

DOI: 10.3969/j.issn.1007-5461.2024.01.003

# 基于荧光淬灭传感技术检测三硝基甲苯的研究

章美娟, 方慧雯, 卫玉娇, 杨锦宏, 汪卫华, 贺胜男\*

(安徽大学物质科学与信息技术研究院, 安徽 合肥 230601)

**摘要:** 目前针对常见爆炸物三硝基甲苯 (TNT) 的检测越来越受到重视。本研究采用低成本的芴基发绿光共轭聚合物 (FGEP) 研制荧光淬灭传感器用于检测 TNT。实验研究了 FGEP 在不同溶液浓度下形成的不同厚度薄膜对 TNT 淬灭的效率, 实验结果表明浓度为 0.5 mg/mL (厚度为 19.50 nm) 的样品薄膜在 TNT 蒸气中淬灭效率最大达到 71.71%, 基于此淬灭效率最高的样品薄膜的研究发现: 该薄膜对 TNT 的响应具有良好的可逆性; 激发光强度为 16.5 mW 时, 荧光淬灭效率最佳; 最后开展了样品在 TNT 作用下与光漂白作用下的实验研究。研究结果为后续实现一种低成本、易于制备、可重复性高且有利于工程化的爆炸物传感器提供了一定基础。

**关键词:** 光谱学; 爆炸物检测; 荧光淬灭; 泵浦能量; 有机半导体聚合物; 硝基化合物

中图分类号: TN247

文献标识码: A

文章编号: 1007-5461(2024)01-00037-10

## Detection of trinitrotoluene based on fluorescence quenching sensor technology

ZHANG Meijuan, FANG Huiwen, WEI Yujiao, YANG Jinhong, WANG Weihua, HE Shengnan\*

(Institute of Material Science and Information Technology, Anhui University, Hefei 230601, China)

**Abstract:** At present, more and more attention has been paid to the detection of common explosives trinitrotoluene (TNT). In this study, a low-cost fluorene-based green-emitting conjugated polymer (FGEP) is used to develop a fluorescence quenching sensor for the detection of TNT. The quenching efficiency of TNT by different thickness FGEP films at different solution concentrations is studied experimentally. The experimental results show that the quenching efficiency of the sample film with a concentration of 0.5 mg/mL (thickness of 19.50 nm) in TNT vapor reaches the maximum of 71.71%. Based on the study of the sample film with the highest quenching efficiency, it is found that the film has good reversibility to TNT, and when the excitation light intensity is 16.5 mW, the fluorescence quenching efficiency is the best. Finally, the experimental study of the samples under the action of TNT and

基金项目: 国家自然科学基金 (11904007)

作者简介: 章美娟 (1996 -), 女, 安徽安庆人, 研究生, 主要从事微纳元件制作与应用方面的研究。E-mail: 327054117@qq.com

导师简介: 贺胜男 (1984 -), 女, 安徽合肥人, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事微纳加工与光电检测等方面的研究。

E-mail: heshengnan@ahu.edu.cn

收稿日期: 2022-03-30; 修改日期: 2022-05-10

\*通信作者。

photobleaching is carried out. The research results provide a basis for the subsequent realization of a low-cost, easy-to-prepare, highly repeatable and engineering-friendly explosive sensor.

**Key words:** spectroscopy; explosives detection; fluorescence quenching; pumping energy; organic semiconductor polymer; nitro compound

## 0 引言

爆炸物威胁社会稳定和国家安全。对硝基炸药,特别是2,4-二硝基甲苯(DNT)和2,4,6-三硝基甲苯(TNT)的检测一直受到人们的关注<sup>[1-3]</sup>。目前,可用于爆炸物检测的技术主要有气相色谱法、质谱法、表面增强拉曼光谱法、离子迁移谱法和荧光淬灭传感技术等<sup>[4-8]</sup>,其中离子迁移谱和荧光淬灭传感技术已经被证明是可以实现现场快速测量的方法,相比于前者,荧光淬灭传感技术的灵敏度更高,且不含放射源或大功率电离源,更容易实现微型化,便于手持式的现场、实时、痕量检测<sup>[9,10]</sup>。

