

硝基芳烃类隐藏炸药检测用荧光薄膜的制备及性能

李慧慧, 吕凤婷, 张淑娟, 何刚, 房喻*

应用表面与胶体化学教育部重点实验室, 陕西师范大学化学与材料科学学院, 西安 710062

* 联系人, E-mail: yfang@snnu.edu.cn

2007-07-17 收稿, 2007-09-25 接受

国家自然科学基金(批准号: 20674048)、教育部重大项目(批准号: 306015)和国家高技术研究发展计划(批准号: 2007AA032349)资助项目

摘要 通过自组装方法将荧光小分子芘经由包含三乙基四胺结构的连接臂以单分子层形式化学结合于玻璃表面, 制备了一种对硝基芳烃类炸药微量蒸气特异响应的荧光薄膜材料. 实验表明, 该荧光薄膜对硝基芳烃响应的灵敏度与连接臂的长度、硝基芳烃的饱和蒸气压大小以及分子体积有关. 硝基芳烃蒸气压越高、体积越小, 薄膜响应速度越快. 相对于较短的柔性连接臂, 以柔性长链为连接臂的薄膜对硝基芳烃的响应速度较慢, 但对硝基芳烃的体积选择性高. 所报道的荧光薄膜对常见炸药的标示物三硝基甲苯(TNT)和 2,4-二硝基甲苯(DNT)在空气中的最低检出限分别达到 7.14×10^{-12} 和 $5.49 \times 10^{-11} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$. 此外, 该膜对硝基芳烃的响应还具有良好的可逆性, 苯、甲苯、乙醇和香水等对测定干扰不明显.

关键词

硝基芳烃

芘

荧光传感器

硝基苯

单层化学

硝基芳烃是常见爆炸物和典型的有机污染物, 具有突出的生态破坏性和生物毒性, 也是潜在的致癌物质^[1~3]. 因此, 研究微量硝基芳烃的快速检测新方法, 对于及时发现隐藏爆炸物、预防恐怖犯罪、保障公共安全、跟踪环境质量都具有十分重要的意义. 微量硝基芳烃的检测可以通过电学方法^[4,5]、色谱法^[6,7]、红外法^[8]、质谱法^[9]、生物法^[10]以及光学方法^[11~15]等进行. 其中又以光学方法, 特别是荧光方法最受人们关注, 这是由于与其他方法相比较, 荧光法具有灵敏度高、选择性好、可采集信号丰富等特点; 当将荧光检测系统以化学方法结合于固体基质表面时, 荧光方法就不仅可以用于气相微量硝基芳烃类炸药的检测, 而且还可以用于溶液中硝基芳烃类化合物的检测. 基于这些考虑, 本实验室提出以富电子的荧光活性多环芳烃为传感元素, 将其经由柔性长臂以自组装单层膜(self-assembled monolayer, SAM)方式共价结合于玻璃基质表面得到多环芳烃功能化荧光薄膜材料, 利用缺电子的硝基芳烃对该类薄膜荧光的猝灭作用实现对气相微量硝基芳烃类炸药的选择性检测^[15], 为隐藏炸药的超灵敏检测奠定基础.

本实验室已有的工作表明, 此类薄膜对气相硝基芳烃的检测性能强烈依赖于连接传感元素分子与基质的连接臂的长度与结构. 为此, 在系统考察了含有有机二胺结构单元特征的荧光薄膜传感性能的基础上^[15,16], 本文提出将三乙基四胺引入连接臂, 设计制备一种新型荧光薄膜材料. 与已有的工作相比较, 三乙基四胺的引入, 不仅可以延长连接臂的长度, 而且可以增加连接臂内所包含亚氨基的数目. 不难设想, 连接臂长度和结构的改变, 必然影响这类薄膜材料的荧光性能和传感特性. 本文报道薄膜制备、荧光性能以及对硝基芳烃类爆炸物的气相检测研究成果.

