

综论

用于常见环境污染物检测的柔性荧光传感器

丁赫宇, 刘慧景*, 雷学博, 李 婵

(西安工程大学 纺织科学与工程学院, 陕西 西安 710048)

摘要: 随着工业化进程的不断推进, 环境污染问题日益突出, 研发针对不同种类污染物检测的传感器及其阵列对治理环境污染、保障人们健康生活意义重大。具有检测灵敏度高、响应速度快等特征的荧光分子探针逐渐成为污染物检测的重要工具, 将其通过物理或化学方法固定于柔性基质表面制备的荧光传感薄膜是一种发展潜力巨大的微量物质检测装置, 具有操作简单、便于携带、尺寸可调和不污染待测体系等优势, 尤其是对当前引起广泛关注的智能可穿戴材料的研究具有极大的促进作用。该文综述了近几年基于荧光探针技术的柔性传感薄膜与器件对常见气相、液相环境污染物进行检测的研究现状, 并总结了该领域目前存在的一些问题和挑战, 展望了该技术在传感单元和基底多元拓展和优化、复合型柔性传感器阵列、环境友好型薄膜再生技术等方面的未来发展方向。

关键词: 荧光探针; 柔性传感; 薄膜; 检测技术; 研究进展

中图分类号: O657.3; X830 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 07-1494-10

Flexible fluorescent sensors for detection of common environmental contaminants

DING Heyu, LIU Huijing*, LEI Xuebo, LI Chan

(School of Textile Science and Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, Shaanxi, China)

Abstract: With the continuous progress of industrialization, environmental pollution has become an increasingly prominent problem. The development of sensors and their arrays specifically designed to detect different types of pollutants is significant for the management of environmental pollution and the protection of people's health. Fluorescent molecule probes with high detection sensitivity and fast response have gradually become important tools for pollutants detection. Fluorescent sensing membranes prepared from fixation of probes on flexible substrates through physical or chemical methods are devices of huge potential for detection of trace substances, which exhibit advantages including simple operation, convenient portability, adjustable size, and non-pollution to the test system, especially its great promotion in research on intelligent wearable materials, and have attracted widespread attention. Here, the research status of flexible sensing membranes and devices based on fluorescent probe technology for the detection of common gaseous and liquid environmental pollutants in recent years was reviewed. Moreover, the existing problems and challenge in this field were summarized. The future development direction of this technology in multiple expansion and optimization of sensor unit and substrate, composite flexible sensor array, and environmentally friendly film regeneration technology was also prospected.

Key words: fluorescent probes; flexible sensing; thin membranes; detection techniques; research progress

科技迅速发展的背后, 环境问题日益突出。工业生产以及日常生活中产生的大量有毒有害污染物

严重威胁着生态环境和人体健康。为了贯彻可持续发展战略, 加快生态文明建设, 污染治理势在必行。

收稿日期: 2023-07-20; 定用日期: 2023-09-19; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230595

基金项目: 国家自然科学基金青年项目 (21802106); 中国博士后科学基金面上项目 (2019M653860XB); 陕西省教育厅科研计划项目 (23JY030)

作者简介: 丁赫宇 (1997—), 男, 硕士生, E-mail: dhydingheyu@126.com。联系人: 刘慧景 (1985—), 男, 副教授, E-mail: liuhuijing@xpu.edu.cn。

检测是治理的前提, 针对一些常见的污染物, 如何高效地检测一直是传感器研究的重点之一^[1-5]。目前, 主要的检测手段包括气相色谱-质谱 (GC-MS) 法、电化学法、荧光探针技术等^[6-9]。其中, GC-MS 法具有强大的分离能力和较高的灵敏度, 但由于仪器体积大、操作复杂等原因, 应用受限; 电化学法检测灵敏度高, 但选择性弱。相比之下, 荧光探针技术不仅灵敏度高、选择性强、响应速度快, 而且操作简单、便于携带^[10-15]。

