

Научная статья

УДК 54.061:543.426:681.785.542

doi: 10.17223/7783494/4/1

Комбинации люминесцентных материалов для однозначной идентификации паров нитросоединений

Роман Дмитриевич Чувашов¹, Анна Александровна Баранова²,
Константин Олегович Хохлов³, Юрий Анатольевич Квашнин⁴, Егор Владимирович Вербицкий⁵

^{1, 2, 3} Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

^{4, 5} Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

¹ chuva.rd.13@gmail.com

² a.a.baranova@urfu.ru

³ k.o.khokhlov@urfu.ru

⁴ kvashnin@ios.uran.ru

⁵ verbitsky@ios.uran.ru

Аннотация. Рассмотрена разработка подхода к подбору комбинаций люминесцентных материалов, обеспечивающих обнаружение и идентификацию насыщенных паров нитросодержащих веществ и веществ – мешающих факторов. Описан алгоритм обработки откликов люминесцентных материалов, позволяющий определять сенсорные свойства материалов и осуществлять подбор комбинаций материалов для однозначной идентификации нитросодержащих веществ как класса и индивидуальных аналитов.

Ключевые слова люминесцентные материалы, нитроароматические соединения, идентификация, комбинации материалов, пары

Благодарности: исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-37-90108. Синтез флуоресцентных соединений выполнен при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № АААА-А19-119011790132-7).

Для цитирования: Чувашов Р.Д., Баранова А.А., Хохлов К.О., Квашнин Ю.А., Вербицкий Е.В. Комбинации люминесцентных материалов для однозначной идентификации паров нитросоединений // Технологии безопасности жизнедеятельности. 2023. № 4. С. 5–16. doi: 10.17223/7783494/4/1

Original article

doi: 10.17223/7783494/4/1

Combinations of luminescent materials for unambiguous identification of nitrocompound vapors

Roman D. Chuvashov¹, Anna A. Baranova², Konstantin O. Khokhlov³,
Yuriy A. Kvashnin⁴, Egor V. Verbitskiy⁵

^{1, 2, 3} Ural Federal University, Ekaterinburg, Russian Federation

^{4, 5} I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, /Ekaterinburg, Russian Federation

¹ chuva.rd.13@gmail.com

² a.a.baranova@urfu.ru

³ k.o.khokhlov@urfu.ru

⁴ kvashnin@ios.uran.ru

⁵ verbitsky@ios.uran.ru

Abstract. The paper considers the development of an approach for selection of combinations of luminescent materials that allow detection and identification of nitro compounds in the gas phase by fluorescent method. Four luminescent materials obtained by electrospinning fluorophore solutions onto permeable melamine-formaldehyde substrate were studied as sensors of nitro compound vapors. Sensory properties of materials were evaluated by their responses on exposure to saturated vapors of nitro-containing substances and interfering substances. An original gas analyzer and sensor element featuring a set of luminescent materials were used to measure luminescent signals of materials in the presence of analyte vapor. An algorithm for processing of time series of

luminescence intensity is suggested, that allows to describe sensory properties of individual materials and their combinations and to select combinations for the unambiguous recognition of nitrocompounds as a class or of individual analytes.

Keywords: luminescent materials, nitroaromatic compounds, identification, combinations of materials, vapors

Acknowledgments: The reported study was funded by RFBR according to the research project № 20-37-90108. The synthesis of fluorescent compounds was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Project No. AAAA-A19-119011790132-7).

For citation: Chuvashov, R.D., Baranova, A.A., Khokhlov, K.O., Kvashnin, Yu.A. & Verbitskiy, E.V. (2023) Combinations of luminescent materials for unambiguous identification of nitrocompound vapors. *Tekhnologii bezopasnosti zhiznedeystelnosti – Life Safety / Security Technologies*. 4. pp. 5–16. doi: 10.17223/7783494/4/1 (In Russian).

Введение

Нитросоединения – широко распространённый класс промышленных ароматических и алифатических соединений, содержащих $-\text{NO}_2$ нитрогруппы, которые в настоящее время находят применение в производстве красителей, различных полимеров и химикатов для сельского хозяйства. Нитросоединения (НС) высокотоксичны и канцерогенны [1, 2], а ароматические соединения с несколькими нитрогруппами применяются для изготовления широкого ряда взрывчатых составов; в частности, тринитротолуол и динитротолуол могут быть использованы в качестве взрывчатых веществ боеприпасов.

Разработка и совершенствование методов обнаружения и идентификации нитросоединений являются важными и актуальными задачами национальной безопасности и экологического мониторинга. Существуют прецизионные методы обнаружения нитросоединений на основе физических и химических закономерностей, однако они обычно являются дорогостоящими, трудозатратными и ограниченными в портативности [3]. Одной из современных тенденций в разработке методов контроля присутствия НС является применение сенсорных материалов, которые при взаимодействии с определяемым веществом – так называемым аналитом – изменяют свои физико-химические свойства. В частности, флуоресцентный метод широко используется для обнаружения паров нитросоединений и позволяет создавать портативные и мобильные устройства [4–6]. Флуоресцентный метод обнаружения НС основан на изменении параметров люминесценции сенсорных молекул, называемых флуорофорами, при их контакте с молекулами нитросоединений. Характер и величина изменения параметров люминесценции зависят от геометрического фактора молекул, положения энергетических уровней нижней свободной молекулярной орбитали у флуорофора и у аналита [7], от механики проникновения молекул аналита вглубь люминесцентного материала [8], концентрации насыщенных паров аналита [9]. Однако в случае применения одного сенсорного материала изменение флуоресценции само по

себе не указывает на то, с каким аналитом контактирует сенсорный материал, что приводит к ошибочным обнаружениям НС, особенно в случае воздействия на материал нецелевых веществ – так называемых мешающих факторов. Этот недостаток можно исключить идентификацией обнаруженных аналитов с помощью комбинации разнородных сенсорных материалов, обладающих разной селективностью к нитросоединениям и мешающим факторам [10]. Цель этой работы – разработка подхода к подбору комбинаций люминесцентных материалов, позволяющих осуществлять обнаружение и идентификацию паров нитросоединений.

Методы и материалы

Нитроароматические соединения нитробензол (НБ), динитротолуол (ДНТ), тринитротолуол (ТНТ), а также использованные в качестве мешающих факторов соединения вода, этанол, ацетон, толуол, диметилдинитробутан (ДМНБ), 25% (w/w) водный раствор гидроксида аммония, фенол, дихлорбензол, аллиламин, диэтиламин были химически чистыми (ГОСТ 13867-68). Флуоресцентные соединения, использованные для получения сенсорных материалов, синтезированы по описанию в литературе; список флуоресцентных проб, применяемых для получения люминесцентных материалов, приведён в табл. 1. Сенсорные материалы **mF1**, **mF2**, **mF3** и **mF4** на основе флуорофоров **F1–F4** соответственно получены распылением методом электроспиннинга 1250 мкл раствора флуорофора в тетрагидрофуране на лист меламин-формальдегидной пены. Полученные материалы хранили до применения в темноте при 22°C в закрытых контейнерах.

На рис. 1 представлены фотографии с увеличением полученных люминесцентных материалов под УФ подсветкой. Структурно меламин-формальдегидная (МФ) пена представляет механически прочный и воздухопроницаемый каркас. Напыление раствора флуорофора формирует равномерное покрытие нитей кристаллическим флуорофором со значительной площадью поверхности, не блокируя поры между нитями.