1 实验

(i) 仪器及试剂. 芘(pyrene, 98%)为 Acros 公司产品, 用前经乙醇重结晶纯化. 3-缩水甘油丙醚基三甲氧基硅烷(3-glycidoxypolytrimethoxysilane, GPTS, 98%)为 Acros 公司产品, 未经纯化直接使用. 三乙基四胺(triethylenetetramine, TETA)经钠片除水再减压蒸馏纯化. N,N-二甲基甲酰胺(DMF)用前经与苯共沸蒸馏再减压蒸馏纯化. 二氯甲烷、三氯甲烷和甲苯用前均经浓硫酸洗涤, 再经蒸馏纯化. 乙醚用前经

硫酸亚铁水溶液洗涤以除去过氧化物, 再经蒸馏而得。氯化亚砷未经纯化直接使用。实验所用其他试剂至少为分析纯。实验用水均经离子交换并二次蒸馏纯化。以 Edinburgh FLS 920 时间相关单光子计数荧光仪进行荧光光谱和荧光寿命的测定, 薄膜样品的荧光测定按前表面反射法进行。利用 Perkin-Elmer 2400 元素分析仪进行 C, H, N 分析。用 Bio-Rad FTIR 红外光谱仪进行红外光谱测定, 粉末样品以 KBr 压片法制样。X 射线光电子能谱(XPS)测定在 Perkin Elmer PHI 5400 ESCA system 上进行。 ^1H NMR 测定使用 Bruker AM300 核磁共振仪。接触角测定在 SCA20 视频光学接触角测量仪上进行。

(ii) 芘磺酰基三乙四胺(PSTETA)的合成。芘磺酰氯(pyrenesulfonyl chloride, PSC)的合成、纯化和表征见文献[17,18]。PSTETA 制备方法: 称取 PSC 0.05 g(0.17×10^{-4} mol)溶解于 20 mL CHCl_3 中, 在通 N_2 , 0°C 搅拌条件下, 将 PSC 逐滴缓慢加入到溶有 0.26 mL(0.17×10^{-3} mol)TETA 的 20 mL CHCl_3 溶液中(滴加持续 6 h)。滴加完成后, 再继续反应 1 h, 得淡黄色清亮溶液。在分液漏斗中将反应液依次用 50 mL 水和 40 mL 5% NaCl 水溶液洗涤两次, 再将此溶液通过无水 MgSO_4 过滤, 即得到 PSTETA 的 CHCl_3 溶液。

由于胺类化合物易于吸潮, 与空气中二氧化碳反应, 导致组成不确定, 因此, 将其转化成盐后再进行表征。在 PSTETA 的 CHCl_3 溶液中加入 0.1 mol/L HCl 的乙醚溶液, 生成淡黄色沉淀, 减压过滤, 室温真空干燥。元素分析, 理论值(%): C: 50.82, H: 5.58, N: 10.78, 实验值(%): C: 50.12, H: 6.04, N: 9.90。IR 吸

收特征(cm^{-1}), 稠环芳烃: 846(s), 758(m), 710(m); 磺胺基: 1379(s), 1313(s); 质子化伯氨基: 3412(m), 1587(m); 碳氮键: 1143(s)。 ^1H NMR(DMSO-d)结果: δ 9.0(1H), 8.2~8.6(8H), 3.0(6H), 1.7(6H)。

(iii) 玻片的活化及硅烷化。将加工成一定尺寸的玻片分别用乙醇和水洗净, 吹干, 置于 H_2O_2 (30%) 和浓 H_2SO_4 (98%) 的混合液 ($V(\text{H}_2\text{O}_2):V(\text{H}_2\text{SO}_4)=7:3$) 中, 在微沸下加热 1 h, 取出, 用大量水冲洗干净, 吹干备用(注意: H_2O_2 和 H_2SO_4 混合溶液氧化性、腐蚀性极强, 使用时需要特别小心)。将活化后的玻片置于含有痕量水^[19]的 GPTS 甲苯溶液(水: 0.12%, V/V ; GPTS: 0.6%, V/V)中, 于 50°C 下反应 12 h, 使玻片表面的羟基与 GPTS 的甲氧基发生缩合反应, 取出, 分别用甲苯、三氯甲烷冲洗干净, 放置待用。

(iv) 芘在玻片表面的化学键合。将 GPTS 修饰过的玻片转移至 PSTETA 的 CHCl_3 溶液中, 加热回流 8 h, 取出后用三氯甲烷冲洗干净, 再依次用三氯甲烷、丙酮、水冲洗干净, 浸于双蒸水中备用, 制备过程见图 1。