基于荧光探针技术制备的传感薄膜与器件是一类通过物理或化学方法, 将荧光探针与基质结合制得的对外界刺激快速可逆响应的荧光传感器^[16-22], 根据基质的不同, 大致可分为硬质板基与柔性基两种, 其不仅成本低廉、检测迅速、信号明确, 而且小巧方便、操作简单, 作为一种新兴手段被广泛应用于污染物检测。另外, “薄膜荧光传感器”入选国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 公布的 2022 年度化学领域十大新兴技术, 在生命科学、食品安全和化工等领域均具有巨大的发展潜力。本课题组一直从事多功能荧光探针分子的合成及薄膜化应用, 通过化学合成和薄膜材料的表界面修饰, 制备的新型传感材料实现了对有机挥发性气体、有机液体等环境敏感物的可视化区分检测^[23-25]。根据柔性荧光传感器在环境污染检测方面的相关研究, 发现目前报道的荧光传感薄膜多基于硅胶板或玻璃板等硬质板基, 对纸张、纤维或织物等柔性基底的传感器鲜有集中报道, 而这些具有柔性基底的荧光传感器因其独特的优势有望促进物联网、智能可穿戴等设备的研发, 实现对污染物更高效的检测, 具有广阔的应用前景^[26-28]。

本文以柔性荧光传感器作为切入点, 对柔性荧光传感器的优势及其在气相、液相环境污染物, 包括挥发性有机气体 (VOCs)、有毒无机气体、重金属离子和有害非金属离子等的检测中的应用进行了综述, 对该领域目前遇到的问题与挑战进行了总结。

1 有毒有害气体的检测

1.1 VOCs 的检测

VOCs 是指常温下饱和蒸汽压 > 70 Pa、常压下沸点在 260 °C 以下的有机化合物; 或在 20 °C 下, 蒸汽压 ≥ 10 Pa 且具有挥发性的有机化合物。这类化合物不仅会污染大气环境, 还会对接触者的身体造成极大的危害, 轻则带来头晕、恶心, 重则导致中毒、休克, 还会直接或间接地引发哮喘、视神经损伤、肺癌和肾衰竭等一系列疾病^[29-31]。鉴于 VOCs 可能对人体健康造成的危害, 研发能够对 VOCs 进行精

准、快速响应的便携式可穿戴传感器具有极大的实用价值^[32-35]。图 1 为柔性荧光传感器检测 VOCs 等污染物的示意简图。

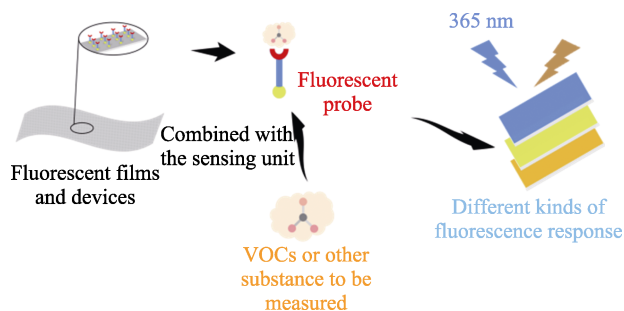
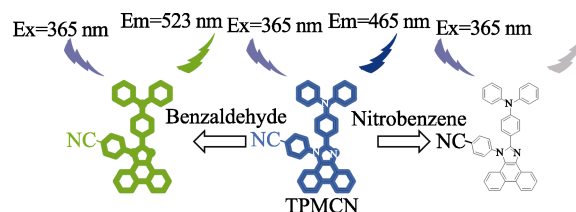


图 1 柔性荧光传感薄膜与器件检测示意图

Fig. 1 Schematic diagram of flexible fluorescence sensing films and devices detection