荧光淬灭传感技术的原理是基于荧光共轭聚合物存在共轭的 $\pi$ 电子体系, $\pi$ 电子可以沿着共轭链的主链方向迁移,电子可以自由地运动,使得激子具有更强的离域能力<sup>[11]</sup>。TNT等硝基化合物一般具有较强的受电子能力,而荧光共轭聚合物是基于氧化还原机理传感的理想材料,同时它们也是良好的电子给体<sup>[12,13]</sup>。荧光共轭聚合物与硝基甲苯分子之间形成电荷转移主客体配合物,可实现荧光淬灭效应。其中,荧光共轭聚合物,例如聚吡啶<sup>[14,15]</sup>、聚苯撑乙炔<sup>[16,17]</sup>、聚芴<sup>[18]</sup>、聚苝<sup>[19]</sup>等结构,因其独特的"分子链荧光信号放大效应",相对于小分子传感性能有较大提升。

近年来,开发合成了多种荧光共轭聚合物材料用于TNT检测。例如,Wang等<sup>[20]</sup>制备了两种分子链结构疏松的含硅聚合物PCzSiO和PCzSiPh以提高对TNT的传感性能。Senthamizhan等<sup>[19]</sup>将叠氮化功能苯乙烯共聚物与1-乙烯基苝通过1,3偶极环加成反应制备了苝-功能聚苯乙烯共聚物。随后,利用静电纺丝技术制备了苝-功能聚苯乙烯共聚物纳米纤维,在水中实现了对TNT的痕量检测,检出极限为5 nM。该技术虽然对TNT具有较高的灵敏度,但需多步才能制备而成。He等<sup>[21]</sup>成功将苝引入到共轭聚合物PPE中,合成了两种不同组成的含苝共聚物PYPE-1和PYPE-2。两种聚合物薄膜对溶于水中的TNT均表现出良好的检测效果,且对2,4-二硝基甲苯和硝基苯等物质的抗干扰能力强。Wang等<sup>[22]</sup>通过Suzuki-Miyaura交叉偶联反应成功合成了具有二苯并噻吩-S,S-二氧化物(SO)和金刚烷单元的荧光二苯基苝-苝基共聚物,提高了荧光传感材料的光稳定性和传感性能。综上所述,现行用于荧光传感的聚合物材料合成通常工艺复杂,产率低,没有标准工艺难以获得,生产成本较高。

为了获得一种易于制备、成本低廉的TNT荧光淬灭传感材料,本文尝试采用芴基发绿光共轭聚合物材料(FGEP)应用于TNT荧光淬灭传感检测实验。实验研究了不同厚度的FGEP薄膜在TNT蒸气中的淬灭效率以及相应的光漂白效应,并考察了传感薄膜在不同能量的激光泵浦下,对TNT的淬灭效果以及检测TNT灵敏度的可重复性。研究结果首次证实了FGEP检测TNT的可行性,并为后续实现一种低成本、易于制备、可重复性高且有利于工程化的爆炸物传感器提供了可能。

## 1 实验方案与装置

### 1.1 材料准备

采用低成本的FGEP来检测2,4,6-三硝基甲苯(TNT)。FGEP的吸收光谱与光致发光光谱分别采用紫外

可见分光光度计 (岛津 UV-2600 型) 和荧光分光光度计 (上海棱光 F98) 进行表征, 测试结果如图 1 所示。FGEP 吸收光谱有两个特征峰, 其中一个位于 460 nm 左右, 因此本实验采用 465 nm 的半导体激光器作为激发光源, 荧光光谱特征峰位于 540 nm 左右。