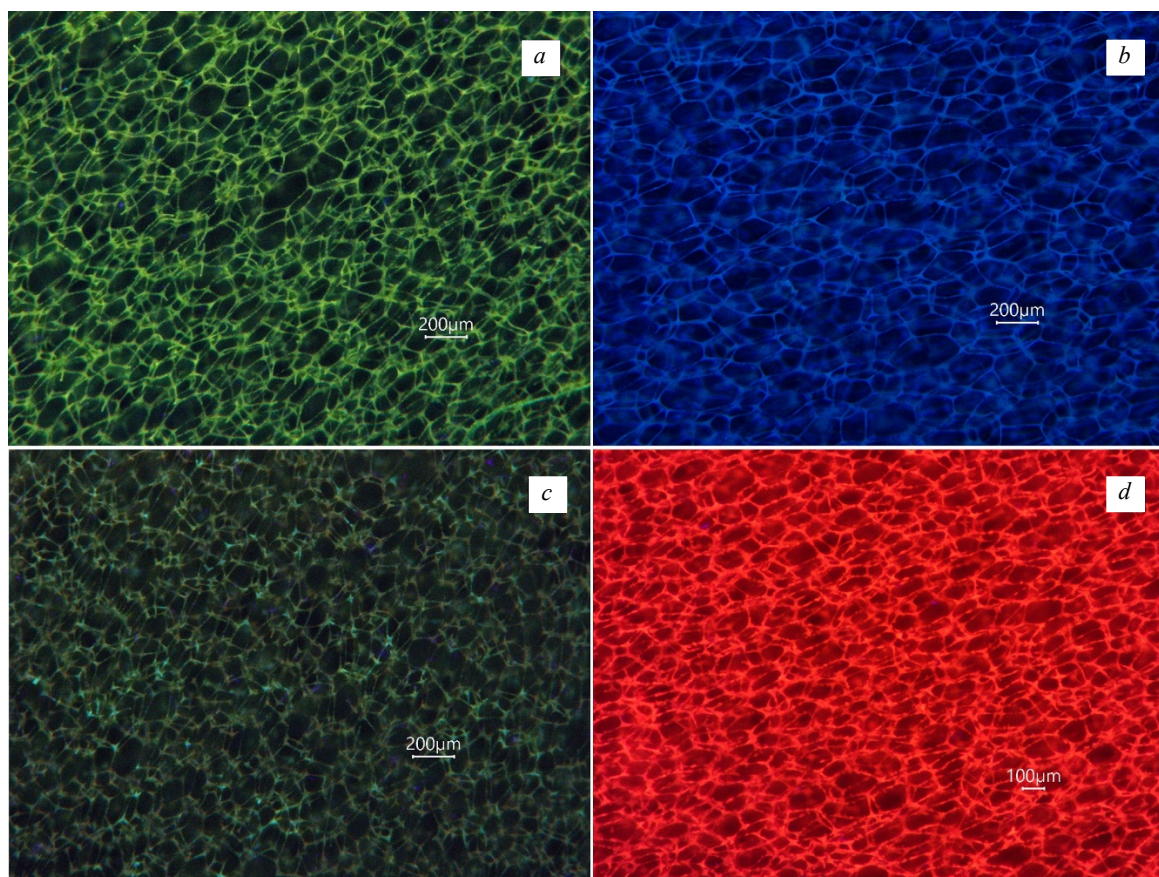


Рис. 1. Микрофотографии люминесцентных материалов *mF1* (a), *mF2* (b), *mF3* (c) и *mF4* (d) при УФ облучении

Fig. 1. Microphotos of luminescent materials *mF1* (a), *mF2* (b), *mF3* (c), and *mF4* (d) under UV excitation

Т а б л и ц а 1

Использованные флуоресцентные соединения

Обозначение	Наименование соединения	Источник
<i>F1</i>	4-(5-(4-(4-(дифениламино)фенил)пиримидин-5-ил)тиофен-2-ил)-N,N-дифениланилин	[11]
<i>F2</i>	9-{4-[5-(пиримидин-4-ил)тиофен-2-ил]фенил}-9H-карбазол	[12]
<i>F3</i>	{9-этил-3-[4-(5-(пиримидин-4-ил)тиофен-2-ил)]фенил}-9H-карбазол	[12]
<i>F4</i>	1,3,6,8-тетракис[(триметилсилил)этинил]пирен	[13]

Оценка флуоресцентного сигнала материалов на действие паров аналитов проводилась при помощи сенсорного элемента, газоанализатора и генератора паров аналитов [14]. Для применения полученных люминесцентных материалов в измерениях с парами аналитов были изготовлены сенсорные элементы. Картридж сенсорного элемента выполнен 3D-печатью и имеет 9 сквозных ячеек для установки проницаемых сенсорных материалов. Картридж устанавливали в газоанализатор перпендикулярно потоку воздуха для обеспечения контакта газовой смеси с сенсорными материалами в ячейках. Полученные листы люминесцентного материала нарезают на фрагменты 4×4 мм и устанавливали в ячейки. На рис. 2 представлена фотография собранного сенсорного элемента. Центральная ячейка на сенсоре несквозная и предназначена для учёта собственной люминесценции МФ пены.

Изготовленные сенсорные элементы были использованы в газоанализаторе. В качестве детектора люминесценции в газоанализаторе применена компактная видеокамера видимого спектрального диапазона, которая регистрирует интегральные интенсивности люминесценции каждого из материалов на картридже. Применённая видеокамера OV2640 регистрирует свечение в видимом диапазоне в трёх 8-битных цветовых каналах (440–540 нм, 500–580 нм и 580–660 нм) с частотой 20 кадров/с. Сенсорный элемент устанавливали во внутренний объём разборной латунной детали в фиксированное положение относительно камеры и возбуждающего люминесценцию светодиода с помощью уплотнителя. Люминесценцию материалов возбуждали светодиодом 365 нм. Для предотвращения засветки возбуждающим УФ излучением камера оснащена светофильтром ($\lambda_{0,5} = 425$ нм,

$T < 0,03\%$ для 350–395 нм, $T > 50\%$ для 425–1000 нм). Воздух прокачивался через газоанализатор и установленный внутри газоанализатора сенсорный элемент при помощи встроенного насоса, темп прокачки

контролировался ротаметром. Устройство управляется двумя микроконтроллерными платами (МК). На рис. 3 представлены фото детализированного вида и схема устройства.

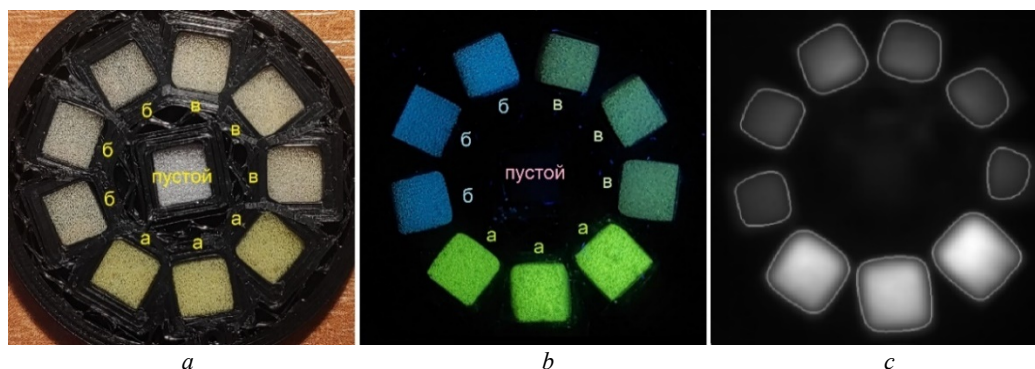


Рис. 2. Сенсорный элемент с люминесцентными материалами *mF1* (a) *mF2* (b), *mF3* (c), снятый при естественном освещении (слева), под УФ подсветкой (центр) и с использованием камеры прототипа газоанализатора с выделением контуров материалов (справа)