以类似方法制备连接臂中包含丁二胺结构的荧光薄膜, 具体参见文献[20]。

2 结果与讨论

2.1 玻璃基片的功能化

自 1980 年 Sagiv 等^[21]在玻璃表面用长链烷基三氯硅烷组装成高度有序、紧密排列的单分子膜后, 利用有机硅衍生物修饰羟基表面已经成为玻璃表面功能化的最有效方法之一。本工作利用类似的方法, 用

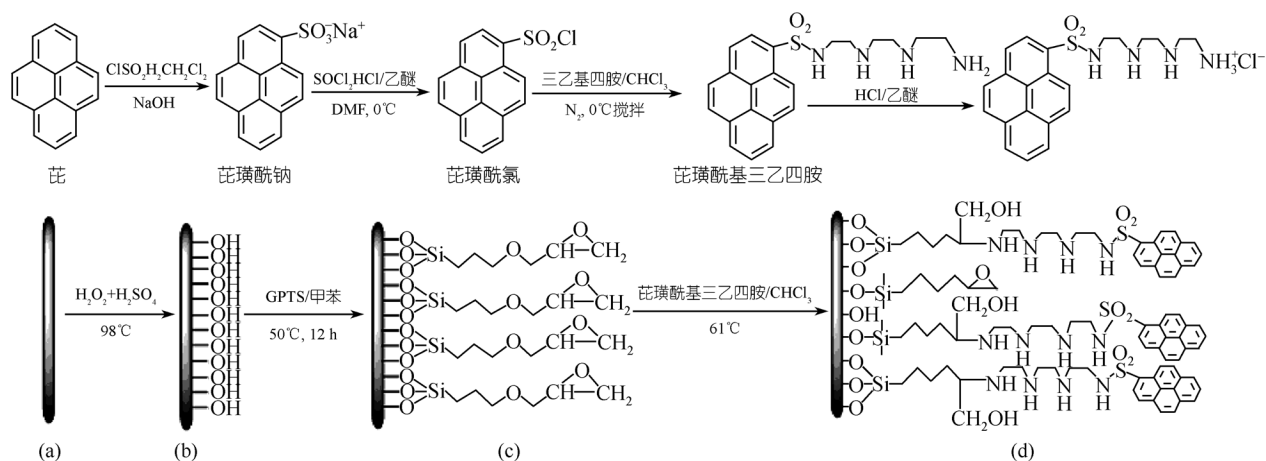


图 1 芘衍生物的合成及其在玻片表面的固定化

GPTS 同活化后的玻璃基片反应, 将环氧基引入玻璃基片表面, 以期环氧基能同 PSTETA 的氨基反应. 图 2 给出了经不同表面处理的玻璃基片表面于 22°C 时对水的接触角, (a) 为未经任何处理的干净玻璃基片; (b) 为末端带有羟基的活化后的玻璃基片; (c) 为末端带有环氧基的玻璃基片; (d) 为末端为苧的玻璃基片. 可以看出, 表面活化使接触角减小, 对水的润湿性增强. 相反, 硅烷化处理则使接触角增大, 对水的润湿性降低. 苧的引入进一步降低了表面对水的润湿性. 这一结果与预期的情况完全一致. 玻片表面活化产生大量硅羟基使其亲水性增强. 硅烷化处理将羟基表面转化为带烷基短链的环氧基表面, 因此对水的相容性降低, 接触角变大. 强疏水性苧的引入进一步增加了表面的疏水性, 使得接触角进一步增大.

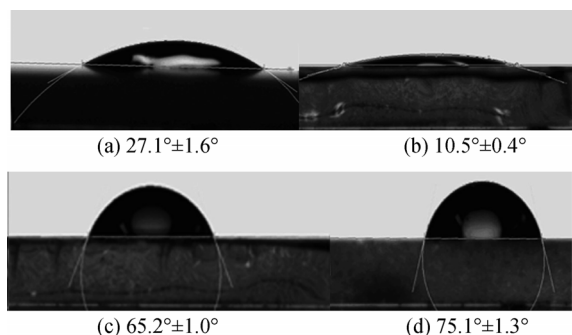


图 2 经不同表面处理的玻璃基片对水的接触角(θ)

此外, 苧在玻片表面的成功键合也得到了 XPS 的证实. 图 3 为经过不同表面处理的玻璃基片的 XPS 图谱. 可以看出, 硅烷化后的玻片在结合能为 286.9 eV 处的 C 1s 峰明显增强, 共价结合苧分子后出现了 N 1s (结合能为 400.9 eV) 峰. 由于 S 2p 峰与 Si 的伴峰交杂在一起不易分辨, 且 S 的含量较少, 所以 S 2p 峰不明显. 这些结果明确无误地说明苧已经有效键合到基片表面.