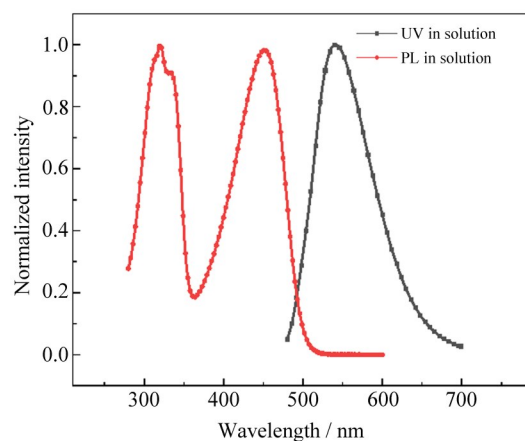


图 1 归一化紫外可见光吸收光谱与光致发光光谱

Fig. 1 Normalized UV-visible absorption spectrum and photoluminescence spectrum

## 1.2 薄膜样品制备与厚度测量

制备薄膜样品的方法有多种, 其中在衬底上旋涂溶液再蒸发溶剂是一种最简便的薄膜样品制备方法。首先是衬底处理, 将石英玻璃衬底 (30 mm × 12 mm) 浸泡于体积比为 7:3 的浓  $H_2SO_4$  和 30%  $H_2O_2$  的食人鱼溶液中 30 min, 再用去离子水冲洗, 高纯氮气吹干后放置在烘箱中去除残留的去离子水。将 FGEP 溶解于氯仿溶剂中, 配置成 6 种不同浓度的溶液样品, 溶液浓度分别为 0.25、0.5、1、2、5、10 mg/mL。在处理完成的石英玻璃上旋涂 FGEP 溶液, 旋涂薄膜的厚度由匀胶机转速和样品浓度所决定。本实验中使用 1000 rpm 的转速旋涂薄膜样品, 旋涂完成后将薄膜样品放入 80 °C 烘箱中烘烤 30 min, 以达到蒸发溶剂平整薄膜的目的。薄膜样品制备完成后, 使用 MP-L 型椭圆偏振测量仪 (武汉颐光科技公司) 测量不同浓度薄膜样品的厚度, 该椭偏仪测量一次可获取全穆勒矩阵 16 组偏振态元素以及全波段退偏参数, 且膜厚重复性测量精度高, 如对于 100 nm  $SiO_2/Si$  重复测量 30 次, 误差小于 0.005 nm<sup>[23]</sup>。

## 1.3 荧光淬灭检测实验

FGEP 薄膜样品用于 TNT 荧光淬灭检测的实验装置如图 2 所示。实验系统由激光器、中性密度滤波片、样品检测区和光纤光谱仪组成。共轭聚合物荧光淬灭传感系统实验方法如图 3 所示: 首先将制备好的薄膜样品置于比色皿内, 包有 TNT 粉末的脱脂棉粘在高温陶瓷片上, 然后将高温陶瓷片盖在比色皿顶部。通电后的高温陶瓷片能迅速升温使比色皿内部充满饱和的 TNT 蒸气。实验中采用 DL-462-1000-T2 型半导体激光器 (波长为 465 nm, 激发电源为 ADR-1805) 泵浦薄膜样品。通过调节中性密度滤波片改变入射光强度并使用海洋光学的光纤光谱仪 (USB 2000) 测量输出光谱。

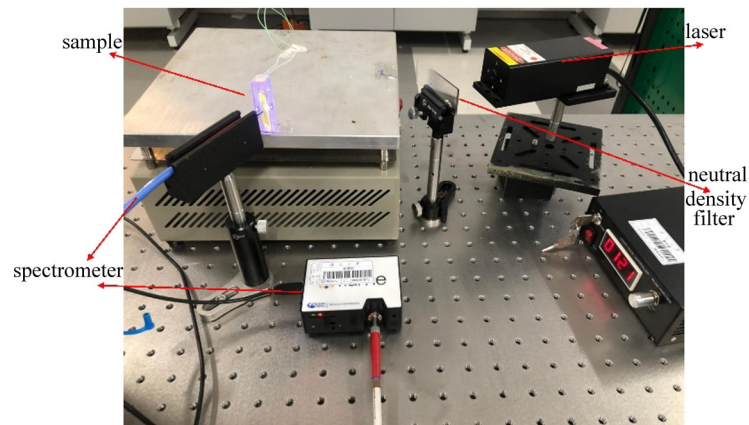


图2 实验装置实物图

Fig. 2 Physical diagram of experimental device

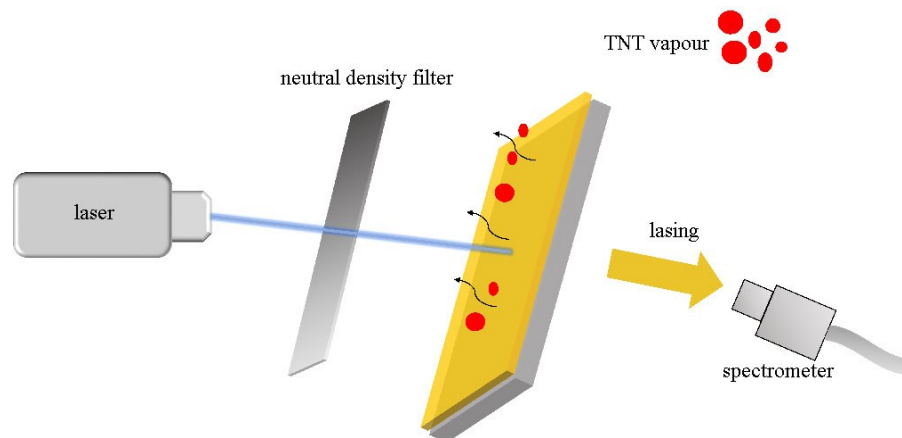


图3 共轭聚合物荧光淬灭传感实验方法示意图

Fig. 3 Schematic diagram of conjugated polymer fluorescence quenching sensing experiment method