Fig. 2. Sensor element with luminescent materials *mF1* (a) *mF2* (b), *mF3* (c), captured under natural light (left), under UV illumination (center) and using a camera of the gas analyser with contours of materials highlighted (right)

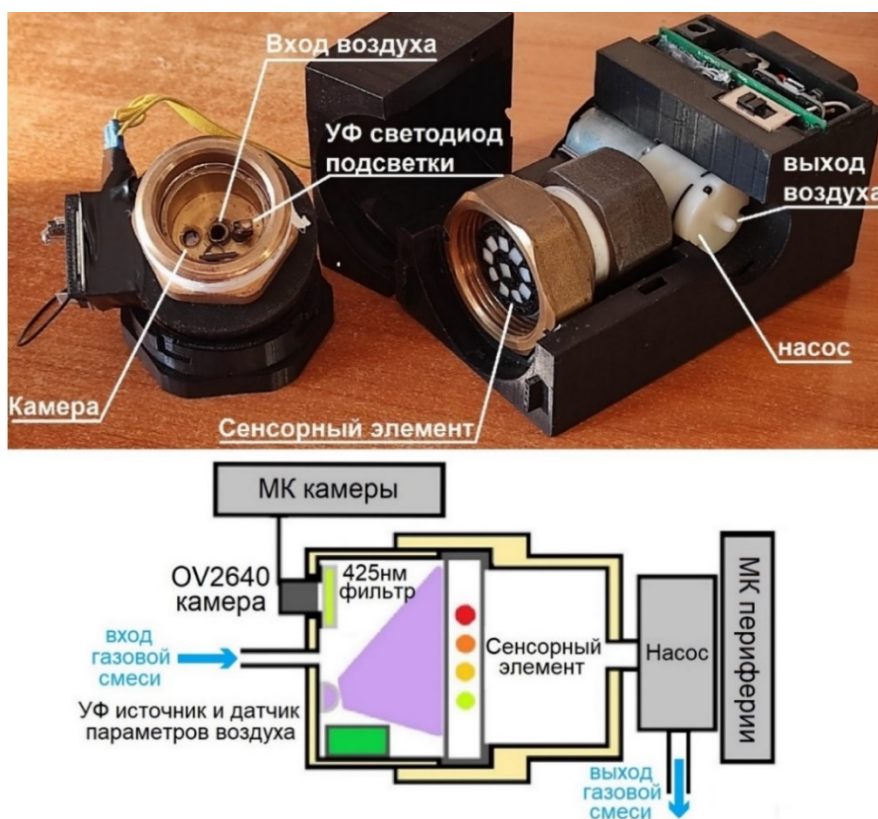


Рис. 3. Газоанализатор в детализированном виде (сверху) и его схематическое изображение (снизу)

Fig. 3. Gas analyser in detailed view (above) and its schematic representation (below)

Зарегистрированный с помощью камеры видеопоток транслируется на компьютер для обработки программным кодом на языке Python. Обработка видеопотока включает выделение контуров люминесцентных материалов и цифровую фильтрацию шума. Программный код также реализует автоматизацию

измерений и управление данными. Контур люминесцентных материалов из данных видеопотока автоматически очерчивались при установке нового сенсорного элемента; пример выделения контуров представлен на рис. 2. Средняя яркость пикселей внутри контура в выбранном цветовом канале принята за

интенсивность люминесценции материала. Выдержка, усиление и цветовой канал при съёмке подобраны для максимизации яркости без переэкспонирования пикселей.

Пары в насыщенной или приближенной к насыщенной концентрациях получали выдерживанием аналита (1 г для твёрдых или 1 мл для жидких аналитов) в закрытой ёмкости при 23°C в течение более 24 ч (полученные концентрации паров 330 ppm_v НБ, 328 ppb_v ДНТ, 7 ppb_v ТНТ, 28560 ppm вода, 71226 ppm_v этанол, 107098 ppm_v ацетон, 34873 ppm_v толуол, 107214 ppm_v аммиака, 1667 ppm_v дихлорбензол, 2 ppm_v ДМНБ, 77793 ppm_v диэтиламин, 105671 ppm_v аллиламин, 385 ppm_v фенол) [9, 15].

Для оценки сенсорных свойств люминесцентных материалов пары аналита вводились в поступающий в газоанализатор поток воздуха

дозированием из емкостей, содержащих насыщенные пары аналитов. Измерения проводили при 20–25°C, окружающий воздух использовался в качестве чистого от паров аналитов газа. В ходе каждого измерения использовался только один аналит. Пример записи люминесценции материалов под действием насыщенного пара аналита представлен на рис. 4. Алгоритм измерения включает интервал экспозиции материала аналита (интервал *b*, 50–100 с). Доэкспозиционный интервал предназначен для записи изменения люминесценции под чистым воздухом до воздействия паром аналита (интервал *a*, 0–50 с). Послеэкспозиционный интервал предназначен для записи восстановления яркости люминесценции при очистке сенсорного материала чистым от аналита воздухом после воздействия паром (интервал *c*, 100–150 с).

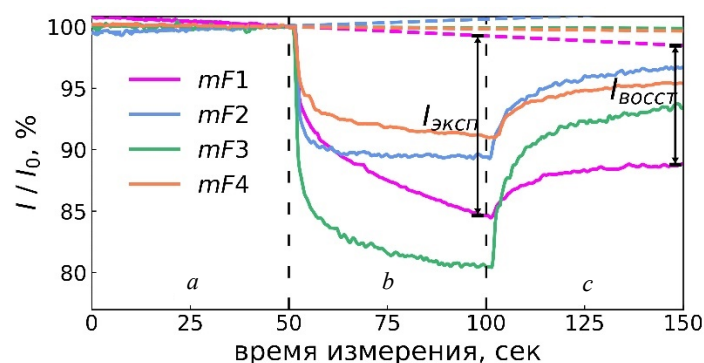


Рис. 4. Наблюдаемые (*I*, сплошная) и рассчитанные (*I*₀, пунктирная) интенсивности люминесценции при экспозиции сенсорных материалов насыщенному пару нитробензола. Границы между интервалами доэкспозиционным (*a*), экспозиции (*b*) и послеэкспозиционным (*c*) отмечены вертикальными пунктирными линиями. Представлен пример расчёта метрик *I*_{эксп} и *I*_{восст} для материала **mF1**

Fig. 4. Observed (*I*, solid) and calculated (*I*₀, dashed) luminescence intensities during exposure of the sensor materials to saturated vapor of nitrobenzene. Pre-exposure (*a*), exposure (*b*), and post-exposure (*c*) intervals are separated by vertical dashed lines. An example of sensor response metrics for material **mF1** is presented

Поскольку люминесцентные материалы фотообесцвечиваются под воздействием УФ излучения, исходная интенсивность *I*₀ во время интервала экспозиции рассчитывалась с помощью линейной экстраполяции точек из доэкспозиционного интервала. Изменение интенсивности люминесценции материала определялось как разность между рассчитанной исходной интенсивностью *I*₀ и наблюдаемой интенсивностью *I* в ходе измерения. Для описания отклика люминесцентного материала на воздействие пара аналита были определены метрики *I*_{эксп} и *I*_{восст}, рассчитанные как средняя разность между исходной *I*₀ и наблюдаемой *I* интенсивностями в последние 2 секунды интервалов *b* и *c* соответственно.

