ВЗМО) флуорофора, увеличивающей эффективность тушения фотоиндуцированным электронным переносом [32]. Исследование механизма взаимодействия показало, что в композиции *Py-PS* полимер мешает самотушению *Py* и понижает НСМО *Py* за счёт искажения электронной плотности флуорофора через π-π и диполь-дипольное взаимодействия. Исходя из описанных свойств матрицей для допирования флуорофоров был выбран полистирол. В качестве флуорофоров были выбраны соединения *F1* и *F2*, известные как сенсоры на НВ в растворах и твердой фазе, причём *F2* является производным *Py*.

Созданием тонких плёнок полимеров вплоть до единиц нм возможно максимизировать изменение интенсивности в ответ на экспозицию пару аналита, однако тонкие плёнки затруднительно использовать из-за малой яркости флуоресценции тонкого слоя

[33]. Также подготовленные на плоской подложке тонкие плёнки хрупки при отделении от подложки и малопроницаемы, тогда как проницаемые субстраты конструктивно более удобны для работы в газовой фазе. Поэтому в качестве субстрата для нанесения сенсорных составов была выбрана меламина-формальдегидная пена, которая проницаема для газов и жидкостей, химически инертна, обладает малым собственным свечением под УФ. Структурно пена состоит из хаотически соединённых в каркас нитей, механически поддерживающих нанесенные составы, и не образует плоской подложки, однако помещённый внутрь пены растворенный ПС при затвердевании образует поверхности между нитями. Во влажной атмосфере на образованных поверхностях происходит конденсация воды и формирование пор по методу *Breath Figure*. В табл. 1 приведены ранее опубликованные работы, применяющие меламина-формальдегидную пену для создания сенсорных материалов на аналиты в различных средах [34 - 38]. Насколько нам известно, получение флуоресцентных сенсорных материалов на основе меламина-формальдегидной пены на аналиты в газах выполнено впервые.

### Регистратор люминесценции

Применение комбинаций флуоресцентных сенсорных материалов открывает возможность распознавания детектируемых аналитов для их идентификации и сокращения ошибок детектирования [39, 40]. Известен ряд регистраторов люминесценции с оптической схемой возбуждения и регистрации флуоресценции, состоящей из источника УФ и фотодиода с отрезающим УФ засветку фильтром [41 - 46]. Ключевым недостатком данного дизайна является слабая масштабируемость по количеству применяемых сенсорных материалов, следующая из необходимости повторения элементов оптической

**Таблица 1**

Ранее опубликованные работы, применяющие меламина-формальдегидную пену в роли субстрата для получения сенсорных материалов.

**Table 1**

Previously published works employing melamine-formaldehyde foam as a substrate for sensing material fabrication.

Метод	Сенсорный материал	Аналит	Среда анализа	Литература
флуоресцентный	Zr-металл органический комплекс ( <i>Zr-MOF</i> )	микотоксины	H <sub>2</sub> O раствор	[33]
вольтамперометрический	Co-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /углеродные нанотрубки ( <i>CNT</i> ) на карбонизированной меламина-формальдегидной пене	глюкоза	NaOH раствор	[34]
регистрация диэлектрических потерь	Оксид графена ( <i>GO sheets</i> )	этанол	N <sub>2</sub>	[35]
колориметрический	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	этанол	слюна	[36]
вольтамперометрический	Cu-гемин <i>MOF</i> на карбонизированной меламина-формальдегидной пене	хлорофос	H <sub>2</sub> O раствор	[37]

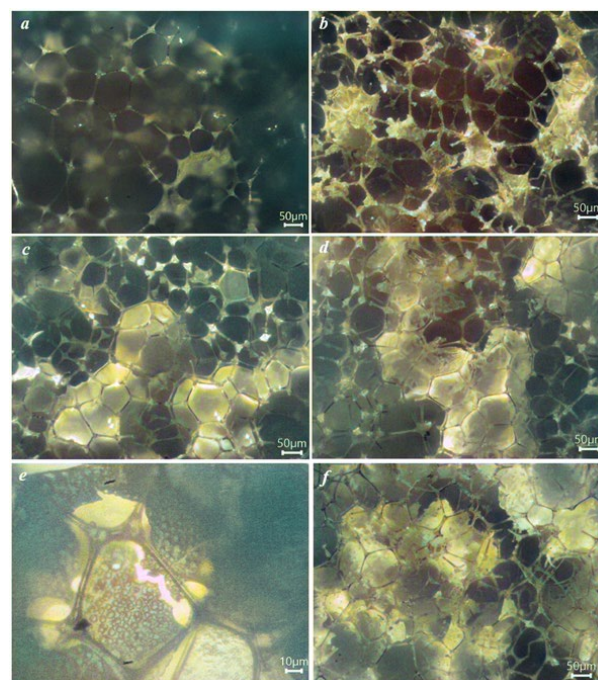
ячейки для каждого материала и предпочтительного линейного расположения ячеек, ведущего к удлинению воздушного тракта. Данный недостаток может быть исправлен использованием камеры видимого диапазона для наблюдения за сенсорными материалами и общего для всех материалов источника УФ. Масштабируемость такого решения по количеству флуоресцентных материалов ограничена сверху возможностью их физического размещения на картридже в поле зрения камеры и способностью камеры различать их на изображении.

Ранее был представлен прототип устройства для параллельной регистрации интенсивностей флуоресценции комбинации сенсорных материалов [27], где основной техникой результат был достигнут применением компактной веб-камеры и кода расчёта интенсивности флуоресценции по данным видеопотока. Оптическая ячейка была выполнена в разборной латунной конструкции с малым внутренним объёмом и температурным контролем рабочего объёма для неискажающего концентрации аналита пробоотбора. Недостатками данного устройства являлись отсутствие средств автоматизации эксперимента, кустарность конструкции и ограниченная проницаемость несущего сенсорные материалы субстрата на основе нейлоновой сетки.