1.1.1 芳香族挥发性有机物的检测

苯系物是苯、甲苯、乙苯、硝基苯和苯甲醛等苯及其衍生物的总称^[36-37]。暴露于空气中的苯系物不仅会污染环境, 而且由于具有神经毒性和遗传毒性, 易对人体造成损伤。人体长期接触苯系物将大大增加患贫血症和白血病的风险。国际上通常采用气相色谱法 (GC) 对苯系物进行检测, 但该方法很难实现对其实时、原位检测^[38-39]。受杂化局域-电荷转移激发态 (HLCT) 分子材料的特殊荧光响应机制的启发, CHENG 等^[40]以三苯胺菲咪唑 (TPM) 为电子供体、苯甲腈为电子受体, 设计合成了一种用于快速选择性检测苯甲醛和硝基苯的有机小分子荧光探针 TPMCN (图 2), 并通过旋涂的方法制备了 TPMCN 薄膜和便携式纸条。结果表明, TPMCN 对苯甲醛表现出明显的荧光增强效应, 检测限为 2.17 $\mu\text{mol/L}$ 。气态和液态硝基苯对 TPMCN 的荧光光谱却表现出高效的猝灭效应, TPMCN 滤纸和薄膜可快速检测硝基苯气体, 检测限为 0.88 mg/m^3 , 而且其制备成本低廉、可重复使用。对该体系荧光传感机理的研究发现, TPMCN 对待分析物的检测遵循光诱导电子转移 (PET) 机制。该研究首次将 HLCT 荧光材料用于芳香族化合物的检测, 相较于同类型传感器, 具有较低检测限。



Ex 代表激发波长; Em 代表发射波长, 下同

图 2 TPMCN 对苯甲醛和硝基苯的响应示意图^[40]
Fig. 2 Schematic diagram of TPMCN response to benzaldehyde and nitrobenzene^[40]

制备的薄膜基荧光传感器实现了对硝基苯类气体的快速检测，在安保、反恐及国防领域具有较大的应用潜力。

最近，XIAO 等^[41]利用溶剂热法合成了一种基于 3,5-二羧基苯氧基环磷酸酯 (H₁₂HDPCP) 的发光铀金属有机骨架，可用于芳香醛和硝基化合物的检测。该结构通过铀氧团簇和尿酰基单元与 HDPCP¹²⁻ 连接，形成一个三维多孔框架。此外，还利用旋涂法制备了荧光薄膜 U-hdpcp@PVA (图 3)。

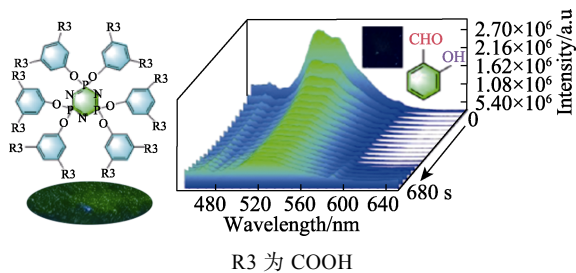


图 3 U-hdpcp@PVA 结构及其膜检测邻羟基苯甲醛蒸汽的荧光发射光谱^[41]