Для измерений с парами НС использовались сенсорные элементы, содержащие по 5 фрагментов одного из люминесцентных материалов на одном

картридже. Для измерений с мешающими факторами использовали сенсорные элементы, несущие по 3 фрагмента каждого из материалов **mF1**, **mF2** и **mF3** (пример на рис. 2). Неиспользованные ячейки на картриджах заполняли фрагментами МФ пены без напыления. Для описания ответа **mF4** использовали результаты, полученные по аналогичной методике [7].

В работе рассматриваются задачи идентификации:

– Задача I, идентификация нитросодержащих веществ (НБ, ДНТ, ТНТ) и ненитросодержащих веществ (вода, этанол, ацетон, толуол, диметилдинитробутан, аммиак, фенол, дихлорбензол, аллиламин, диэтиламин).

– Задача II, идентификация каждого из использованных аналитов отдельно.

Ход работы с данными представлен на рис. 5. Метрики *I*_{эксп}, *I*_{восст} использованы в качестве

признаков, описывающих сенсорные отклики потенциальной комбинации материалов на воздействие аналитом. Путем полного перебора комбинаций люминесцентных материалов (от 1 до 4

материалов в комбинации) были составлены выборки с наборами признаков, соответствующих включённым в комбинации материалам (к примеру, $I_{\text{экспF1}}$, $I_{\text{восстF1}}$, $I_{\text{экспF2}}$, $I_{\text{восстF2}}$).



Рис. 5. Этапы обработки данных для оценки комбинаций люминесцентных материалов

Fig. 5. Data processing steps for evaluation of combinations of luminescent materials

Чтобы сократить размерность данных и улучшить их интерпретируемость, полученные выборки преобразовывали методом главных компонент в двухмерные выборки. Метод главных компонент (МГК) позволяет сокращение размерности данных с минимальной потерей информативности через их представление в новом пространстве, образуемом главными компонентами – векторами, вдоль которых дисперсия выборки максимальна [16]. Для главных компонент можно рассчитать долю описываемой ими дисперсии и оценить теряемую при сокращении размерности информативность.

В роли классификатора использован метод опорных векторов (МОВ) с сетью радиальных базисных функций в качестве ядра. Классификатор на базе МОВ вычисляет разделяющую границу, образующую полосу максимальной ширины между идентифицируемыми группами векторов [16]; принадлежность новых векторов аналитов ($I_{\text{эксп}}$, $I_{\text{восст}}$) к группам определяется по их положению относительно разделяющей границы. Ширина разделяющей

полосы – так называемый отступ – при равной регуляризации описывает надёжность классификации: чем больше отступ, тем устойчивее классификация к искажениям в данных. При обучении использовали 5-кратную случайную кросс-валидацию. Качество классификации описывали как среднее значение F_1 -меры, определение которой приведено в уравнениях (1)–(3). Надёжность классификации определялась как наименьший отступ любых векторов от разделяющей границы. Задача II была рассмотрена как набор бинарных задач типа «один против остальных» с построением серии классификаторов, метрики качества и надёжности классификации рассчитывали усреднением по серии. Наилучшие комбинации для однозначной идентификации аналитов в задачах I и II выбраны по метрикам качества и надёжности с целью использования меньшего количества вариантов люминесцентных материалов. Расширение комбинации материалов считалось оправданным при возможности увеличить метрики качества или надёжности на 10%.

$$\text{Чувствительность} = \frac{\text{Истинно положительные}}{\text{Истинно положительные} + \text{Ложно положительные}} \quad (1)$$

$$\text{Специфичность} = \frac{\text{Истинно положительные}}{\text{Истинно положительные} + \text{Ложно отрицательные}} \quad (2)$$

$$F_1 = \frac{\text{Чувствительность} \cdot \text{Специфичность}}{\text{Чувствительность} + \text{Специфичность}} \quad (3)$$

Результаты и обсуждение

На рис. 6 показаны метрики $I_{\text{эксп}}$, $I_{\text{восст}}$, описывающие сенсорные отклики люминесцентных материалов на 50-секундное воздействие парами аналитов. Все материалы реагируют на нитроароматические соединения тушением люминесценции с разными степенями восстановления. Почти полное отсутствие восстановления люминесценции отличает ответ на

ТНТ от ответов на НБ и ДНТ. Неполное восстановление люминесценции материалов в общем случае объяснимо такими причинами, как: высокая способность аналита к связыванию с флуорофором, невозможность полной очистки материала после воздействия паром [17], возможное изменение кристаллической структуры флуорофора при воздействии парами растворителей с потерей квантового выхода люминесценции [18].

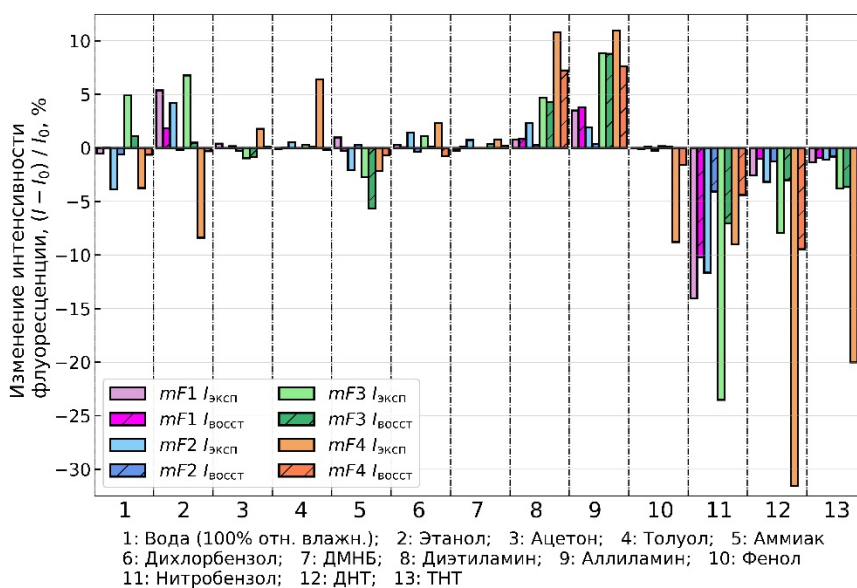


Рис. 6. Сенсорный отклик полученных люминесцентных материалов на пары нитросоединений и мешающих факторов. Метрики $I_{\text{эксп}}$ и $I_{\text{восст}}$ усреднены по 3–5 значениям

Fig. 6. Sensory responses of luminescent materials to saturated vapors of nitrocompounds and interfering factors. Metrics are means of 3 to 5 values

Ароматические соединения толуол, дихлорбензол и фенол производят наиболее выраженный сигнал на **mF4**, в то время как для других материалов отклик на них незначителен. Ранее для материалов на основе **F4** было показано увеличение отклика на пары ароматических аналитов при добавлении к наносимому флуорофору сорбирующего ароматического соединения полимера [6, 7], что указывает на **mF4** как на материал с повышенной селективностью к ароматическим соединениям. Диэтиламин и аллиламин вызывают рост интенсивности люминесценции для всех материалов; усиление люминесценции мономолекулярных флуоресцентных соединений в контакте с алифатическими аминами ранее было объяснено более высоким положением энергетического уровня нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО) аналита в сравнении с уровнем НСМО флуорофора [19]. Вариативность отклика на воздействие аминами между **mF1** и **mF2** указывает на возможность дифференциации аминов. Почти полностью обратимый сигнал наблюдается от действия алифатических этанола, ацетона, аммиака, ДМНБ для всех материалов. Исключением является **mF3** с отсутствием восстановления после воздействия паром аммиака предположительно вследствие действия аналита как растворителя на напылённый флуорофор.