Разработанный в данной работе люминесцентный детектор исправляет недостатки прежнего прототипа. С помощью 3D печати были созданы корпус и картридж сенсорного элемента. Субстрат из меламина-формальдегидной пены решает недостаток ограниченной проницаемости для воздуха. Внедрение микроконтроллера управления позволило задавать работу устройства по сценарию и дополнить его датчиком мониторинга температуры и влажности прокачиваемой газовой смеси. Также программный код обработки видеопотока был расширен средствами фильтрации шума, позволившими снизить границу шума регистрируемой яркости флуоресценции сенсорного материала на уровне  $3\sigma$  до 0.15 единиц 8-разрядной шкалы яркости, что эквивалентно отношению сигнал-шум (ОСШ) равному 850 для сенсорного материала с яркостью в 128 условных единиц. Совокупность изменений и нововведений позволила автоматизировать и ускорить проведение измерений за счет параллельного тестирования комбинаций флуоресцентных сенсорных материалов. Применение моделей распознавания образов на получаемых с помощью устройства данных возможно, но оставлено за рамками исследования.

### Структуры полученных материалов

На рис. 7 приведены фото сенсорных материалов с увеличением. Для материалов без применения ПС флуорофор при высыхании раствора кристаллизуется на поверхности нитей. В твёрдом виде *F1* создаёт бесформенные агрегаты, за счёт чего образует поверхности между нитями и утолщения на стыках нитей. Для *mF1/PS* полимер формирует



**Рис. 7.** Структуры полученных материалов: *mF1* (a), *mF2* (b), *mF1/PS* (c), *mF2/PS* (d), *mF1/PS BF* (e), *mF2/PS BF* (f). Для всех кадров кроме (e) яркость структур отражает интенсивность флуоресценции под  $\lambda_{\text{возб}} = 365$  нм. На снимке (e) использована обратная подсветка материала белым светом.

**Fig. 7.** Structures of obtained materials: *mF1* (a), *mF2* (b), *mF1/PS* (c), *mF2/PS* (d), *mF1/PS BF* (e), *mF2/PS BF* (f). For all images except (e) the brightness of structures represent fluorescence intensity under  $\lambda = 365$  nm excitation. On image (e) rear lamp illumination was used.

поверхности между нитями субстрата, и для *mF1/PS BF* - умеренно упорядоченные пористые поверхности с размером пор в диапазоне 1.6 – 4.5 мкм. Более яркое в сравнении с плоскостями полимера свечение образуемых на стыках нитей утолщений указывает на неполное смешивание флуорофора и полимера. За счёт неровности субстрата размер пор варьируется и их структура плохо упорядочена, а на части наклонных поверхностей поры отсутствуют. Вероятно, что причиной этого является слияние капель конденсировавшейся воды, которое может быть подавлено стабилизацией границ пор через применение амфифильных поверхностно-активных веществ или использование смеси гидрофильных и гидрофобных полимеров [47]. Для создания материалов использовали ПС с относительно короткой длиной молекулы в 25 кДа, но применением ПС большей молекулярной массы можно добиться более стабильного формирования пор и плоскостей полимера.

В твёрдом виде *F2* формирует упорядоченные кристаллические структуры. Применение полимера в материалах *mF2/PS* и *mF2/PS BF* направляет формируемые при застывании *F2* структуры вдоль образуемых полимером плоскостей. Поры на по-



верхности для *mF2/PS BF* слабо структурированы и имеют больший размер. Предположительно, макроскопическая упорядоченность кристаллов *F2* внутри полимера не способствует необходимому для порообразования техникой *BF* формированию и стабилизации вогнутой тонкой плёнки полимера вокруг капель конденсировавшейся воды.

### Сенсорные и эксплуатационные характеристики материалов

Для предварительного отбора наиболее чувствительных материалов были подготовлены сенсорные элементы, на каждом из которых были представлены все версии материалов для каждого из флуорофоров ( $n = 2$  для каждой версии материалов). Значительное улучшение ПО к НБ получено для материалов с применением ПС, что позволило детектировать НБ в концентрациях паров ниже уровня ПДК<sub>м.р.</sub>. Улучшение сенсорных свойств материалов от применения ПС объяснимо его сорбционными свойствами и сокращением скорости десорбции

**Таблица 2**

Фотостабильность и пределы обнаружения НБ для полученных сенсорных материалов ( $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ nm}$ ; ПДК<sub>м.р.</sub> = 1.19 ppm при 25°C;  $n = 5$ ,  $P = 0.95$  для *mF1/PS*, *mF1/PS BF*, *mF2/PS*;  $n = 2$ ,  $P = 0.95$  для *mF1*, *mF2*, *mF2/PS BF*).

**Table 2**

Photostability and limits of detection towards NB of obtained sensor materials ( $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$ ; maximum permissible concentration = 1.19 ppm at 25°C;  $n = 5$ ,  $P = 0.95$  for *mF1/PS*, *mF1/PS BF*, *mF2/PS*;  $n = 2$ ,  $P = 0.95$  for *mF1*, *mF2*, *mF2/PS BF*).

Материал	Предел обнаружения, ppm	$S_r$ , % (ПО)	Фотообесцвечивание (180 с, воздух), %
<i>mF1</i>	3.1	-	6.85
<i>mF1/PS</i>	0.47 ± 0.05	9.9	1.18 ± 0.25
<i>mF1/PS BF</i>	0.45 ± 0.05	10.6	1.66 ± 0.32
<i>mF2</i>	6.2	-	5.94
<i>mF2/PS</i>	1.1 ± 0.5	38	0.78 ± 0.10
<i>mF2/PS BF</i>	1.3	-	0.97

**Таблица 3**

Сравнение полученных в данной работе сенсорных материалов с ранее опубликованными в работах по флуоресцентному детектированию пара НБ.

**Table 3**

Comparison of obtained sensory materials with previously reported sensor materials towards NB vapor.