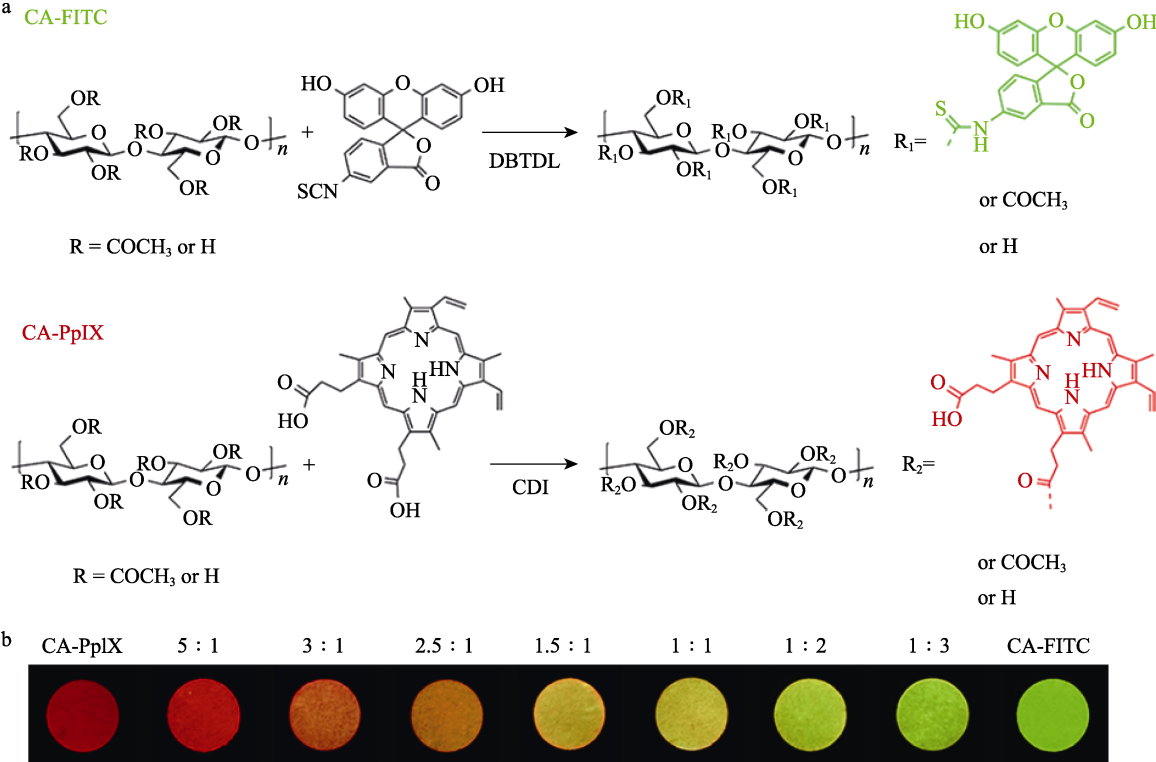
Fig. 3 Structure of U-hdpcp@PVA and fluorescence emission spectra of its film for detection of salicylaldehyde vapors^[41]

该薄膜表现出优异的荧光发射特性，并能通过“Turn-on”响应机制对芳香醛和硝基化合物进行荧光传感。对邻羟基苯甲醛 (SA) 的检测限为

0.115 mmol/L，对 2,4,6-三硝基苯酚 (TNP) 的检测限为 0.84 mmol/L。结果表明，芳香醛和硝基化合物对 U-hdpcp@PVA 薄膜均有不同程度的荧光猝灭。

1.1.2 胺类挥发性气体的检测

胺类气体是一类具有强烈刺激性气味的挥发性气体，易损伤人体呼吸系统、消化系统以及神经系统^[42-43]。其中，由微生物活动导致氨基酸分解产生的胺类化合物被称作生物胺^[44-45]，这类化合物也被认为是监测食品质量和辅助诊断疾病的重要生物标志物^[46-47]。如何开发针对胺类气体快速、准确的低成本监测方法，受到越来越多的关注。JIA 等^[48]通过静电纺丝法制得了一种具有优异胺响应的纤维素基比率荧光薄膜，利用纤维素链上的活性羟基，分别将 2 个具有聚集诱导荧光猝灭 (ACQ) 效应的荧光团异硫氰酸荧光素 (FITC) 和原卟啉 IX (PpIX) 共价键合在醋酸纤维素 (CA) 上，由于纤维素骨架的锚接和稀释效应与 ACQ 基团之间的静电斥力相互协同，有效克服了 ACQ 分子间的 $\pi-\pi$ 堆砌作用，抑制了 ACQ 分子的聚集和自猝灭 (图 4a)。合成的 CA-FITC 和 CA-PpIX 具有部分重叠的激发带 (350~525 nm) 和不同的发射带 (475~600、600~700 nm)。基于这一特性，将具有绿色发射的 CA-FITC 与具有红色发射的 CA-PpIX 以不同质量比混合，制得了一系列初始荧光可调的纤维素基双发射荧光材料 (图 4b)。