В табл. 2 приведено сравнение качества и надежности построенных классификаторов, а также долей описываемой главными компонентами (ГК) дисперсии для всех рассмотренных комбинаций материалов. При использовании только одного материала проценты описанной дисперсии для первой и второй

главных компонент характеризуют информативность послеэкспозиционного интервала. Для **mF4** проценты дисперсии, описанной первыми двумя главными компонентами, составляют 93,4 и 6,5, что указывает на него как на наиболее информативный, хотя дающий практически одномерный отклик на действие аналитов. Информативность материалов можно описать соотношением **mF4** > **mF3** > **mF1** > **mF2**; характерно, что при увеличении количества материалов в комбинации максимальное улучшение качества или надёжности классификации происходит при добавлении наиболее информативного материала из оставшихся.

На рис. 7 представлены примеры преобразованных МГК выборок и разделяющих границ классификатора для идентификации НС (задача I) при использовании только материала **mF4** и при использовании комбинации из всех вариантов примененных в работе люминесцентных материалов. Для идентификации НС как класса достаточно использовать один материал, однако использование более одного материала позволяет увеличить отступ и надёжность классификации. Комбинация **mF3**+**mF4** отмечена как наиболее подходящая для однозначной идентификации НС.

На рис. 8 представлены примеры преобразованных выборок и разделяющих границ классификаторов для идентификации каждого использованного аналита (задача II) для комбинаций из от одного до четырёх материалов. При малом по величине и обратимом воздействию пара аналита на материал векторы сенсорного отклика расположены близко к точке нулевого изменения и неразличимы либо сложно различимы с крайне малыми отступами.

Т а б л и ц а 2

Результаты подбора комбинаций люминесцентных материалов

Комбинация	ГК1 (%)	ГК1 + ГК2 (%)	Идентификация НС (задача I)		Идентификация индивидуальных аналитов (задача II)	
			F_1 -мера	Мин. отступ	F_1 -мера	Мин. отступ
<i>mF1</i>	98,9	99,9	0,96	0,004	0,51	0,014
<i>mF2</i>	98,5	99,9	1	0,004	0,55	0,009
<i>mF3</i>	94,9	99,9	0,92	0,014	0,70	0,019
<i>mF4</i>	93,4	99,9	1	0,024	0,84	0,027
<i>mF1+mF2</i>	96,4	99,0	1	0,010	0,73	0,017
<i>mF1+mF3</i>	93,1	98,5	1	0,020	0,63	0,025
<i>mF1+mF4</i>	81,3	94,3	1	0,126	0,83	0,030
<i>mF2+mF3</i>	92,5	97,6	0,96	0,014	0,63	0,023
<i>mF2+mF4</i>	86,8	93,9	1	0,088	0,87	0,024
<i>mF3+mF4</i>	74,8	94,2	1	0,132	0,87	0,033
<i>mF1+mF2+mF3</i>	92,1	97,3	1	0,020	0,62	0,028
<i>mF1+mF2+mF4</i>	76,7	94,1	1	0,132	0,83	0,032
<i>mF1+mF3+mF4</i>	70,0	94,0	1	0,144	0,86	0,042
<i>mF2+mF3+mF4</i>	72,3	93,5	1	0,140	0,86	0,036
<i>mF1+mF2+mF3+mF4</i>	68,4	93,4	1	0,144	0,85	0,043

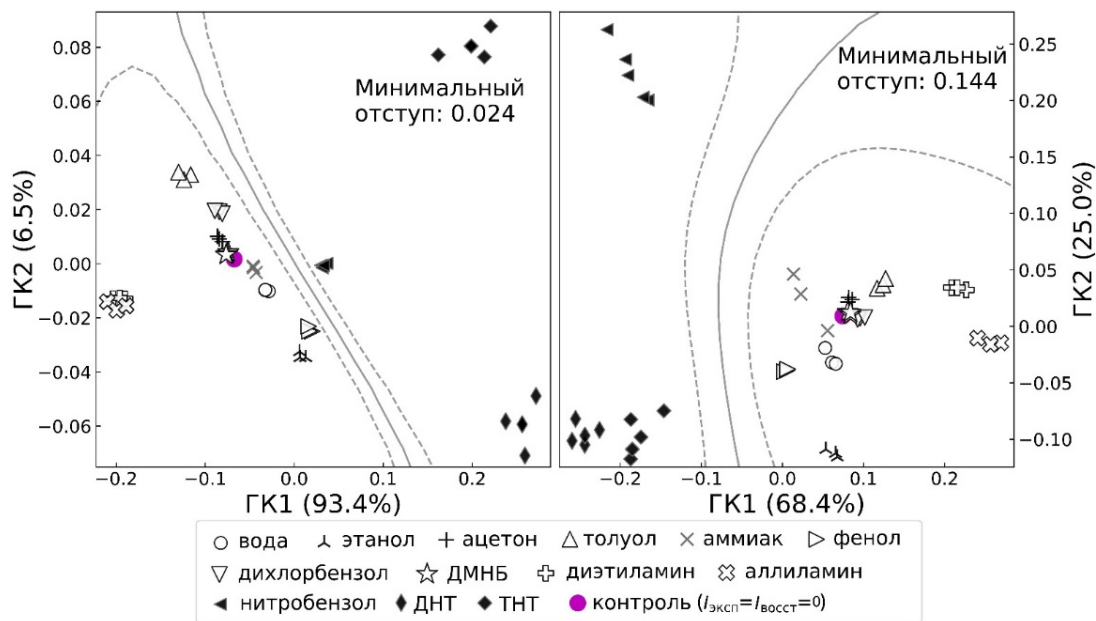


Рис. 7. Задача I, примеры преобразованных выборок и границ классификаторов при использовании *mF4* (слева) и комбинации *mF1+mF2+mF3+mF4* (справа). Пунктиром отмечены уровни $\pm 0,5$ решающей функции классификатора

Fig. 7. Examples of data samples and classifier boundaries for nitrocompound identification when using material *mF4* (left) and a combination of *mF1+mF2+mF3+mF4* (right). Dashed lines indicate ± 0.5 levels of the classifier decision function

Так, дихлорбензол и ДМНБ, производящие малые обратимые изменения люминесценции для всех использованных материалов, были полностью ошибочно идентифицированы для 3 и 9 комбинаций со средними значениями F_1 -меры 0,66 и 0,31 по

15 возможным комбинациям. Напротив, векторы сенсорного отклика для аналитов с большими значениями метрик $I_{\text{эксп}}$ и $I_{\text{восст}}$ дальше отстоят от начальной точки и лучше отделимы от остальных. Нитробензол, ДНТ и ТНТ, производящие ярко выраженный сигнал

тушения, были во всех случаях полностью идентифицированы (средний отступ по всем комбинациям составляет от 0,028 для ТНТ до 0,132 для

нитробензола). Лучшее разделение для ДНТ и ТНТ получено для *mF4* на основе значительной разницы послезекспозиционного восстановления материалов.