不难理解, 表面固定化使得荧光物种分子的平动、转动等运动受到限制^[22], 并因此而表现出与自由荧光物种不同的光物理行为. 图 4 给出了该薄膜在气相的荧光激发和发射光谱, 在荧光发射光谱上苧表现为两个锐峰, 可以将其归因于苧单体的发射峰. 进一步观察可发现, 发射光谱不随激发波长的改变而改变, 且激发光谱和发射光谱呈镜像关系. 根据 Kasha 规则和镜像规则^[23], 可确定苧在基片表面的分布比较均一. 为确证薄膜表面是否有吸附态苧存在, 以

350 nm 为激发波长, 在 380 nm 处测定浸放过该薄膜材料(20 h 以上)的高纯水的荧光. 结果表明, 这时溶剂的荧光还不足相同条件下薄膜荧光强度的 5%, 因此, 可以认为薄膜荧光几乎全部来自于化学结合态苧. 实验还表明, 将膜在密闭干燥的容器中存放 4 个月, 薄膜荧光光谱特征和强度也几乎不发生变化.

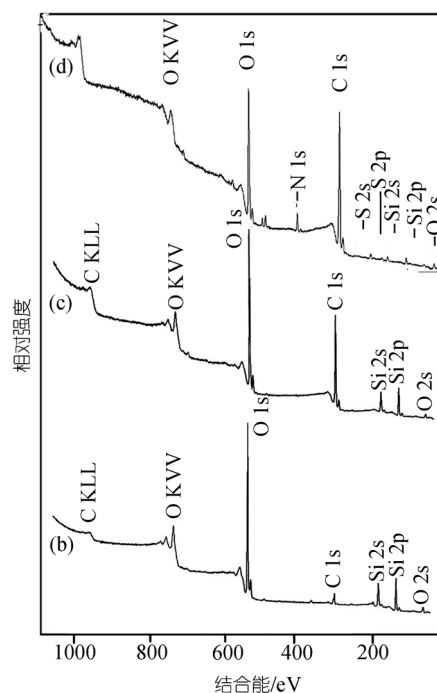


图 3 经不同表面处理的玻片的 XPS 图谱

(b), (c), (d) 所代表基片同图 2

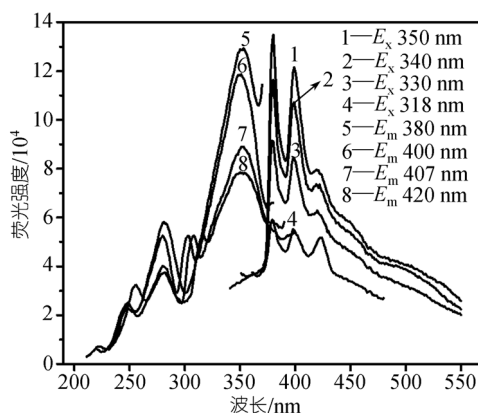


图 4 干态下传感薄膜的激发和发射光谱

2.2 苧的固定化密度

参照文献^[16]的方法, 测定薄膜荧光激发光谱, 计算苧的表面固定化密度, 结果为每 100 Å² 平均固定 1.90 个苧分子, 约为理论值^[16]的 32%.