DBTD 为二月桂酸二丁基锡；CDI 为代表 N,N'-羰基二咪唑

图 4 纤维素基比率荧光材料的合成示意图 (a)；在 365 nm 紫外光下，CA-PpIX 与 CA-FITC 以不同的质量比混合物的照片 (b)^[48]

Fig. 4 Schematic illustration of synthesis of cellulose-based ratiometric fluorescent material (a); Photos of mixtures of CA-PpIX and CA-FITC with different mass ratios at 365 nm UV light (b)^[48]

该材料在 $3.8\sim 1.9\times 10^4$ mg/m^3 的检测范围内对 NH_3 表现出敏感、快速的荧光比率型响应, 且在同一浓度下对 NH_3 、二乙胺、三乙胺、腐胺、组胺等生物胺均有不同程度的荧光响应。该纳米纤维薄膜成功实现了对海虾新鲜度的原位可视化监测。该研究利用 ACQ 分子和纤维素共价键合的方法, 解决了 ACQ 分子聚集的问题。对比发现, 该柔性传感器拥有较低的检测限、较广的检测范围, 且区别于同类型传感器, 该双发射荧光传感器对胺类气体的引入表现出明显的荧光增强, 这使其不易受外界因素干扰, 具有极高的推广应用价值。

1.1.3 醇类挥发性气体的检测

空气中的醇类蒸汽, 如乙醇蒸汽, 人体长期吸入会产生刺激呼吸道黏膜、消耗人体内维生素 B_1 、增加肝脏负担、造成大脑功能紊乱等不良反应^[49-51]。基于对便携式乙醇检测装置的迫切需要, KSENOFONTOV 等^[52]研发了一种对乙醇蒸汽高度敏感的柔性荧光传感器 $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ (图 5)。该传感器通过在乙基纤维素中掺杂双核 $\text{Zn}(\text{II})$ 配合物制得, 由于纤维素基质孔隙率高, 增大了传感器对空气中乙醇蒸汽的吸附率。该传感器对混合气体中乙醇蒸汽的检测限为 1.15×10^{-3} mg/m^3 , 响应时间 < 5.0 s, 且在乙醇蒸汽氛围中表现出快速的荧光猝灭, 这是由于乙醇分子在 $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ 螺旋化的 $\text{Zn}(\text{II})$ 原子上额外配位, 形成了超分子配合物。对荧光传感机制的研究表明, 该传感器对乙醇蒸汽的检测遵循 PET 机制。与同类型传感器相比, 该传感器不仅制作成本低, 且具有选择性强、检测限低、响应迅速、使用方便等优点, 可在工业生产和实验室设施中实时监测空气中乙醇的含量。

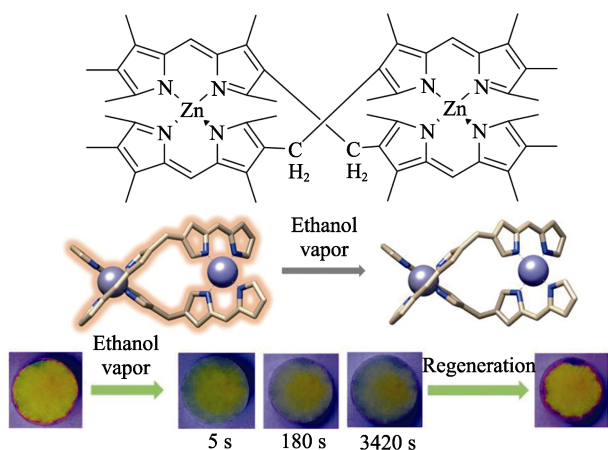


图 5 $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ 的结构与乙醇气体氛围下传感器的变化^[52]
Fig. 5 $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ structure and change of sensor in ethanol atmosphere^[52]