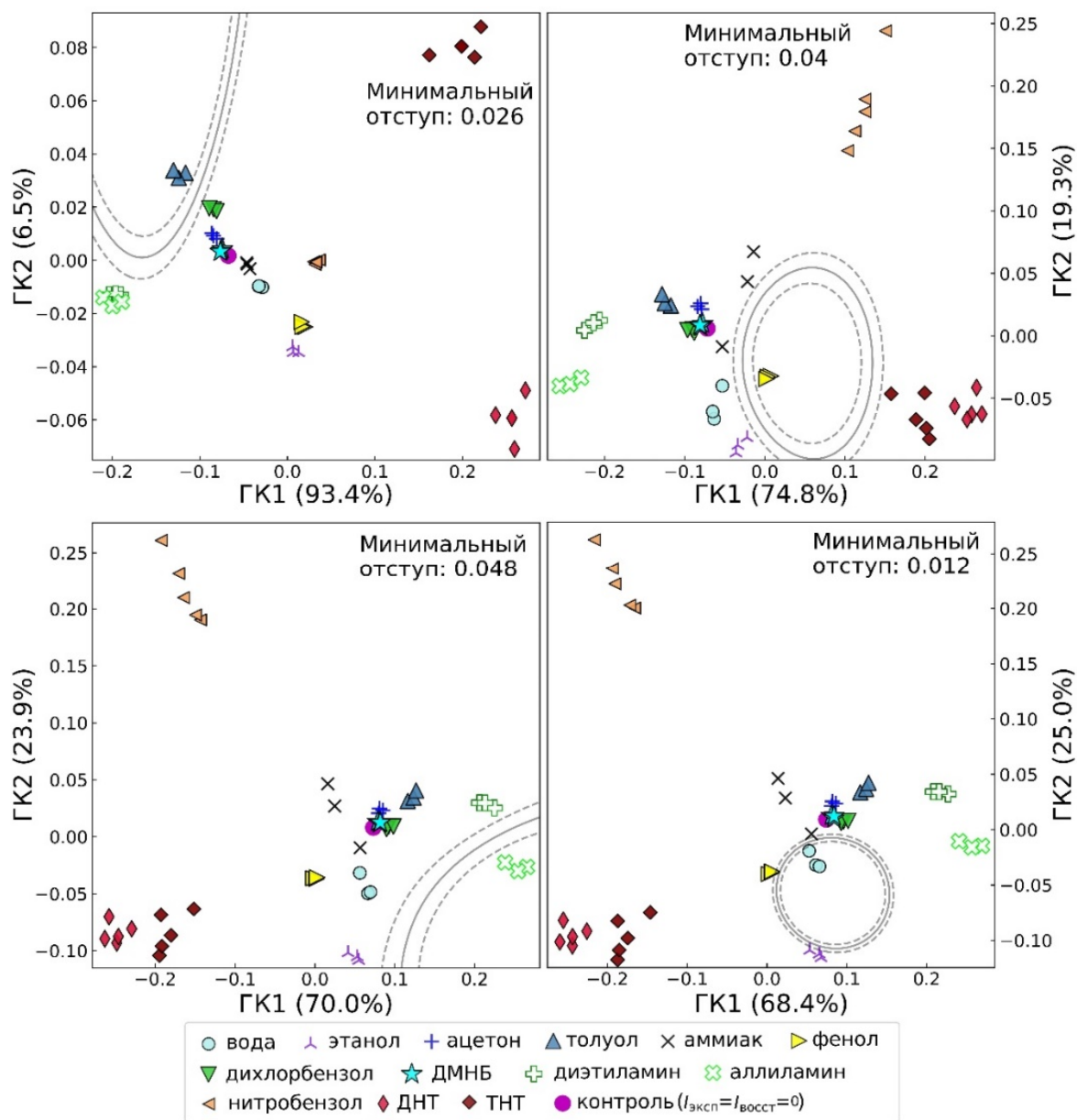


Рис. 8. Задача II, примеры выборок и границ классификаторов для материалов и аналитов: *mF4* и толуол (сверху слева), *mF3+mF4* и фенол (сверху справа), *mF1+mF3+mF4* и аллиламин (снизу слева), *mF1+mF2+mF3+mF4* и вода (снизу справа). Пунктиром отмечены уровни $\pm 0,5$ решающей функции классификатора

Fig. 8. Examples of data samples and classifier boundaries for individual analyte identification for materials and analytes: *mF4* and toluene (top left), *mF3+mF4* and phenol (top right), *mF1+mF3+mF4* and allylamine (bottom left), *mF1+mF2+mF3+mF4* and water (bottom right). Dashed lines indicate ± 0.5 levels of the classifier decision function

При добавлении материалов в комбинацию изменение среднего отступа происходит преимущественно из-за разделения аналитов, производящих ярко выраженный сигнал, по крайней мере, на одном материале. В частности, наличие в комбинации *mF4*, имеющей наибольшие отклики на ароматические соединения среди материалов, допускает надёжную

идентификацию толуола и фенола. Векторы откликов на воду, этанол, аммиак, аллиламин, диэтиламин, толуол, фенол более отстоят от других векторов при наличии в комбинации материала с выраженным для них сигналом. Разделение близких векторов откликов, как у аллиламина и диэтиламина (отступ для *mF4* менее 0,001), возможно при добавлении в

комбинацию материала с отличающимися между анализами $I_{\text{эксп}}$ или $I_{\text{восст}}$ (отступ для $mF3+mF4$ составляет 0,034). Отступ между ДНТ и ТНТ уменьшается при добавлении $mF3$ с меньшими по абсолютной величине $I_{\text{эксп}}$ и $I_{\text{восст}}$ в комбинацию к $mF4$, что указывает на зависимость трансформации МГК от абсолютной величины сигнала.

Комбинация материалов $mF1+mF3+mF4$ наиболее подходит для однозначной идентификации индивидуальных анализов (отступ составляет 0,144) и обеспечивает идентификацию способных вызывать ложноположительные срабатывания от вызывающих тушение люминесценции мешающих факторов, таких как повышенная влажность, пары этанола, аммиака, фенола, а также идентификацию повышающих люминесценцию мешающих факторов, таких как амины и толуол.

При практическом применении в реальных условиях концентрации анализов будут разбавленными и произведут сенсорный отклик комбинации аналогичного характера, но меньшего масштаба и с меньшими отступлениями между векторами. Описанный подход с тестированием сенсорных свойств материалов воздействием парами в насыщенной или приближенной к насыщенной концентрации даёт ярко выраженный сенсорный отклик люминесцентных материалов и позволяет подобрать комбинации материалов, улучшающие точность и надёжность классификации паров анализов. Подобранные комбинации покажут

наилучший результат и для насыщенных, и для разбавленных концентраций анализов. Дальнейшее развитие подхода будет сфокусировано на идентификации паров в разбавленных концентрациях с учётом длительности воздействия пара на материалы.

Заключение

Предложен подход к подбору комбинаций разнородных люминесцентных сенсорных материалов, позволяющих обнаружить и однозначно идентифицировать нитросоединения в паровой фазе. Показано, что полученные напылением флуорофора методом электроспиннинга проницаемые материалы могут быть использованы в комбинациях для идентификации нитросоединений. Сенсорные свойства полученных люминесцентных материалов экспериментально исследованы экспозицией парам анализов. Описан способ подбора перебором комбинаций люминесцентных материалов, позволяющих улучшить точность и надёжность идентификации при использовании наименьшего количества материалов. Показана информативность послеэкспозиционного восстановления материалов и выраженности сенсорных откликов для идентификации анализов. Комбинации материалов $mF3+mF4$ и $mF1+mF3+mF4$ определены как наиболее подходящие для идентификации нитросодержащих веществ как класса и индивидуальных анализов.