## 2 实验结果及分析

### 2.1 不同浓度 FGEP 旋涂膜对 TNT 检测效果的影响

一般情况下,对于有机薄膜传感器,其传感能力依赖于薄膜的厚度,并且随着聚合物薄膜厚度的增加,荧光淬灭明显减小。例如, Yang 等<sup>[24]</sup>报道了一种导电聚合物,当薄膜厚度从 2.5 nm 增加到 20 nm 时,其对 TNT 的淬灭效率降低了大约四倍。为了研究 FGEP 薄膜厚度对 TNT 荧光淬灭传感效应的影响,选用了 6 种不同浓度 (0.25、0.5、1、2、5、10 mg/mL) 溶液,将其旋涂于石英衬底上制备薄膜,用椭偏仪测得的薄膜厚度分别为 8.30、19.50、27.40、32.17、40.00、89.54 nm。将得到的薄膜暴露在饱和的 TNT 蒸气中,随后使用 FGEP 最大吸收峰附近的 465 nm 激光泵浦薄膜样品,使用光纤光谱仪记录 360 s 时间内的荧光光谱强度,实验测得 6 种浓度的 FGEP 薄膜的激发强度在 TNT 蒸气中随时间变化曲线如图 4 所示。

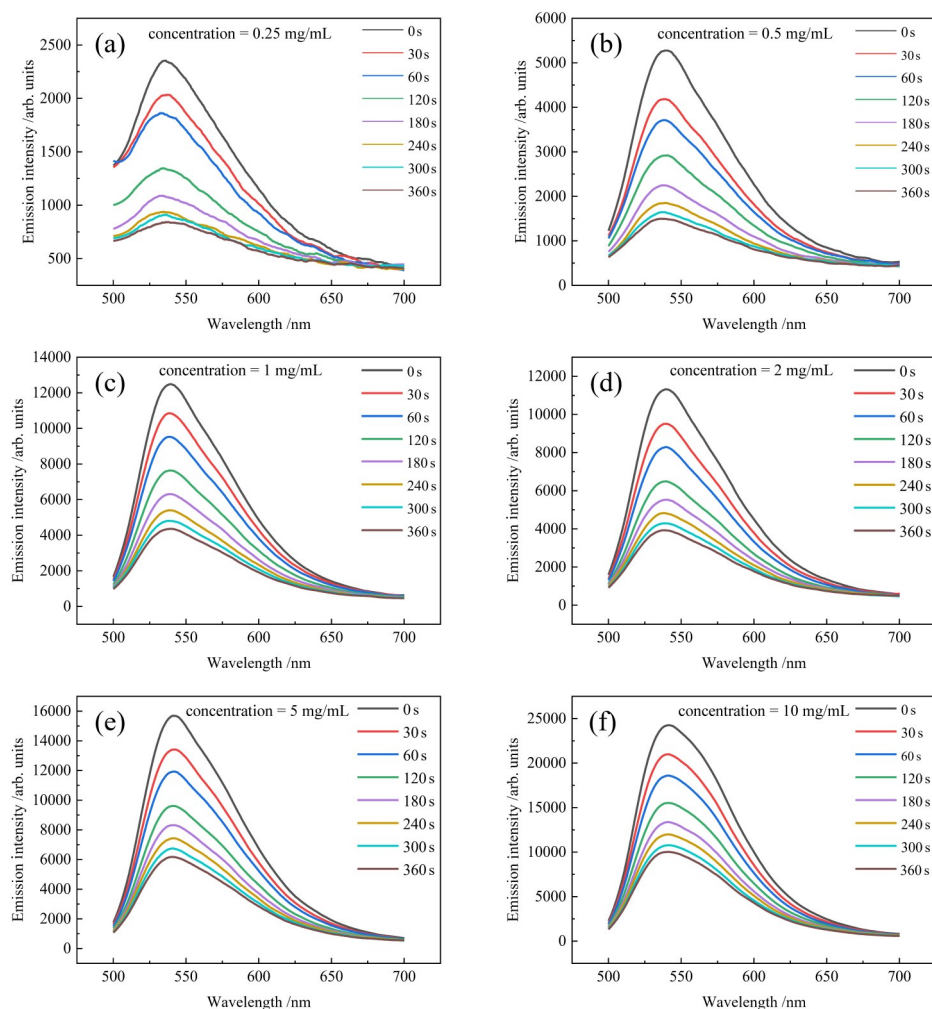


图 4 不同浓度 FGEP 旋涂膜荧光强度随时间变化图。(a) 0.25 mg/mL; (b) 0.5 mg/mL; (c) 1 mg/mL; (d) 2 mg/mL; (e) 5 mg/mL; (f) 10 mg/mL