Тип сигнала	Тип сенсорного материала	Прибор для регистрации сигнала	ПО ppm	Метод генерации пара НБ	Интервал экспозиции	Литература
Тушение	Пилларарены, нанесенные на кварцевое стекло	Спектрофотометр	0.12*; 0.063*	Статический, насыщенный пар	30 с	[9]
Тушение	Координационный полимер на основе La, нанесенный на кварцевое стекло	Спектрофотометр	0.15*	Статический, насыщенный пар	30 с	[12]
Тушение	Металл-органический комплекс на основе Cd, нанесенный на кварцевое стекло	Спектрофотометр	0.46*	Статический, насыщенный пар	30 с	[11]
Тушение	Пленки каликсаренов, нанесенные техникой спин-коатинга на кварцевое стекло	Спектрофотометр	0.072*	Статический, насыщенный пар	30 с	[13]
Тушение	Мономолекулярный донор-акцепторный флуорофор, нанесенный на фильтровальную бумагу	Камера смартфона	0.16	Статический, разбавление насыщенного пара в объемах	н/д	[10]
Тушение	Мономолекулярный донор-акцепторный флуорофор в PS матрице	Портативное устройство на основе веб-камеры	0.18	Динамический, дозирование насыщенного пара в поток воздуха	30 с	X

**Примечание:** X – эта работа; \* - значения рассчитаны линейным масштабированием сигнала и концентрации до уровня шума сигнала по спектрам тушения флуоресценции материала после 30 с экспозиции насыщенным паром НБ на пиковой длине волны спектра; шум спектрометров рассчитан из предположения их ОСШ = 6000.

**Note:** X – this work; \* - values calculated by linear scaling of signal and concentration down to signal noise level based on spectra of quenched fluorescence at peak wavelength after 30 sec exposure to saturated NB vapor. Spectrometer noise is calculated from the assumption of their SNR = 6000.

Таблица 4

Градуировочные зависимости и относительные стандартные отклонения сигнала на ряде концентраций пара НБ для полученных сенсорных материалов ( $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ нм}$ , ПДК $_{\text{м.р.}} = 1.19 \text{ ppm}$  при  $25^\circ\text{C}$ ;  $n = 5$ ,  $P = 0.95$  для  $mF1/PS$ ,  $mF1/PS BF$ ,  $mF2/PS$ ).

Table 4

Calibration relationships and relative standard deviations of the signal at a set of NB vapor concentrations for obtained sensor materials ( $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$ , maximum permissible concentration =  $1.19 \text{ ppm}$  at  $25^\circ\text{C}$ ;  $n = 5$ ,  $P = 0.95$  for  $mF1/PS$ ,  $mF1/PS BF$ ,  $mF2/PS$ ).

Материал	Градуировочная зависимость и ПО согласно зависимости	$S_r$ , % (3.38 <i>ppm</i> )	$S_r$ , % (10.80 <i>ppm</i> )	$S_r$ , % (33.80 <i>ppm</i> )	Диапазон детектируемых концентраций, <i>ppm</i>
<i>mF1/PS</i>	$\lg(\Delta PL) = (-4.78 \pm 0.20) + (0.68 \pm 0.05) \cdot \lg(C)$ , $R^2 = 0.936$ ПО = 0.23 <i>ppm</i>	11.0	8.8	11.3	0.5 – 371.6
<i>mF1/PS BF</i>	$\lg(\Delta PL) = (-4.57 \pm 0.10) + (0.798 \pm 0.024) \cdot \lg(C)$ , $R^2 = 0.988$ ПО = 0.18 <i>ppm</i>	10.7	7.8	8.3	0.5 – 371.6
<i>mF2/PS</i>	$\lg(\Delta PL) = (-4.51 \pm 0.16) + (0.64 \pm 0.04) \cdot \lg(C)$ , $R^2 = 0.952$ ПО = 0.38 <i>ppm</i>	9.2	11.4	13.3	1.1 – 371.6

аналита в ходе экспозиции. Сорбировавшимся молекулам НБ затруднительно покинуть материал, что ведёт к уменьшению требуемой для детектирования концентрации пара в ходе экспозиции. Также интенсивность тушения зависит от глубины проникновения тушителя вглубь флуоресцентных материалов, которая лимитирована необходимостью накопления ананта в кристаллизованном полимере или флуорофоре для их перевода в аморфное состояние; при этом в динамике проникновение ананта вглубь происходит как продвижение фронта насыщения [17]. Повышенная сорбционная способность ускоряет продвижение фронта за счёт накопления тушителя, что увеличивает регистрируемую амплитуду тушения.

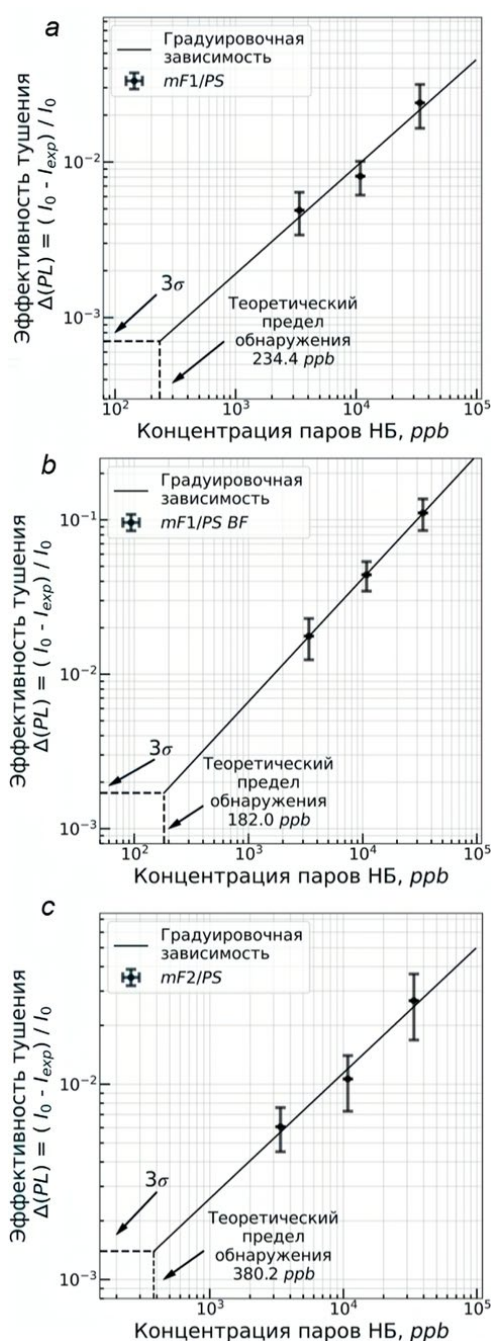
Материалы *mF1/PS*, *mF1/PS BF* и *mF2/PS*, лучшие значения ПО которых согласно предварительному отбору были ниже ПДК $_{\text{м.р.}}$  и составили 0.4 *ppm*, 0.3 *ppm* и 0.5 *ppm*, соответственно, были взяты для дальнейшего исследования. Были проведены измерения на близкой к ПО концентрации пара НБ для расчета среднего и границ доверительных интервалов значений ПО. Для измерения использовался картридж с заполненными материалом одного типа ячейками ( $n = 5$ ). Результаты оценки пределов обнаружения и фотостабильности материалов представлены в табл. 2; при этом для материалов *mF1*, *mF2*, *mF1/PS BF* приведены лучшие имеющиеся результаты.