Список источников

1. Lai D.Y., Woo Y.-T. Amino and Nitro Compounds // Hamilton & Hardy's Industrial Toxicology. Wiley, USA. doi: 10.1002/9781118834015
2. Sunahara G.I., Lotufo G., Hawari J., Kuperman R.G. Ecotoxicology of Explosives. Boca Raton, USA : CRC Press, 2009. doi: 10.1201/9781420004342
3. Giannoukos S., Brkić B., Taylor S., Marshall A., Verbeck G.F. Chemical Sniffing Instrumentation for Security Applications // Chemical reviews. 2016. Vol. 116 (14). P. 8146–8172. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00065
4. Liu K., Shang C., Wang Z., Qi Y., Miao R., Liu K., Liu T., Fang Y. Non-contact identification and differentiation of illicit drugs using fluorescent films // Nature Communications. 2018. Vol. 9. Art. no. 1695. P. 1–11. doi: 10.1038/s41467-018-04119-6
5. Чувашов Р.Д., Беляев Д.В., Хохлов К.О., Баранова А.А., Зен Еддин М., Мильман И.И., Вербицкий Е.В. Флуоресцентное определение паров нитробензола с использованием допированного флуорофорами полистирола // Аналитика и контроль. 2022. Т. 26, № 4. С. 284–297. doi: 10.15826/analitika.2022.26.4.005
6. Chuvashov R.D., Zhilina E.F., Lugovik K.I., Baranova A.A., Khokhlov K.O., Belyaev D.V., Zen Eddin M., Rusinov G.L., Verbitskiy E.V., Charushin V.N. Trimethylsilyl ethynyl-Substituted Pyrene Doped Materials as Improved Fluorescent Sensors towards Nitroaromatic Explosives and Related Compounds // Chemosensors. 2023. Vol. 11 (3). Art. no. 167. P. 1–20. doi: 10.3390/chemosensors11030167
7. Sun X., Wang Y., Lei Y. Fluorescence based explosive detection: from mechanisms to sensory materials // Chemical Society Reviews. 2015. Vol. 44. P. 8019–8061. doi: 10.1039/C5CS00496A
8. Shaw P.E., Burn P.L. Real-time fluorescence quenching-based detection of nitro-containing explosive vapours: what are the key processes? // Physical Chemistry Chemical Physics. 2017. Vol. 19 (44). P. 29714–29730. doi: 10.1039/C7CP04602B
9. Ewing R.G., Waltman M.J., Atkinson D.A., Grate J.W., Hotchkiss P.J. The vapor pressures of explosives // TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2013. Vol. 42. P. 35–48. doi: 10.1016/j.trac.2012.09.010
10. Li Z., Askim J.R., Suslick K.S. The Optoelectronic Nose: Colorimetric and Fluorometric Sensor Arrays // Chemical reviews. 2018. Vol. 119 (1). P. 231–292. doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00226
11. Verbitskiy E.V., Dinastiya E.M., Baranova A.A., Khokhlov K.O., Chuvashov R.D., Yakovleva Y.A., Makarova N.I., Vetrova E.N., Metelitsa A.V., Slepukhin P.A., Rusinov G.L., Chupakhin O.N., Charushin V.N. New V-shaped 2,4-di(hetero)arylpyrimidine push-pull systems: Synthesis, solvatochromism and sensitivity towards nitroaromatic compounds // Dyes and Pigments. 2018. Vol. 159. P. 35–44. doi: 10.1016/j.dyepig.2018.05.075

12. Verbitskiy E.V., Baranova A.A., Lugovik K.I., Shafikov M.Z., Khokhlov K.O., Cheprakova E.M., Rusinov G.L., Chupakhin O.N., Charushin V.N. Detection of nitroaromatic explosives by new D- π -A sensing fluorophores on the basis of the pyrimidine scaffold // *Analytical and bioanalytical chemistry*. 2016. Vol. 408. P. 4093–4101. doi: 10.1007/s00216-016-9501-4
13. Venkataramana G., Sankararam S. Synthesis, Absorption, and Fluorescence-Emission Properties of 1,3,6,8-Tetraethynylpyrene and Its Derivatives // *European Journal of Organic Chemistry*. 2005. Vol. 19. P. 4162–4166. doi: 10.1002/ejoc.200500222
14. Zen Eddin M., Zhilina E.F., Chuvashov R.D., Dubovik A.I., Mekhaev A.V., Chistyakov K.A., Baranova A.A., Khokhlov K.O., Rusinov G.L., Verbitskiy E.V., Charushin V.N. Random Copolymers of Styrene with Pendant Fluorophore Moieties: Synthesis and Applications as Fluorescence Sensors for Nitroaromatics // *Molecules*. 2022. Vol. 27 (20). Article no. 6957. P. 1–19. doi: 10.3390/molecules27206957
15. Dykij J., Svoboda J., Wilhoit R.C., Frenkel M., Hall K.R. Vapor Pressure of Chemicals // *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry Volume 20B & 20C*. Springer-Verlag, Germany. doi: 10.1007/b71424, 10.1007/b88812
16. Hastie T., Tibshirani R., Friedman J. *The Elements of Statistical Learning*. N.Y. : Springer, 2009. doi: 10.1007/978-0-387-84858-7
17. Ali M.A., Shoaee S., Fan S., Burn P.L., Gentle I.R., Meredith P., Shaw P.E. Detection of Explosive Vapors: The Roles of Exciton and Molecular Diffusion in Real-Time Sensing // *ChemPhysChem*. 2016. Vol. 17 (21). P. 3350–3353. doi: 10.1002/cphc.201600767
18. Xu F., Nishida T., Shinohara K., Peng L., Takezaki M., Kamada T., Akashi H., Nakamura H., Sugiyama K., Ohta K., Orita A., Otera J. Trimethylsilyl Group Assisted Stimuli Response: Self-Assembly of 1,3,6,8-Tetrakis(trimethylsilyl)ethynylpyrene // *Organometallics*. 2017. Vol. 36. P. 556–563. doi: 10.1021/acs.organomet.6b007811
19. Verbitskiy E.V., Kvashnin Y.A., Baranova A.A., Khokhlov K.O., Chuvashov R.D., Schapov I.E., Yakovleva Y.A., Zhilina E.F., Shchepochkin A.V., Makarova N.I., Vetrova E.V., Metelitsa A.V., Rusinov G.L., Chupakhin O.N., Charushin V.N. Synthesis and characterization of linear 1,4-diazine-triphenylamine-based selective chemosensors for recognition of nitroaromatic compounds and aliphatic amines // *Dyes and Pigments*. 2020. Vol. 178. Art. no. 108344. P. 1–10. doi: 10.1016/j.dyepig.2020.108344