Fig. 4 Fluorescence intensity of FGEP film with different concentration changes with time. (a) 0.25 mg/mL; (b) 0.5 mg/mL; (c) 1 mg/mL; (d) 2 mg/mL; (e) 5 mg/mL; (f) 10 mg/mL

依据荧光淬灭效率表达式可得不同浓度 FGEP 样品膜厚与 360 s 时的淬灭效率, 如表 1 所示。其中荧光淬灭效率表达式为<sup>[25]</sup>

$$QE = (1 - I/I_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $I_0$  是薄膜初始状态下的最大发射荧光强度,  $I$  为薄膜暴露于淬灭剂某一时刻的最大发射荧光强度。相同条件下  $QE$  值越高, 则淬灭效率越高, 表明其对被检测物质灵敏性越高。

表 1 不同浓度不同厚度的 FGEP 样品薄膜暴露在饱和 TNT 蒸气中 360 s 时的淬灭效率

Table 1 Quenching efficiency of FGEP sample films with different concentration and thickness when exposed to saturated TNT vapor for 360 s

Property	Concentration of solution / (mg·mL <sup>-1</sup> )					
	0.25	0.5	1	2	5	10
Film thickness / nm	8.30	19.50	27.40	32.17	40.00	89.54
Quenching efficiency / %	64.27	71.71	65.10	65.43	60.72	58.71



表1研究发现溶液浓度为0.5 mg/mL (厚度为19.50 nm) 的薄膜样品对TNT灵敏性最高, 360 s的淬灭效率可达到71.71%。浓度0.25 mg/mL (厚度约为8.30 nm)。1 mg/mL (厚度约为27.40 nm) 与浓度2 mg/mL (厚度约为32.17 nm) 薄膜样品的荧光淬灭效率相当, 为65%左右。另外, 随着溶液浓度增加, 当样品厚度增加时, 经过360 s淬灭的样品淬灭效率逐渐降低 (5 mg/mL时淬灭效率为60.72%, 10 mg/mL时淬灭效率为58.71%)。产生这种现象的原因可能是被测物分子在共轭物薄膜中扩散引起荧光淬灭时, 薄膜过厚情况下, TNT与FGEP薄膜之间的强相互作用导致其向较厚薄膜内部扩散缓慢, 同时能量迁移的距离有限<sup>[24]</sup>, 导致在较厚的薄膜中产生较低的淬灭效率。

## 2.2 FGEP旋涂薄膜对TNT的荧光传感可逆性

在实际应用中, 聚合物传感薄膜的可逆性和可重复使用性是衡量其能否器件化的重要参数。当爆炸物分子从聚合物传感薄膜上脱附之后, 传感薄膜的荧光强度应当能很好地恢复才具有实际应用价值, 接下来对FGEP薄膜的可逆性进行实验研究。选用对爆炸物响应能力最好的0.5 mg/mL的薄膜 (厚度约为19.50 nm)进行可逆性传感测试。未加入TNT时记录其最大发射强度, 将样品暴露于TNT饱和蒸气360 s后记录其最大发射强度, 然后真空干燥样品使TNT脱附后, 再重新记录发射光谱的最大强度, 并重复上述过程。如图5所示, 即便在TNT蒸气中暴露了7次后, 样品薄膜淬灭效率仅下降8.34%。淬灭效率的略微降低可能是因为TNT分子未完全脱附, 部分结构已失去活性。