Получение пористой поверхности техникой *BF* не позволило улучшить ПО для *mF1/PS BF*. Отсутствие улучшения предела обнаружения от увеличения площади поверхности сенсорного материала указывает на равную доступность флуорофора молекулам НБ при малых концентрациях. Для *mF2/PS BF* наблюдается ухудшение ПО в сравнении с

*mF2/PS*, что объяснимо кристаллизацией флуорофора в глубине полимерного слоя из-за присутствия воды на поверхности и, как следствие, меньшей потушенной интенсивности при равной глубине проникновения тушителя.

Рабочие диапазоны отобранных сенсорных материалов были определены как диапазон от экспериментально определенного ПО до концентрации насыщенного пара НБ и представлены в табл. 4. В табл. 3 приведено сравнение ПО, полученных в этой работе и в ранее опубликованных работах по определению НБ. Результаты в этой работе сравнимы с ПО, полученными с помощью камеры смартфона на тест-полосках [10], но ожидаемо уступают по ПО при использовании спектрофотометра для регистрации [9, 11-13]. Однако с учётом более высокого ОСШ регистрирующего элемента спектрофотометров и возможности спектрофотометров выделить пиковую длину волны спектра, на которой амплитуда тушения максимальна, оцененные с помощью спектрофотометра материалы могут показать в портативных детекторах практический ПО на порядок хуже приведенных значений.

Для установления градуировочной зависимости сигнала от концентрации пара НБ были проведены измерения по аналогичной схеме ( $n = 5$ ) на концентрациях паров НБ близких к долям 0.01, 0.032 и 0.1 от концентрации насыщенного пара, что приблизительно равно 3.37 *ppm*, 10.8 *ppm* и 33.8 *ppm*, соответственно. С ростом концентрации пара НБ наблюдался рост стандартного отклонения выборки значений  $I_{\text{exp}}$ , что согласуется с ростом стандартного отклонения флуоресцентного сигнала в ответ на увеличение концентрации пара ананта или длительности экспозиции в ранее опубликованных работах о по-



**Рис. 8.** Тушение флуоресценции в ответ на 30 с экспозицию парам НБ в разных концентрациях и градуировочные графики для материалов *mF1/PS* (a), *mF1/PS BF* (b), *mF2/PS* (c).

**Fig. 8.** Fluorescence quenching from 30 s exposure to NB vapors at various concentrations and calibration relationships for materials *mF1/PS* (a), *mF1/PS BF* (b), *mF2/PS* (c).

лимерных сенсорных материалах [14, 48]. Значения относительных стандартных отклонений сигнала на выбранных концентрациях приведены в табл. 4. На рис. 8 представлены зависимость тушения флуоресценции от концентрации в логарифмических координатах и аппроксимация согласно модели, определённой уравнением (3). Для материала *mF1/*

*PS BF* применение техники *BF* позволило увеличить амплитуду тушения на повышенных концентрациях НБ. Уравнения градуировочных зависимостей и определяемых ими ПО представлены в табл. 4. Практические ПО оказываются хуже полученных из градуировочной зависимости, что указывает на ограничения модели и важность экспериментального исследования материалов на малых концентрациях паров аналита.

Фотообесцвечивание материалов было оценено с помощью люминесцентного детектора по потере яркости после 3 мин облучения УФ в отсутствие аналита. Известно, что переход флуорофоров в триплетное состояние с повышенной реактивностью и долгим временем жизни является условием фотообесцвечивания [49]. Изменение геометрии флуорофора в триплетном состоянии, взаимодействие с диполями в полярных средах и контакт с синглетным кислородом являются наиболее активными факторами фотообесцвечивания [50]. Нахождение флуорофоров в полимерной матрице фиксирует геометрию флуорофора, что улучшает фотостабильность, а неполярный ПС не способствует фотообесцвечиванию. Неизбежно присутствующим при измерениях в воздушной атмосфере молекулярный кислород релаксирует триплетный флуорофор в синглетное состояние с образованием высоко реактивного синглетного кислорода. При этом обесцвечивание, обусловленное триплетами флуорофора, замещается обесцвечиванием синглетным кислородом. Дальнейшего улучшения фотостабильности материалов возможно достигнуть добавлением антиоксидантов в наносимый состав для нейтрализации триплетных состояний флуорофора и синглетного кислорода [51, 52].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были исследованы сенсорные материалы на основе допированного флуорофорами полистирола. Полученные результаты указывают на улучшенные характеристики флуорофоров в полимерных матрицах в сравнении с флуорофорами в чистом виде. Применённая в качестве субстрата меламина-формальдегидная пена позволяет создать проницаемые сенсорные материалы для измерений в газовой фазе. Разработан оригинальный люминесцентный детектор для применения в газовой фазе, позволяющий с лучшими из полученных материалов детектирование пара нитробензола в концентрации в 6 раз ниже максимальной разовой ПДК<sub>м.р.</sub> за 30 с. Дальнейшее улучшение сенсорных материалов возможно подбором концентраций допируемого флуорофора и применением антиоксидантных фотостабилизирующих добавок.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-37-90108.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The reported study was funded by RFBR, project number 20-37-90108.