References

1. Lai, D.Y. & Woo, Y.-T. (2015) Amino and Nitro Compounds. In: *Hamilton & Hardy's Industrial Toxicology*. Wiley, USA. doi: 10.1002/9781118834015
2. Sunahara, G.I., Lotufo, G., Hawari, J. & Kuperman, R.G. (2009) *Ecotoxicology of Explosives*. CRC Press: Boca Raton, USA. doi: 10.1201/9781420004342
3. Giannoukos, S., Brkić, B., Taylor, S., Marshall, A. & Verbeck, G.F. (2016) Chemical Sniffing Instrumentation for Security Applications. *Chemical Reviews*. 116 (14). pp. 8146–8172. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00065
4. Liu, K., Shang, C., Wang, Z., Qi, Y., Miao, R., Liu, K., Liu, T. & Fang, Y. (2018) Non-contact identification and differentiation of illicit drugs using fluorescent films. *Nature Communications*. 9. Art. no. 1695. pp. 1–11. doi: 10.1038/s41467-018-04119-6
5. Chuvashov, R.D., Belyaev, D.V., Khokhlov, K.O., Baranova, A.A., Zen Eddin, M., Milman, I.I. & Verbitskiy, E.V. (2022) Fluorescent detection of nitrobenzene vapors via fluorophore-doped polystyrene materials. *Analitika i kontrol' [Analytics and Control]*. 26(4). pp. 284–297. doi: 10.15826/analitika.2022.26.4.005
6. Chuvashov, R.D., Zhilina, E.F., Lugovik, K.I., Baranova, A.A., Khokhlov, K.O., Belyaev, D.V., Zen Eddin, M., Rusinov, G.L., Verbitskiy, E.V., Charushin, V.N. (2023) Trimethylsilyl-ethynyl-Substituted Pyrene Doped Materials as Improved Fluorescent Sensors towards Nitroaromatic Explosives and Related Compounds. *Chemosensors*. 11(3). Art. no. 167. pp. 1–20. doi: 10.3390/chemosensors11030167
7. Sun, X., Wang, Y. & Lei, Y. (2015) Fluorescence based explosive detection: from mechanisms to sensory materials. *Chemical Society Reviews*. 44. pp. 8019–8061. doi: 10.1039/C5CS00496A
8. Shaw, P.E. & Burn P.L. (2017) Real-time fluorescence quenching-based detection of nitro-containing explosive vapours: what are the key processes? *Physical Chemistry Chemical Physics*. 19(44). pp. 29714–29730. doi: 10.1039/C7CP04602B
9. Ewing, R.G., Waltman, M.J., Atkinson, D.A., Grate, J.W. & Hotchkiss, P.J. (2013) The vapor pressures of explosives. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 42. pp. 35–48. doi: 10.1016/j.trac.2012.09.010
10. Li, Z., Askim, J.R., Suslick, K.S. (2019) The Optoelectronic Nose: Colorimetric and Fluorometric Sensor Arrays. *Chemical Reviews*. 119(1). pp. 231–292. doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00226
11. Verbitskiy, E.V., Dinastiya, E.M., Baranova, A.A., Khokhlov, K.O., Chuvashov, R.D., Yakovleva, Y.A., Makarova, N.I., Vetrova, E.N., Metelitsa, A.V., Slepukhin, P.A., Rusinov, G.L., Chupakhin, O.N. & Charushin, V.N. (2018) New V-shaped 2,4-di(hetero)arylpyrimidine push-pull systems: Synthesis, solvatochromism and sensitivity towards nitroaromatic compounds. *Dyes and Pigments*. 159. pp. 35–44. doi: 10.1016/j.dyepig.2018.05.075
12. Verbitskiy, E.V., Baranova, A.A., Lugovik, K.I., Shafikov, M.Z., Khokhlov, K.O., Cheprakova, E.M., Rusinov, G.L., Chupakhin, O.N. & Charushin, V.N. (2016) Detection of nitroaromatic explosives by new D- π -A sensing fluorophores on the basis of the pyrimidine scaffold. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 408. pp. 4093–4101. doi: 10.1007/s00216-016-9501-4
13. Venkataramana, G. & Sankararam, S. (2005) Synthesis, Absorption, and Fluorescence-Emission Properties of 1,3,6,8-Tetraethynylpyrene and Its Derivatives. *European Journal of Organic Chemistry*. 19. pp. 4162–4166. doi: 10.1002/ejoc.200500222
14. Zen Eddin, M., Zhilina, E.F., Chuvashov, R.D., Dubovik, A.I., Mekhaev, A.V., Chistyakov, K.A., Baranova, A.A., Khokhlov, K.O., Rusinov, G.L., Verbitskiy, E.V. & Charushin, V.N. (2022) Random Copolymers of Styrene with Pendant Fluorophore Moieties: Synthesis and Applications as Fluorescence Sensors for Nitroaromatics. *Molecules*. 27 (20). Art. no. 6957. pp. 1–19. doi: 10.3390/molecules27206957
15. Dykij, J., Svoboda, J., Wilhoit, R.C., Frenkel, M. & Hall, K.R. (2001) Vapor Pressure of Chemicals. In: *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry Volume 20B & 20C*. Springer-Verlag, Germany. doi: 10.1007/b71424, 10.1007/b88812
16. Hastie, T., Tibshirani, R. & Friedman, J. (2009) *The Elements of Statistical Learning*. NY, USA : Springer New York.
17. Ali, M.A., Shoaee, S., Fan, S., Burn, P.L., Gentle, I.R., Meredith, P. & Shaw, P.E. (2016) Detection of Explosive Vapors: The Roles of Exciton and Molecular Diffusion in Real-Time Sensing. *ChemPhysChem*. 17(21). pp. 3350–3353. doi: 10.1002/cphc.201600767

18. Xu, F., Nishida, T., Shinohara, K., Peng, L., Takezaki, M., Kamada, T., Akashi, H., Nakamura, H., Sugiyama, K., Ohta, K., Orita, A. & Otera, J. (2017) Trimethylsilyl Group Assisted Stimuli Response: Self-Assembly of 1,3,6,8-Tetrakis(trimethylsilyl)ethynylpyrene. *Organometallics*. 36. pp. 556–563. doi: 10.1021/acs.organomet.6b007811
19. Verbitskiy, E.V., Kvashnin, Y.A., Baranova, A.A., Khokhlov, K.O., Chuvashov, R.D., Schapov, I.E., Yakovleva, Y.A., Zhilina, E.F., Shchepochkin, A.V., Makarova, N.I., Vetrova, E.V., Metelitsa, A.V., Rusinov, G.L., Chupakhin, O.N. & Charushin, V.N. (2020) Synthesis and characterization of linear 1,4-diazine-triphenylamine-based selective chemosensors for recognition of nitroaromatic compounds and aliphatic amines. *Dyes and Pigments*. 178. Art. no. 108344. pp. 1–10. doi: 10.1016/j.dyepig.2020.108344

Информация об авторах:

Чувашов Роман Дмитриевич – инженер-исследователь кафедры экспериментальной физики Физико-технологического института Уральского федерального университета (Екатеринбург, Россия). E-mail: chuvva.rd.13@gmail.com

Баранова Анна Александровна – кандидат технических наук, доцент кафедры экспериментальной физики Физико-технологического института Уральского федерального университета (Екатеринбург, Россия). E-mail: a.a.baranova@urfu.ru

Хохлов Константин Олегович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры экспериментальной физики Физико-технологического института Уральского федерального университета (Екатеринбург, Россия). E-mail: k.o.khokhlov@urfu.ru

Квашнин Юрий Анатольевич – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории гетероциклических соединений Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН (Екатеринбург, Россия). E-mail: kvashnin@ios.uran.ru

Вербицкий Егор Владимирович – доктор химических наук, директор Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН (Екатеринбург, Россия). E-mail: verbitsky@ios.uran.ru

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Chuvashov Roman D., research engineer, Department of experimental physics, Institute of Physics and Technology, Ural Federal University (Ekaterinburg, Russian Federation). E-mail: chuvva.rd.13@gmail.com

Baranova Anna A., Cand. Sc. (Engineering), associate professor, Department of experimental physics, Institute of Physics and Technology, Ural Federal University (Ekaterinburg, Russian Federation). E-mail: a.a.baranova@urfu.ru

Khokhlov Konstantin O., Cand. Sc. (Physics and Mathematics), associate professor, Department of experimental physics, Institute of Physics and Technology, Ural Federal University (Ekaterinburg, Russian Federation). E-mail: k.o.khokhlov@urfu.ru

Kvashnin Yuriy A., Cand. Sc. (Chemistry), researcher, Laboratory of heterocyclic compounds, I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Ekaterinburg, Russian Federation). E-mail: kvashnin@ios.uran.ru

Verbitskiy Egor V., Dr. Sc. (Chemistry), director, I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Ekaterinburg, Russian Federation). E-mail: verbitsky@ios.uran.ru

The authors declares no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 8.11.2023; одобрена после рецензирования 27.11.2023; принята к публикации 12.12.2023

The article was submitted 8.11.2023; approved after reviewing 27.11.2023; accepted for publication 12.12.2023