2.3 对硝基芳烃蒸气的传感性能

实验以两种方法测定薄膜对硝基芳烃类化合物蒸气的传感性能。方法 1: 首先将薄膜在硝基芳烃的饱和蒸气中放置一段时间, 然后取出迅速测其荧光光谱, 得到对应该时间的荧光强度。重复此过程, 得到不同放置时间所对应的薄膜荧光强度值; 方法 2: 将少量硝基芳烃类化合物转入预先放置有传感薄膜的比色皿中, 且保证硝基芳烃不与薄膜直接接触, 然后用封口膜将比色皿密封, 形成一个封闭腔室, 以使硝基芳烃蒸气不外泄。随后定时测定薄膜在硝基芳烃气氛中的荧光光谱。

图 5 给出了以方法 1 测定的薄膜在 5 种不同硝基芳烃饱和蒸气中荧光猝灭效率的对比结果。可以看出, 随薄膜在硝基芳烃饱和蒸气中暴露时间的延长, 薄膜荧光强度逐渐衰减。其原因可能是由于缺电子的硝基芳烃分子接受了富电子芘分子的激发态电子, 从而使芘分子难以按正常发光失能途径回到基态, 导致荧光猝灭。依此可以预期, 硝基芳烃的缺电子程度越高, 对芘的猝灭效率也将越大, 即猝灭效率将按 $PA > TNT > DNT > NT > NB$ 次序降低, 然而图 5 所示的结果恰好相反。实际上, 硝基芳烃类化合物的蒸气对薄膜荧光的猝灭效率不仅与其缺电子程度有关, 还与其在给定温度下的饱和蒸气压大小相关。本实验室已有研究表明^[15], 气态硝基芳烃对此类薄膜荧光的猝灭效率主要取决于其蒸气分压, 亦即其在实验温度下的饱和蒸气压, 且猝灭效率与饱和蒸气压成正比。25℃时, NB, NT, DNT, TNT, PA 的饱和蒸气压分别是 2.70×10^{-1} , 1.64×10^{-1} , 1.74×10^{-4} , 8.02×10^{-6} 和 5.8×10^{-9} mmHg^[24,25] ($1 \text{ mmHg} = 1.33 \times 10^2 \text{ Pa}$), 再次表明此类荧光薄膜对硝基芳烃的气相检测灵敏度主

要取决于硝基芳烃的饱和蒸气压。

实验表明, 气相硝基芳烃类化合物对此类传感薄膜荧光的猝灭效率还与分子体积有关, 这是由于经由柔性长臂固定在基质表面的传感元素分子不可能以简单暴露的方式存在于薄膜表面, 而大多会被扭曲缠绕的连接臂所包埋, 从而使得体积小的猝灭剂分子更易于靠近传感元素分子, 较快地发生猝灭作用。据此, 可以推测上述猝灭效率的顺序不仅仅是猝灭剂饱和蒸气压大小的结果, 也是猝灭剂分子体积大小作用的结果。为了验证这一说法, 实验中以含丁二胺结构的短连接臂替代含三乙基四胺结构的长连接臂, 得到一种结构十分类似的传感薄膜材料 (PSDAB)。图 6 给出了以方法 2 对两种薄膜的气相硝基芳烃传感性能进行测定的实验结果。可以看出, 对新膜来讲硝基芳烃类化合物的猝灭效率并不完全遵循上述饱和蒸气压顺序, 也不完全遵循猝灭剂分子体积顺序 (PA, TNT, DNT, NT, NB 的分子体积分别是: $148.0, 153.3, 125.7, 97.6$ 和 $86.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$), 表明新膜对猝灭剂分子的体积选择性比较差。由此看来, 此类传感薄膜对硝基芳烃类化合物蒸气的传感性能取决于很多因素, 但猝灭剂的挥发速率或者饱和蒸气压和猝灭剂分子体积大小是影响猝灭效率和速率的最主要因素。由此看来, 薄膜对硝基苯的传感性能最好就不难理解了, 因为在所检测的硝基芳烃类化合物中, 硝基苯的蒸气压最大, 分子体积最小。

依据最低检出限的定义, 可以根据图 6 所示结果、TNT 和 2,4-DNT 的饱和蒸气压, 以及反映仪器性能的标准偏差 S_b 值计算得到本实验所制备薄膜对这两种常见炸药标示物的最低检出限, 结果分别为: 7.14×10^{-12} 和 $5.49 \times 10^{-11} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