由于人呼出空气中的乙醇浓度可以与血液中的酒精浓度相关联, 所以该传感器还可推广制作检测人呼出气体中乙醇含量的便携式气体检测装置。

1.1.4 醛类挥发性气体的检测

甲醛 (FA) 是一种常见的室内污染物, 人如果长时间接触甲醛气体, 将会对皮肤、眼睛、呼吸道及神经系统造成不可逆的损伤, 对孕妇、幼儿等特殊人群的危害更大。因此, 针对环境中甲醛的迅速、灵敏检测很有必要^[53]。以 1,8-萘酰亚胺为荧光响应基团的荧光探针具有斯托克斯位移大、光稳定性好等优点, 在生命科学、医学、环境检测等领域已有显著的应用成果^[54-55]。例如: 通过在 1,8-萘酰亚胺 4 号位上引入胍基, 因为 PET 和荧光共振能量转移 (FRET) 效应的影响, 可实现对甲醛气体的识别响应^[56-58]。WANG 等^[59]利用这种方法合成了 *N*-丙基-4-胍萘酰亚胺 (PHN), 随后将 PHN 嵌入金属有机框架 (MOF) 中制得了 PHN@MOF 荧光探针 (图 6), 并通过涂覆的方法制备了比色试纸, 用于可视化检测空气中的 FA。其中, PHN 的联氨基团作为与 FA 的特异性反应基团, MOF 提供了 FA 的特异性富集孔道。由于 MOF 对 FA 的选择性吸收和富集, PHN@MOF 与游离 PHN 相比, 对 FA 的响应灵敏度增强, 检测限为 0.173 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 。制得的柔性传感器对 FA 的响应遵循 PET 机制。这项工作将荧光团 PHN 嵌入 MOF 中, 这种将客体识别分子嵌入到宿主多孔纳米材料中以提高选择性和灵敏度的策略, 为甲醛光学传感器的制备提供了一种简单、低成本的方法。

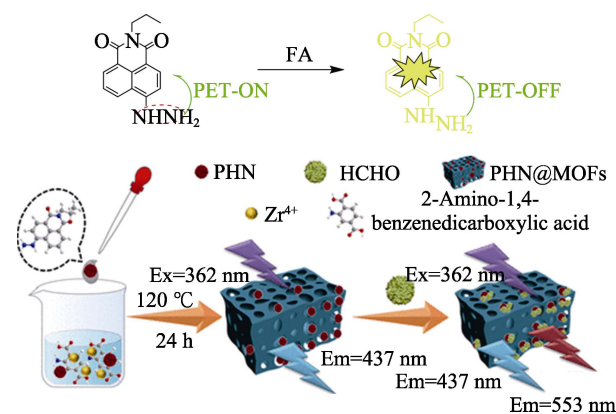


图 6 PHN@MOF 探针检测 FA 的示意图^[59]
Fig. 6 Schematic illustration of PHN@MOF probe for detection of FA^[59]

1.1.5 羧酸类挥发性气体的检测

羧酸类挥发性气体如甲酸, 在浓度较大时非常危险, 高浓度的甲酸/空气混合物具有爆炸性和很强的腐蚀性, 如果不慎吸入或直接接触, 均会对人体造成严重的损伤^[60-61]。WU 等^[62]报道了一种可用于甲酸蒸汽检测的高性能荧光纳米薄膜传感器 (图 7)。纳米膜是利用四酰胍基杯[4]芳烃 (CATH) 上的酰胍基与四醛基四苯乙烯 (ETBA) 上的醛基发生缩合反应, 并在潮湿空气/二甲基亚砜 (DMSO) 界面上