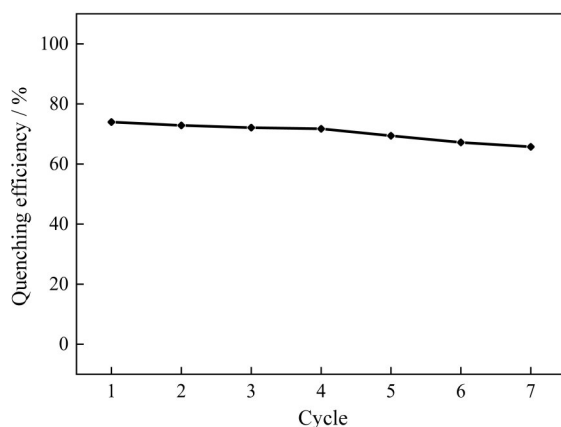


图5 0.5 mg/mL的FGEP旋涂薄膜对TNT的荧光传感可逆曲线

Fig. 5 Reversible fluorescence sensing curve of 0.5 mg/mL FGEP film for TNT

## 2.3 不同泵浦光功率对TNT荧光淬灭效果的影响

下面探究不同泵浦光强度对TNT荧光淬灭效果的影响。首先, 取0.5 mg/mL的FGEP薄膜样品与饱和TNT蒸气接触, 采用中性密度滤波片调节激光功率。FGEP薄膜样品在不同激光功率激发下, 对TNT淬灭效率的结果如图6所示, 随着激光功率的增加, TNT的荧光淬灭效率逐渐增加, 当激光功率调节至16.5 mW时, 荧光淬灭效率达到最大, 随后激光功率继续增大, TNT淬灭效率开始出现下降。这可能是因为太高的激光能量会破坏聚合物的分子链结构, 使薄膜样品产生不可逆损伤, 从而降低了TNT的淬灭效率。

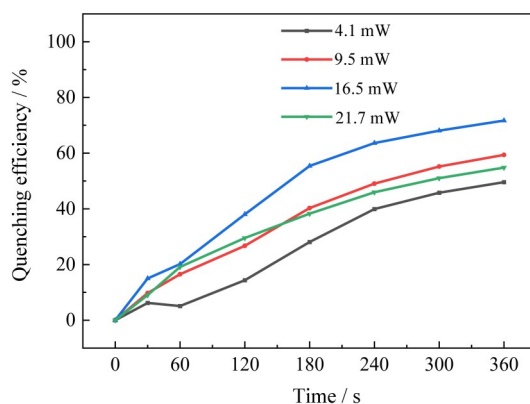


图6 不同激光强度下FGEP旋涂膜对TNT检测淬灭效率曲线

Fig. 6 Quenching efficiency curves of FGEP spin coating film for TNT detection under different laser intensity

## 2.4 不同激光强度下FGEP薄膜光漂白效应及其对荧光淬灭效果的影响

实际应用中还需要考虑薄膜的荧光光漂白问题, 为此研究了0.5 mg/mL的FGEP薄膜样品在不同激光功率照射下的自淬灭效率和荧光寿命, 荧光寿命定义为薄膜样品输出的荧光强度降低到初始荧光强度的  $1/e$  时所需要的时间<sup>[26]</sup>, 实验结果如图7所示。薄膜的荧光寿命随着泵浦光能量的增加而逐渐缩短, 激光功率为4.1 mW时, 荧光寿命最长, 当激光功率不断增大时, 其荧光寿命急剧缩短。荧光寿命与激光功率大小成反比趋势。因此, 在荧光淬灭传感的实际应用中, 需要综合考虑淬灭效率与荧光寿命。

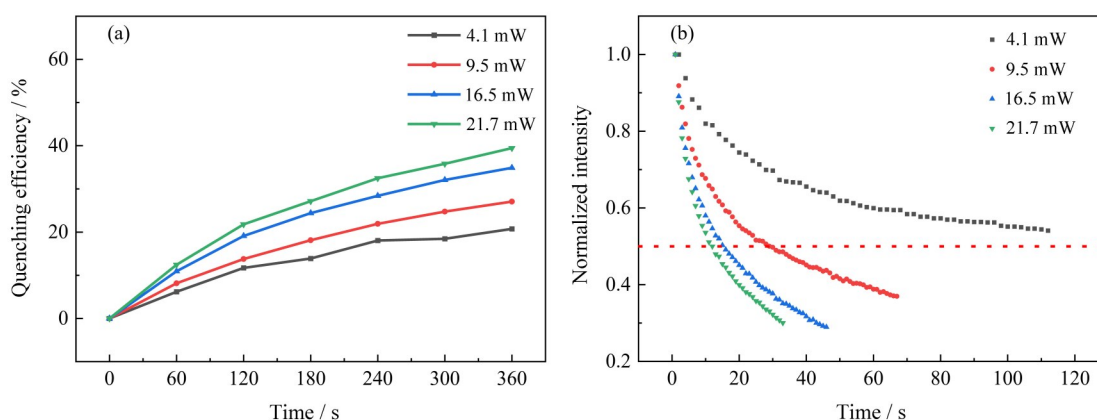


图7 不同激光强度下FGEP旋涂膜自淬灭情况。(a) 自淬灭效率曲线; (b) 薄膜样品寿命曲线

Fig. 7 Self-quenching of FGEP film under different laser intensity. (a) Self-quenching efficiency curve; (b) Film sample life curve