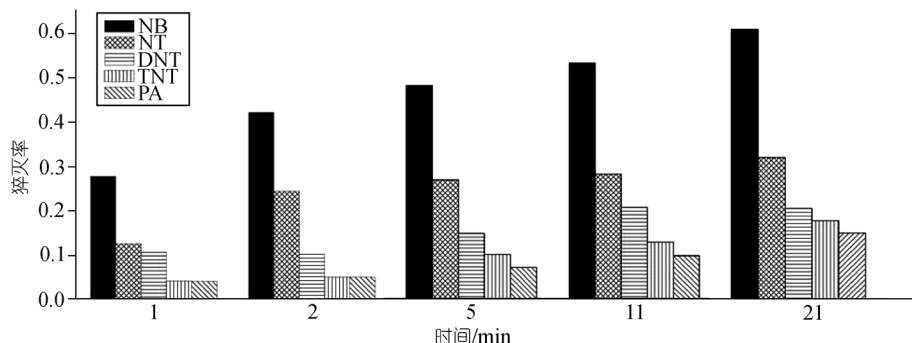


图 5 用第一种实验方法测得的不同硝基芳烃类化合物对薄膜荧光的猝灭对比图

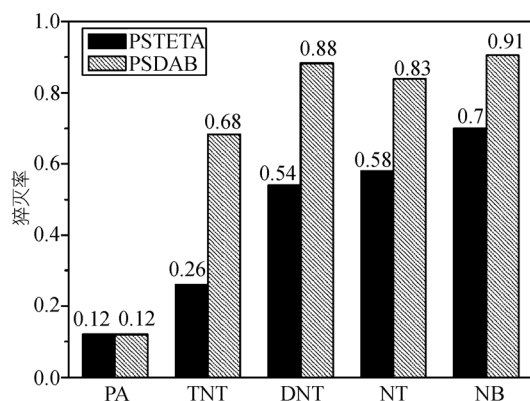


图6 不同硝基芳烃类化合物对两种薄膜的荧光猝灭对比图
PA, TNT, DNT, NT, NB 分别代表苦味酸、三硝基甲苯、2,4-间二硝基甲苯、对硝基甲苯、硝基苯; PSTETA, PSDAB 分别代表苝磺酰基三乙四胺和苝磺酰基丁二胺

2.4 猝灭机理

通过测定在猝灭剂气氛中, 薄膜荧光寿命随时间的变化, 可以确定荧光猝灭机理, 揭示猝灭过程的本质. 以NB为例, 图7给出薄膜在其饱和蒸气中, τ_0/τ 随时间的变化. 其中 τ_0 为无NB时, 薄膜的荧光寿命, τ 为薄膜在NB蒸气中的荧光寿命. 可以看出, 与薄膜的荧光强度相比较, 其荧光寿命几乎不因猝灭剂的存在而显著变化, 表明NB对薄膜荧光的猝灭基本属于静态猝灭. 以其他硝基芳烃进行类似的研究得到同样的结果. 静态猝灭意味着富电子的苝与缺电子的硝基芳烃结合形成了不发光的复合物(参见图8). 进一步观察图7, 还可以看出, I_0/I 值随时间向下弯曲, 说明苝在薄膜上的存在形态复杂^[23], 不同存在方式的苝分子接近难易不同, 可以设想, 基质表面结合的苝分子有的可能被连接臂所包裹, 有的可能相对比较暴露. 此外, 在一定时间范围内, 薄膜表面集聚NB的浓度与其在NB饱和蒸气中的置放时间成正比, 这样, 就可以依据双状态荧光物种(即一种可以直接被猝灭剂猝灭, 另一种由于空间障碍难以与猝灭剂分子接触)的静态猝灭方程^[23]处理图7所示的实验数据, 结果示于图9, 由该图计算得到包裹态苝分子约占总固定化苝分子的47%.

2.5 猝灭可逆性

以NB为模型化合物, 采用方法1, 研究薄膜对硝基芳烃蒸气传感的可逆性. 室温下, 将膜在NB饱和蒸气中放置一定时间, 取出立即测定荧光猝灭效率. 然后再以无水乙醇浸泡3 h, 取出后用二次水反复冲洗,