## ЛИТЕРАТУРА

- Lai D.Y., Woo Y.-T. *Amino and Nitro Compounds*. Hamilton & Hardy's Industrial Toxicology. New York: Wiley, 2015. 1368 p.
- ГН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. – Введ. 2021-01-21. М.: Министерство Юстиции Российской Федерации, 2021. 469 с.
- Cortada C., Vidal L., Canals A. Determination of nitroaromatic explosives in water samples by direct ultrasound-assisted dispersive liquid–liquid microextraction followed by gas chromatography–mass spectrometry // *Talanta*. 2011. V. 85. P. 2546–2552.
- SERS substrate for detection of explosives / A. Chou [et al.] // *Nanoscale*. 2012. V. 4. P. 7419–7424.
- Enhancing detection of nitroaromatic vapors by utilizing polymer coatings on quartz crystal microbalances having strong dipoles / T. Ponrathnam [et al.] // *Sens. Actuators B*. 2015. V. 216. P. 443–452.
- Synthesis and characterization of linear 1,4-diazine-triphenylamine-based selective chemosensors for recognition of nitroaromatic compounds and aliphatic amines / E.V. Verbitskiy [et al.] // *Dyes Pigm.* 2020. V. 178. Article 108344.
- Khan I. M., Shakya S. Exploring Colorimetric Real-Time Sensing Behavior of a Newly Designed CT Complex toward Nitrobenzene and  $\text{Co}^{2+}$ : Spectrophotometric, DFT/TD-DFT, and Mechanistic Insights // *ACS Omega*. 2019. V. 4, №. 6. P. 9983–9995.
- Alizadeh T., Hamedsoltani L. Graphene/graphite/molecularly imprinted polymer nanocomposite as the highly selective gas sensor for nitrobenzene vapor recognition // *J. Environ. Chem. Eng.* 2014. V. 2, №. 3. P. 1514–1526.
- Pillararene for fluorescence detection of n-alkane vapours / X. Feng [et al.] // *Mater. Chem. Front.* 2021. V. 5. P. 7910.
- A new strategy for selective fluorescence detection of benzaldehyde and nitrobenzene / Z. Cheng [et al.] // *Microchemical journal*. 2022. V. 172. Article 106896.
- A luminescent metal–organic framework demonstrating ideal detection ability for nitroaromatic explosives / D. Tian [et al.] // *J. Mater. Chem. A*. 2014. V. 2. P. 1465.
- Qu Y.-J., Li J. A water-stable La-based coordination polymer for highly fluorescent detection of  $\text{Fe}^{3+}$  ion and nitrobenzene vapor // *Inorg. Chem. Commun.* 2017. V. 76. P. 77–80.
- Barata P.D., Prata J.V. Fluorescent Calix[4]arene-Carbazole-Containing Polymers as Sensors for Nitroaromatic Explosives // *Chemosensors*. 2020. V. 8. P. 128.
- A fluorescent polymer film with self-assembled three-dimensionally ordered nanopores: preparation, characterization and its application for explosives detection / X. Sun [et al.] // *J. Mater. Chem. A*. 2014. V. 2. P. 14613–14621.
- Nanoporous p-terphenyl-polystyrene films containing perylene; fabrication, characterization and remarkable fluorescence resonance energy transfer based blue emitting properties / N. K. Desai [et al.] // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2016. V. 27. P. 1118–1129.
- A novel picric acid film sensor via combination of the surface enrichment effect of chitosan films and the aggregation-induced emission effect of siloles / G. He [et al.] // *J. Mater. Chem.* 2009. V. 19. P. 7347–7353.
- Shaw P.E., Burn P.L. Real-time fluorescence quenching-based detection of nitro-containing explosive vapours: what are the key processes? // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. P. 29714–29730.
- Zhang A., Bai H., Li L. Breath Figure: A Nature-Inspired Preparation Method for Ordered Porous Films // *Chem. Rev.* 2015. V. 115, №. 18. P. 9801–9868.
- Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications / J. Xue [et al.] // *Chem. Rev.* 2019. V. 119. P. 5298–5415.
- Detection of nitroaromatic explosives by new D–π–A sensing fluorophores on the basis of the pyrimidine scaffold / E.V. Verbitskiy [et al.] // *Anal. Bioanal. Chem.* 2016. V. 408. P. 4093–4101.
- Venkataramana G., Sankararaman S. Synthesis, Absorption, and Fluorescence-Emission Properties of 1,3,6,8-Tetraethynylpyrene and Its Derivatives // *Eur. J. Org. Chem.* 2005. V. 2005, №. 19. P. 4162–4166.
- Shanmugaraju S., Joshi S.A., Mukherjee P.S. Fluorescence and visual sensing of nitroaromatic explosives using electron rich discrete fluorophores // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 9130–9138.
- Random Styrenic Copolymers with Pendant Pyrene Moieties: Synthesis and Applications in Organic Field-Effect Transistor Memory / F.-J. Chung [et al.] // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2016. V. 54, №. 7. P. 910–917.
- Lynch E.J., Wilke C.R. Vapor Pressure of Nitrobenzene at Low Temperatures // *J. Chem. Eng. Data*. 1960. V. 5, №. 3. P. 300.
- Grate J.W., Ewing R.G., Atkinson D.A. Vapor-generation methods for explosives-detection research // *Trends Anal. Chem.* 2012. V. 41. P. 1–14.
- Nelson G. *Gas mixtures: preparation and control*. Boca Raton: CRC Press LLC, 2018. 294 p.
- A Detection System with Low Sampling Distortion for Application in Optical Array Sensing in Gas Phase / R. Chuvashov [et al.] // 2020 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects. IEEE, 2020. P. 984–988.
- Diffusion of nitroaromatic vapours into fluorescent dendrimer films for explosives detection / M.A. Ali [et al.] // *Sens. Actuators B*. 2015. V. 210. P. 550–557.
- Fan S., Burn P.L., Shaw P.E. Sensitive and fast fluorescence-based indirect sensing of TATP // *RCS Adv.* 2019. V. 9. P. 7032.
- Size effect of polystyrene microplastics on sorption of phenanthrene and nitrobenzene / J. Wang [et al.] // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2019. V. 173. P. 331–338.
- Determination of Nitroaromatics Using a Double-Layer of Gelatin Nanofibers and a Pyrene-Doped Polystyrene Membrane / J. Wang [et al.] // *Analytical Letters*. 2018. V. 51, №. 18. P. 2878–2894.
- Insight into the interactions between pyrene and polystyrene for efficient quenching nitroaromatic explosives / H.-S. Jang [et al.] // *J. Mater. Chem. C*. 2017. V. 5, №. 47. P. 12466–12473.
- Yang J.-S., Swager T.M. Porous Shape Persistent Fluorescent Polymer Films: An Approach to TNT Sensory Materials // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. P. 5321–5322.
- Adsorptive and responsive hybrid sponge of melamine foam and metal organic frameworks for rapid collection/removal and detection of mycotoxins / Z. Li [et al.] // *Chem. Eng. J.* 2011. V. 410. Article 128268.