为了考察FGEP薄膜经历一定光漂白作用后对TNT淬灭活性的影响, 在基于浓度为0.5 mg/mL的薄膜样品上, 分别进行了自淬灭、TNT淬灭和先自淬灭一段时间再加入TNT的淬灭实验。实验设置激光功率为16.5 mW, 三个淬灭过程的淬灭效率如图8所示。

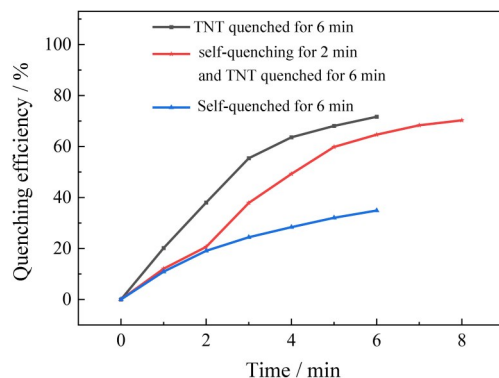


图8 三种淬灭过程的淬灭效率对比

Fig. 8 Comparison of quenching efficiency of three quenching processes

实验结果显示, FGEP 薄膜在没有加入 TNT 样品时由于光漂白也存在一定的荧光衰减, 但 FGEP 薄膜在 TNT 气氛下的淬灭效率 (黑色曲线) 远远高于由荧光漂白引起的淬灭 (蓝色曲线), 而且当 FGEP 薄膜被激光泵浦并产生一定的光漂白效应后再加入 TNT 分子, 荧光淬灭效率在此处发生突变而大幅增加 (红色曲线), 并且在经历同样的 6 min 淬灭后, 其淬灭效率与直接加入 TNT 淬灭 6 分钟的效率相当, 可以表明即便出现一定的光漂白效应后, FGEP 薄膜对 TNT 仍然表现出较好的荧光淬灭效果。

### 3 结 论

采用了易于制备且成本低廉的苝基发绿光共轭聚合物研制了荧光淬灭传感器, 开展了检测 TNT 的实验研究。首先开展了不同浓度薄膜样品对 TNT 蒸气的荧光淬灭效果实验, 结果显示浓度为 0.5 mg/mL (膜厚 19.50 nm) 的薄膜样品对 TNT 的淬灭效率最高, 360 s 后的淬灭效率可达 71.71%, 并且 FGEP 薄膜在多次吸附和脱附 TNT 后, 仍然能够保持较好的探测灵敏度, 证明了 FGEP 薄膜对 TNT 的响应具有良好的可逆性, 在实际工程应用中可多次重复使用。随后使用膜厚 19.50 nm 样品进行不同激光功率泵浦下薄膜的荧光衰减对 TNT 蒸气的荧光淬灭效果实验, 结果表明随着激光功率的增加, 对 TNT 的淬灭效率也逐渐增加, 当激光功率在 16.5 mW 时淬灭效率达到最大, 继续增加激光功率, 对 TNT 的淬灭效率出现下降, 并且薄膜的荧光寿命也急剧缩短, 所以激光功率的选取需要结合薄膜的荧光漂白效应综合考虑。最后开展了在 TNT 作用下与光漂白作用下的淬灭效率对比实验, 表明虽然薄膜受荧光漂白的影响, 自身存在一定的衰减, 但衰减效率远小于被 TNT 淬灭的效率, 并且发生光漂白后的薄膜样品仍然能够保持对 TNT 较高的探测灵敏度。

#### 参考文献:

- [1] Yang J S, Swager T M. Porous shape persistent fluorescent polymer films: An approach to TNT sensory materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, 120(21): 5321-5322.
- [2] Şen F B, Beğić N, Bener M, et al. Fluorescence turn-off sensing of TNT by polyethylenimine capped carbon quantum dots [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2022, 271: 120884.