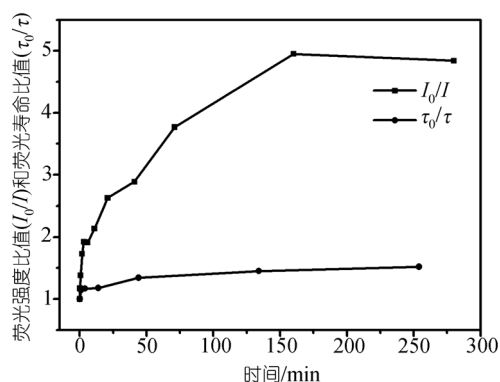


图7 NB饱和蒸气中 I_0/I 和 τ_0/τ 随时间的变化

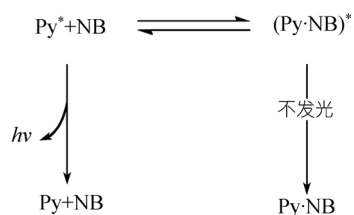


图8 NB参与的荧光猝灭过程示意图

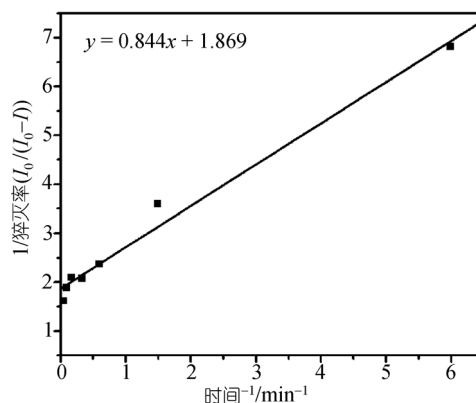


图9 双状态荧光物种的 Stern-Volmer 方程 $I_0/\Delta I \sim 1/t$ 函数图

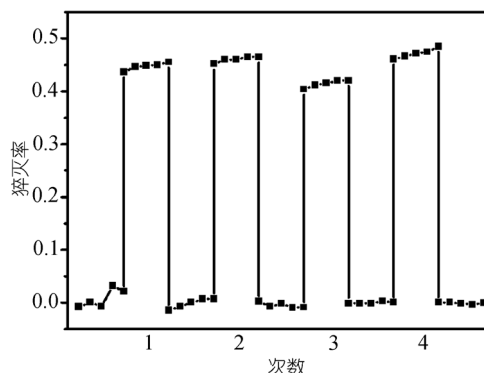


图10 功能薄膜对NB猝灭的可逆性

吹干后测定荧光光谱。重复上述过程 4 次, 结果示于图 10, 可见薄膜对 NB 具有良好的响应可逆性。

2.6 干扰性

当薄膜暴露于常规有机溶剂和日用化学品, 如苯、甲苯、乙醇和香水等蒸气环境中时, 薄膜荧光随时间并无显著变化, 表明此薄膜对 NB 的检测基本不受常见干扰物的影响。

3 结论

将芘经由包含三乙基四胺结构的柔性长臂化学结合于玻璃基片表面, 制备了一种对硝基芳烃类化合物蒸气具有特异响应的荧光传感薄膜材料。研究

表明, 因芘与气态硝基芳烃分子间形成不发光复合物, 使得芘的荧光被猝灭。与理论设计的基质表面芘以单分子层形式存在不同, 固定化芘的存在方式多种多样, 但基本可以分为处于连接臂包裹态的芘分子和处于相对暴露在薄膜表面的芘分子两大类。薄膜对硝基芳烃类化合物蒸气的传感性能主要受猝灭剂的饱和蒸气压和猝灭剂分子体积大小所影响。在实验所涉及的几种硝基芳烃类化合物中, 薄膜对 NB 的响应最快, 这种响应也基本不受苯、甲苯、乙醇和香水等常见干扰物的影响, 可望在硝基芳烃的气相检测中获得应用。