35. Han J., Miao L., Song Y. Preparation of co-Co 3 O 4 / carbon nanotube/carbon foam for glucose sensor // *J Mol Recognit*. 2020. V. 33, № 3. Article e2820.
36. High sensitivity self-recovery ethanol sensor based on poly porous graphene oxide/melamine composites / C. Zhang [et al.] // *Carbon*. 2018. V. 137. P. 467-474.
37. Cost-Effective Foam-Based Colorimetric Sensor for Roadside Testing of Alcohol in Undiluted Saliva / K. Kaenwu [et al.] // *Chemosensors*. 2021. V. 9. P. 334.
38. A novel biosensor based on ball-flower-like Cu-hemin MOF grown on elastic carbon foam for trichlorfon detection / Y. Song [et al.] // *RCS Adv*. 2018. V. 8. P. 27008-27015.
39. Diehl K.L., Anslyn E.V. Array sensing using optical methods for detection of chemical and biological hazards // *Chem. Soc. Rev*. 2013. V. 42. P. 8596–8611.
40. Li Z., Suslick K.S. The Optoelectronic Nose // *Acc. Chem. Res*. 2020. V. 54, №. 4. P. 950–960.
41. The portable detector of nitro-explosives in vapor phase with new sensing elements on a base of pyrimidine scaffold / A.A. Baranova [et al.] // *J. Phys. Conf. Ser*. 2017. V. 830. P. 012159.
42. Gillanders R.N., Samuel I.D.W., Turnbull G.A. A low-cost, portable optical explosive-vapour sensor // *Sens. Actuators B*. 2017. V. 245. P. 334–340.
43. Ultra trace detection of explosives in air: Development of a portable fluorescent detector / T. Caron [et al.] // *Talanta*. 2010. V. 81, №. 1-2. P. 543-548.
44. Unambiguous Discrimination and Detection of Controlled Chemical Vapors by a Film-Based Fluorescent Sensor Array / K. Liu [et al.] // *Adv. Mater. Tech*. 2019. V. 4, №. 7. Article 1800644.
45. Non-contact identification and differentiation of illicit drugs using fluorescent films / K. Liu [et al.] // *Nat. Commun*. 2018. V. 9. P. 1695.
46. Gotor R., Gaviña P., Costero A.M. Low-cost, portable open-source gas monitoring device based on chemosensory technology // *Meas. Sci. Technol*. 2015. V. 26, № 8. Article 085103.
47. Honeycomb-patterned films of polystyrene/poly(ethylene glycol): Preparation, surface aggregation and protein adsorption / W. LingShu [et al.] // *Sci. China, Ser. B: Chem*. 2009. V. 52. P. 969-974.
48. Receptor fluoride fine-tuning of fluorescent polymer probe for highly sensitive fluorescence response of methamphetamine vapor. / Y. Yu [et al.] // *Dyes Pigm*. 2020. V. 172. Article 107852.
49. Sauer M., Hofkens J., Enderlein J. *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging*. Weinheim: Wiley-VCH, 2011, 281 p.
50. Demchenko A.P. Photobleaching of organic fluorophores: quantitative characterization, mechanisms, protection // *Methods Appl. Fluoresc*. 2020. V. 8. Article 022001.
51. Reducing and Oxidizing System Minimizes Photobleaching and Blinking of Fluorescent Dyes / J. Vogelsang [et al.] // *Angew Chem. Int. Ed. Engl*. 2008. V. 47, №. 29. P. 5465-5469.
52. Photobleaching / Diaspro A. [et al.]. *Handbook of Biological Confocal Microscopy*. New York, Springer Science+Business Media LLC. 2006. P. 690-703.
3. Cortada C., Vidal L., Canals A. Determination of nitroaromatic explosives in water samples by direct ultrasound-assisted dispersive liquid–liquid microextraction followed by gas chromatography–mass spectrometry. *Talanta*, 2011. vol. 85, pp. 2546–2552. doi: 10.1016/j.talanta.2011.08.011
4. Chou A., Jaatinen E., Buividas R., Seniutinas G., Juodkazis S. SERS substrate for detection of explosives. *Nanoscale*, 2012, vol. 4, pp. 7419–7424. doi: 10.1039/C2NR32409A
5. Ponrathnam T., Cho J., Kurup P.U., Kumar K., Nagarajan R. Enhancing detection of nitroaromatic vapors by utilizing polymer coatings on quartz crystal microbalances having strong dipoles. *Sens. Actuators B*, 2015, vol. 216, pp. 443–452. doi: 10.1016/j.snb.2015.04.022
6. Verbitskiy E.V., Kvashnin Yu.A., Baranova A.A., Khokhlov K.O., Chuvashov R.D. Synthesis and characterization of linear 1,4-diazine-triphenylamine–based selective chemosensors for recognition of nitroaromatic compounds and aliphatic amines. *Dyes Pigm.*, 2020, vol. 178, Article 108344. doi: 10.1016/j.dyepig.2020.108344
7. Khan I.M., Shakya S. Exploring Colorimetric Real-Time Sensing Behavior of a Newly Designed CT Complex toward Nitrobenzene and Co<sup>2+</sup>: Spectrophotometric, DFT/TD-DFT, and Mechanistic Insights. *ACS Omega*, 2019, vol. 4, no. 6, pp. 9983–9995. doi: 10.1021/acsomega.9b01314.
8. Alizadeh T., Hamedsoltani L. Graphene/graphite/molecularly imprinted polymer nanocomposite as the highly selective gas sensor for nitrobenzene vapor recognition. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2014, vol. 2, no. 3, pp. 1514–1526. doi: 10.1016/j.jece.2014.07.007.
9. Feng X., Wu J., Liao P., Guo J., Li Z. Pillararene for fluorescence detection of n-alkane vapours. *Mater. Chem. Front.*, 2021, vol. 5, pp. 7910. DOI: 10.1039/d1qm01112.
10. Cheng Z., Mo W., Chen Y. Liu H., Li X. A new strategy for selective fluorescence detection of benzaldehyde and nitrobenzene. *Microchemical journal*, 2022, vol. 172, Article 106896. doi: 10.1016/j.microc.2021.106896.
11. Tian D., Li Y., Chen R.-Y., Chang Z., Wang G.-Y. A luminescent metal–organic framework demonstrating ideal detection ability for nitroaromatic explosives. *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, pp. 1465. doi: 10.1039/c3ta13983b.
12. Qu Y.-J., Li J. A water-stable La-based coordination polymer for highly fluorescent detection of Fe<sup>3+</sup> ion and nitrobenzene vapor. *Inorg. Chem. Commun.*, 2017, vol. 76, pp. 77–80. doi: 10.1016/j.inoche.2017.01.01.5
13. Barata P.D., Prata J.V. Fluorescent Calix[4]arene-Carbazole-Containing Polymers as Sensors for Nitroaromatic Explosives. *Chemosensors*, 2020, vol. 8, pp. 128. doi: 10.3390/chemosensors8040128.
14. Sun X., Brückner C., Nieh M.-P., Lei Y. A fluorescent polymer film with self-assembled three-dimensionally ordered nanopores: preparation, characterization and its application for explosives detection. *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, pp. 14613–14621. doi: 10.1039/C4TA02554G.
15. Desai N.K., Mahajan P.G., Kumbhar A.S., Kolekar G.B., Patil S.R.. Nanoporous p-terphenyl-polystyrene films containing perylene: fabrication, characterization and remarkable fluorescence resonance energy transfer based blue emitting properties. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2016, vol. 27, pp. 1118–1129. doi: 10.1007/s10854-015-3860-z.
16. He G., Peng H., Liu T., Yang M., Zhang Y. A novel picric acid film sensor via combination of the surface enrichment effect of chitosan films and the aggregation-induced emission effect of siloles. *J. Mater. Chem.*, 2009, vol. 19, pp. 7347–7353. doi: 10.1039/B906946A.
17. Shaw P.E., Burn P.L. Real-time fluorescence quenching-based detection of nitro-containing explosive vapours: what