- [3] Li K K, Wang L X, Chen J M, *et al.* Detecting methylphenethylamine vapor using fluorescence aggregate concentration quenching materials [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 334: 129629.
- [4] Xu M, Liu D, Sun P, *et al.* Degradation of 2, 4, 6-Trinitrotoluene (TNT): Involvement of protocatechuate 3, 4-dioxygenase (P34O) in *butiauxella* sp. S19-1 [J]. *Toxics*, 2021, 9(10): 231.
- [5] Burns D, Mathias S, McCullough B J, *et al.* Ambient ionisation mass spectrometry for the trace detection of explosives using a portable mass spectrometer [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2022, 471: 116735.
- [6] Gao R K, Song X F, Zhan C B, *et al.* Light trapping induced flexible wrinkled nanocone SERS substrate for highly sensitive explosive detection [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 314: 128081.
- [7] Berdybaeva S T, Tel'minov E N, Solodova T A, *et al.* Spontaneous and stimulated emission of thin-film polymer structures in the presence of nitrotoluene vapour [J]. *Quantum Electronics*, 2021, 51(3): 206-210.
- [8] Xu Y X, Wu X F, Chen Y H, *et al.* Star-shaped triazatruxene derivatives for rapid fluorescence fiber-optic detection of nitroaromatic explosive vapors [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(38): 31915-31918.
- [9] Lu R Q, Yuan W Z, Croy R G, *et al.* Metallocalix[4]arene polymers for gravimetric detection of *N*-Nitrosodialkylamines [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(47): 19809-19815.
- [10] Liu G J, Abdurahman A, Zhang Z X, *et al.* New three-component conjugated polymers and their application as super rapid-response fluorescent probe to DNT vapor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 296: 126592.
- [11] Kayhomayun Z, Ghani K, Zargoosh K. Surfactant-assisted synthesis of fluorescent SmCrO<sub>3</sub> nanopowder and its application for fast detection of nitroaromatic and nitramine explosives in solution [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 247: 122899.
- [12] Zyryanov G V, Kopchuk D S, Kovalev I S, *et al.* Chemosensors for detection of nitroaromatic compounds (explosives) [J]. *Russian Chemical Reviews*, 2014, 83(9): 783-819.
- [13] Rochat S, Swager T M. Conjugated amplifying polymers for optical sensing applications [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(11): 4488-4502.
- [14] Ding Z C, Zhao Q Q, Xing R B, *et al.* Detection of explosives with porous xerogel film from conjugated carbazole-based dendrimers [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(4): 786-792.
- [15] Nie H R, Zhao Y, Zhang M, *et al.* Detection of TNT explosives with a new fluorescent conjugated polycarbazole polymer [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(4): 1234-1236.
- [16] Cox J R, Müller P, Swager T M. Interrupted energy transfer: Highly selective detection of cyclic ketones in the vapor phase [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(33): 12910-12913.
- [17] Liu Q F, Qiu K Q, He S N, *et al.* Structure dependence of lasing action in organic polymer films on DFB gratings for dinitrotoluene vapor detection [J]. *Analyst*, 2016, 141(13): 4018-4023.
- [18] Thomas III S W, Amara J P, Bjork R E, *et al.* Amplifying fluorescent polymer sensors for the explosives taggant 2, 3-dimethyl-2, 3-dinitrobutane (DMNB) [J]. *Chemical Communications*, 2005, 36: 4572-4574.
- [19] Senthamizhan A, Celebioglu A, Bayir S, *et al.* Highly fluorescent pyrene-functional polystyrene copolymer nanofibers for enhanced sensing performance of TNT [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(38): 21038-21046.
- [20] Wang E, Sun D M, Li H H, *et al.* High efficiency organosilicon-containing polymer sensors for the detection of trinitrotoluene and dinitrotoluene [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(28): 6756-6760.
- [21] He G, Yan N, Yang J Y, *et al.* Pyrene-containing conjugated polymer-based fluorescent films for highly sensitive and selective sensing of TNT in aqueous medium [J]. *Macromolecules*, 2011, 44(12): 4759-4766.
- [22] Wang Y R, Gao Y X, Chen L, *et al.* Fluorescent diphenylfluorene-pyrenyl copolymer with dibenzothiophene-*S*, *S*-dioxide and adamantane units for explosive vapor detection [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(7): 4853-4860.

- [23] Jia J L, Zhang X R, Zhao Z D, *et al.* Recognition of polarization rotation in vector vortex beam enabled by rotational Doppler effect [J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2022, 39(2): 286-292.  
贾俊亮, 张笑儒, 赵子丹, 等. 用旋转多普勒方法解析矢量涡旋光的偏振特征 [J]. 量子电子学报, 2022, 39(2): 286-292.
- [24] Yang J S, Swager T M. Fluorescent porous polymer films as TNT chemosensors: Electronic and structural effects [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, 120(46): 11864-11873.
- [25] Narayanan A, Varnavski O P, Swager T M, *et al.* Multiphoton fluorescence quenching of conjugated polymers for TNT detection [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(4): 881-884.
- [26] Lin D Y, Niu J J, Liu X B, *et al.* Phasor analysis of fluorescence lifetime data and its application [J]. *Acta Physica Sinica*, 2020, 69(16): 313-325.  
林丹樱, 牛敬敬, 刘雄波, 等. 荧光寿命数据的相量分析及其应用 [J]. 物理学报, 2020, 69(16): 313-325.