参考文献

- Walker J E, Kaplan D L. Biological degradation of explosives and chemical agents. *Biodegradation*, 1992, 3(3): 369—385 [\[DOI\]](#)
- Koss G, Lommel A, Ollroge I, et al. Enhanced humification of TNT bioremediation of contaminated soil and water in practice. *Bundesgesundheitsblatt*, 1989, 32(12): 527—536
- 张蕾, 徐镜波. 硝基芳烃对虹鳉鱼(*Poecilia reticulata*)的毒性. *生态环境*, 2004, 1: 31—33
- Zhang H X, Chen Q, Wen R, et al. Effect of polycyclic aromatic hydrocarbon on detection sensitivity of ultratrace nitroaromatic compounds. *Anal Chem*, 2007, 79(5): 2179—2183 [\[DOI\]](#)
- Sabahudin H, Ehsan M, Liu Y L, et al. Metallic nanoparticle carbon nanotube-composites for electrochemical determination of explosive nitroaromatic compounds. *Anal Chem*, 2006, 78(15): 5504—5512 [\[DOI\]](#)
- 陈明, 阴永光, 邵超, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用快速测定环境水样中的硝基苯、苯和苯胺. *科学通报*, 2006, 51(11): 1359—1362
- Steven J W, William R E, Eskil S, et al. Chromatographic detection of nitroaromatic and nitramine compounds by electrochemical reduction combined with photoluminescence following electron transfer. *Anal Chem*, 2000, 72(20): 4928—4933 [\[DOI\]](#)
- Danese C S, Davide C T. Screening method for nitroaromatic compounds in water based on solid-phase microextraction and infrared spectroscopy. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(17): 3507—3512 [\[DOI\]](#)
- Christopher M, Amos I, Bethany V P, et al. Detection of explosives and explosives-related compounds by single photon laser ionization time-of-flight mass spectrometry. *Anal Chem*, 2006, 78(11): 3807—3814 [\[DOI\]](#)
- Furton K G, Myers L J. The scientific foundation and efficacy of the use of canines as chemical detectors for explosives. *Talanta*, 2001, 54(3): 487—500 [\[DOI\]](#)
- Muhammet E K, Barbara A H, Yi L L, et al. Efficient quenching of photoluminescence from functionalized single-walled carbon nanotubes by nitroaromatic molecules. *J Phys Chem B*, 2006, 110(29): 14032—14034 [\[DOI\]](#)
- Rose A, Zhu Z, Madigan C F, et al. Sensitivity gains in chemosensing by lasing action in organic polymers. *Nature*, 2005, 434(7035): 876—879 [\[DOI\]](#)
- Yao L, Ryan C M, James M B, et al. Fluorescent polyacetylene thin film sensor for nitroaromatics. *Langmuir*, 2001, 17(24): 7452—7455 [\[DOI\]](#)
- John V G, Victoria L M. Fluorescence quenching as an indirect detection method for nitrated explosives. *Anal Chem*, 2001, 73(9): 2004—2011 [\[DOI\]](#)
- Zhang S J, Lü F T, Gao L N, et al. Fluorescent sensors for nitroaromatic compounds based on monolayer assembly of polycyclic aromatics. *Langmuir*, 2007, 23(3): 1584—1590 [\[DOI\]](#)
- Lü F T, Gao L N, Ding L P, et al. Spacer layer screening effect: A novel fluorescent film sensor for organic copper (II) salts. *Langmuir*, 2006, 22(2): 841—845 [\[DOI\]](#)
- Gao L N, Fang Y, Wen X P, et al. Monomolecular layers of pyrene as a sensor to dicarboxylic acids. *J Phys Chem B*, 2004, 108(32): 1207—1213 [\[DOI\]](#)
- Stephen A E, Charles L M. Water-soluble copolymers. 39. Synthesis and solution properties of associative acrylamido copolymers with pyrenesulfonamide fluorescence labels. *Macromolecules*, 1992, 25(7): 1881—1886 [\[DOI\]](#)
- 黄春辉, 李富友, 黄岩谊. 光电功能超薄膜. 北京: 北京大学出版社, 2001
- Lü F T, Fang Y, Gao L N, et al. Selectivity via insertion: Detection of dicarboxylic acids in water by a new film chemosensor with enhanced properties. *J Photochem Photobiol A*, 2005, 175(2): 207—213 [\[DOI\]](#)
- Sagiv J. Organized monolayers by adsorption. 1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces. *J Am Chem Soc*, 1980, 102(1): 92—98 [\[DOI\]](#)
- Karpovich D S, Blanchard G L. Dynamics of a tethered chromophore imbedded in a self-assembled monolayer. *Langmuir*, 1996, 12(23): 5522—5524 [\[DOI\]](#)
- Lawowicz J R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 2nd ed. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999
- Yang J S, Swager T M. Fluorescent porous polymer films as TNT chemosensors: Electronic and structural effects. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(46): 11864—11873 [\[DOI\]](#)
- Bruschini C. Commercial systems for the direct detection of explosives for explosive ordnance disposal tasks. *Subsurf Sens Tech Appl*, 2001, 2(3): 299—366 [\[DOI\]](#)