- are the key processes? *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, vol. 19, pp. 29714–29730. doi: 10.1039/C7CP04602B.
18. Zhang A., Bai H., Li L. Breath Figure: A Nature-Inspired Preparation Method for Ordered Porous Films. *Chem. Rev.*, 2015, vol. 115, no. 18, pp. 9801–9868. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00069.
  19. Xue J., Tong W., Dai Y., Xia Y. Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications. *Chem. Rev.*, 2019, vol. 119, pp. 5298–5415. doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00593.
  20. Verbitskiy E.V., Baranova A.A., Lugovik K.I., Shafikov M.Z., Khokhlov K.O. Detection of nitroaromatic explosives by new D– $\pi$ –A sensing fluorophores on the basis of the pyrimidine scaffold. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2016, vol. 408, no. 15, pp. 4093–4101. doi: 10.1007/s00216-016-9501-4.
  21. Venkataramana G., Sankararaman S. Synthesis, Absorption, and Fluorescence-Emission Properties of 1,3,6,8-Tetraethynylpyrene and Its Derivatives. *Eur. J. Org. Chem.*, 2005, vol. 19, pp. 4162–4166. doi: 10.1002/ejoc.200500222.
  22. Shanmugaraju S., Joshi S. A., Mukherjee P. S. Fluorescence and visual sensing of nitroaromatic explosives using electron rich discrete fluorophores. *J. Mater. Chem.*, 2011, vol. 21, pp. 9130–9138. doi: 10.1039/C1JM10406C.
  23. Chung F.-J., Liu H.-Y., Jiang B.-I., He G.-Y. Random Styrenic Copolymers with Pendant Pyrene Moieties: Synthesis and Applications in Organic Field-Effect Transistor Memory. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2016, vol. 54, no. 7, pp. 910–917. doi: 10.1002/pola.27995.
  24. Lynch E.J., Wilke C.R. Vapor Pressure of Nitrobenzene at Low Temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, 1960, vol. 5, no. 3, p. 300. doi: 10.1021/je60007a018.
  25. Grate J.W., Ewing R.G., Atkinson D.A. Vapor-generation methods for explosives-detection research. *Trends Anal. Chem.*, 2012, vol. 41, pp. 1–14. doi: 10.1016/j.trac.2012.08.007.
  26. Nelson G. *Gas mixtures: preparation and control*. Boca Raton: CRC Press LLC, 2018, 294 p.
  27. Chuvashov R.D., Baranova A.A., Khokhlov K.O., Verbitskiy E.V. A Detection System with Low Sampling Distortion for Application in Optical Array Sensing in Gas Phase. *2020 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects, IEEE*, 2020, pp. 984–988. doi: 10.1109/EFRE47760.2020.9242148.
  28. Ali M.A., Chen S.S.Y., Cavaye H., Smith A.R.G., Burn P.L. Diffusion of nitroaromatic vapours into fluorescent dendrimer films for explosives detection. *Sens. Actuators B*, 2015, vol. 210, pp. 550–557. doi: 10.1016/j.snb.2014.12.084.
  29. Fan S., Burn P.L., Shaw P.E. Sensitive and fast fluorescence-based indirect sensing of TATP. *RCS Adv.*, 2019, vol. 9, p. 7032. doi: 10.1039/c9ra00693a.
  30. Wang J., Liu X. Size effect of polystyrene microplastics on sorption of phenanthrene and nitrobenzene. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2019, vol. 173, pp. 331–338. doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.02.037.
  31. Wang J., Yu R., Tao F. Determination of Nitroaromatics Using a Double-Layer of Gelatin Nanofibers and a Pyrene-Doped Polystyrene Membrane. *Analytical Letters*, 2018, vol. 51, no. 18, pp. 2878–2894. doi: 10.1080/00032719.2018.1455104.
  32. Jang H.-S., Cho H.-S., Uhrig D., Nieh M.-P. Insight into the interactions between pyrene and polystyrene for efficient quenching nitroaromatic explosives. *J. Mater. Chem. C*, 2017, vol. 5, no. 47, pp. 12466–12473. doi: 10.1039/C7TC04288D.
  33. Yang J.-S., Swager T.M. Porous Shape Persistent Fluorescent Polymer Films: An Approach to TNT Sensory Materials. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, vol. 120, pp. 5321–5322. doi: 10.1021/ja9742996.
  34. Li Z., Xu X., Quan H., Zhang J., Zhang Q. Adsorptive and responsive hybrid sponge of melamine foam and metal organic frameworks for rapid collection/removal and detection of mycotoxins. *Chem. Eng. J.*, 2011, vol. 410, Article 128268. doi: 10.1016/j.cej.2020.128268.
  35. Han J., Miao L., Song Y. Preparation of co-Co 3 O 4 / carbon nanotube/carbon foam for glucose sensor. *J. Mol. Recognit.*, 2020, vol. 33, no. 3, Article e2820. DOI: 10.1002/jmr.2820.
  36. Zhang C., Hou Z.-L., Zhang B.-X., Fang H.-M., Bi S. High sensitivity self-recovery ethanol sensor based on porous graphene oxide/melamine composites. *Carbon*, 2018, vol. 137, pp. 467–474. doi: 10.1016/j.carbon.2018.05.055.
  37. Kaewnu K., Promsuwan K., Phonchai A., Thiangchanya A., Somapa D. Cost-Effective Foam-Based Colorimetric Sensor for Roadside Testing of Alcohol in Undiluted Saliva. *Chemosensors*, 2021, vol. 9, p. 334. doi: 10.3390/chemosensors9120334.
  38. Song Y., Shan B., Feng B., Xu P., Zeng Q. A novel biosensor based on ball-flower-like Cu-hemin MOF grown on elastic carbon foam for trichlorfon detection. *RCS Adv.*, 2018, vol. 8, pp. 27008–27015. doi: 10.1039/c8ra04596h.
  39. Diehl K.L., Anslyn E.V. Array sensing using optical methods for detection of chemical and biological hazards. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, vol. 42, pp. 8596–8611. doi: 10.1039/C3CS60136F.
  40. Li Z., Suslick K.S. The Optoelectronic Nose. *Acc. Chem. Res.*, 2020, vol. 54, no. 4, pp. 950–960. doi: 10.1021/acs.accounts.0c00671.
  41. Baranova A.A., Khokhlov K.O., Chuvashov R.D., Verbitskiy E.V., Cherpakova E.M., Rusinov G.L., Charushin V.N. The portable detector of nitro-explosives in vapor phase with new sensing elements on a base of pyrimidine scaffold. *J. Phys. Conf. Ser.*, 2017, vol. 830, pp. 012159. doi: 10.1088/1742-6596/830/1/012159.
  42. Gillanders R.N., Samuel I.D.W., Turnbull G.A. A low-cost, portable optical explosive-vapour sensor. *Sens. Actuators B*, 2017, vol. 245, pp. 334–340. doi: 10.1016/j.snb.2017.01.178.
  43. Caron T., Guillemot M., Montméat P., Veignal F., Perraut F. Ultra trace detection of explosives in air: Development of a portable fluorescent detector. *Talanta*, 2010, vol. 81, no. 1–2, pp. 543–548. doi: 10.1016/j.talanta.2009.12.040.
  44. Liu K., Wang Z., Shang C., Li X., Peng H. Unambiguous Discrimination and Detection of Controlled Chemical Vapors by a Film-Based Fluorescent Sensor Array. *Adv. Mater. Tech.*, 2019, vol. 4, no. 7, Article 1800644. doi: 10.1002/admt.201800644.
  45. Liu K., Shang C., Wang Z., Qi Y., Miao R. Non-contact identification and differentiation of illicit drugs using fluorescent films. *Nat. Commun.*, 2018, vol. 9, pp. 1695. doi: 10.1038/s41467-018-04119-6.
  46. Gotor R., Gaviña P., Costero A.M. Low-cost, portable open-source gas monitoring device based on chemosensory technology. *Meas. Sci. Technol.*, 2015, vol. 26, no. 8, Article 085103. doi: 10.1088/0957-0233/26/8/085103.
  47. Wan L.S., Ke B., Li X.K., Meng X.L., Zhang L.Y. Honeycomb-patterned films of polystyrene/poly(ethylene glycol): Preparation, surface aggregation and protein adsorption. *Sci. China, Ser. B: Chem.*, 2009, vol. 52, pp. 969–974. doi: 10.1007/s11426-009-0007-1.
  48. Yu Y., Xu W., Fu Y., Cao H., He Q. Receptor fluoride fine-tuning of fluorescent polymer probe for highly sensitive fluorescence response of methamphetamine vapor. *Dyes Pigm.*, 2020, vol. 172, Article 107852. doi: 10.1016/j.dyepig.2019.107852.
  49. Sauer M., Hofkens J., Enderlein J. *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging*. Weinheim: Wiley-VCH, 2011, 281 p.
  50. Demchenko A.P. Photobleaching of organic fluorophores: quantitative characterization, mechanisms, protection. *Methods Appl. Fluoresc.*, 2020, vol. 8, Article 022001. doi: 10.1088/2050-6120/ab7365.
  51. Vogelsang J., Kasper R., Steinhauer C., Person B., Heilemann M. Reducing and Oxidizing System Minimizes Photobleaching and Blinking of Fluorescent Dyes. *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, 2008, vol. 47, no. 29, pp. 5465–5469. doi: 10.1002/anie.200801518.
  52. Diaspro A., Chirico G., Usai C., Ramoino P., Dobrucki J. Photobleaching. *Handbook of Biological Confocal Microscopy*. New York, Springer Science+Business Media LLC, 2006, pp. 690–703. doi: 10.1007/978-0-387-45524-2.