自组装制得的。具体方法是,将二者溶于 DMSO,随后将混合溶液滴铸在玻璃板上并在潮湿的空气中孵育。孵育过程中, CATH 中丰富的氢键位点促使 CATH 分子在潮湿空气/DMSO 界面上进行自组装,同时, CATH 上的酰胺基与 ETBA 上的醛基反应形成共价键,最终生长成纳米膜。利用这种方法制备的纳米膜厚度均匀、质地柔软、稳定性好、无缺陷。结果表明,甲酸蒸汽对纳米膜的荧光光谱表现出高效的荧光猝灭效应,该薄膜还具有响应范围广($9.04 \times 10^{-6} \sim 9.04 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$)、响应速度快(1.8 s)、灵敏度高、可重复使用等优点,可用于对甲酸蒸汽的实时在线检测。为进一步推广应用,进行了模拟实验,使用该传感器可在 3.0 s 内检测到石油醚(60~90 °C)中的微量甲酸(体积分数 0.01%),对一些常见的 VOCs 同样具有较高的选择性。模拟实验结果也证明,该纳米膜传感器在防腐、保健、产品质量检测 and 环境保护等方面具有现实的应用价值,同时,这种纳米膜的制备方法也具有推广价值^[63]。

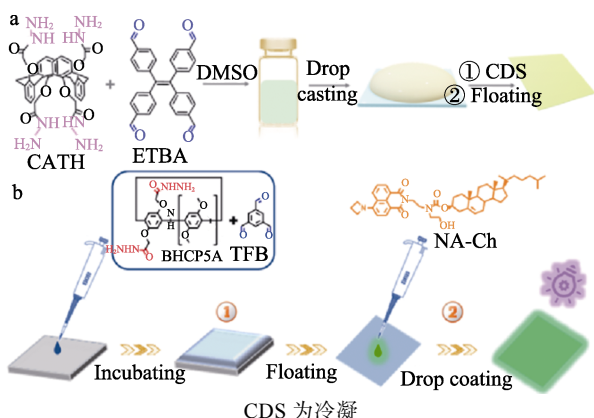


图 7 两个构件(CATH、ETBA)的分子结构和纳米膜制备过程的示意图(a)^[62]; BHCPSA 基纳米膜的制备示意图(b)^[64]

Fig. 7 Molecular structures of two building blocks (CATH, ETBA) and schematic diagram of preparation procedures of nanomembrane (a)^[62]; Schematic diagram of preparation of BHCPSA-based nanomembranes (b)^[64]

ZHAI 等^[64]又通过同样的方法在潮湿空气/DMSO 界面上制备了一种均匀、厚度可调的柱[5]芳烃纳米薄膜(BHCPSA),其可作为制造荧光传感薄膜的衬底。将荧光团 4-氮杂环丁烷-1,8-萘酰亚胺衍生物(NA-Ch)加载到制备的纳米膜上,可开发一种对甲酸敏感的荧光传感薄膜。传感性能研究表明,该荧光膜对空气中的甲酸表现出灵敏、快速和高选择性的响应,检测限 $<2.8 \text{ mg/m}^3$,响应时间 $<3.0 \text{ s}$ 。此外,薄膜对甲酸的传感是完全可逆的和高度可重复的。进一步的研究表明,该薄膜传感器可以通过蒸汽取样快速测定甲醇的酸度。这种柱[5]芳烃纳米薄膜可与不

同的荧光分子结合,制成不同的柔性荧光传感器。这种将具有明确结构的衬底与已知荧光团进行结合的方法,可以作为一种开发传感薄膜的新策略。这 2 种纳米甲酸传感薄膜相较于同类型传感器,检测限更低、响应时间更短,在实际应用中有着不俗的表现。

1.2 有毒无机气体的检测

环境中诸如 NH_3 、 HCl 及 H_2S 等气体会对人体健康产生诸多不良影响。其中, H_2S 是一种具有刺激性气味的无色气体,当人体接触到高浓度 H_2S 时,会导致中枢神经系统损伤和窒息症状,因此对其进行检测具有一定的价值与意义^[65-68]。MA 等^[69]开发了一种高选择性 H_2S 近红外荧光探针(DS)(图 8),并成功用于低细胞毒性活细胞的 H_2S 定位,探针对 H_2S 的检测限为 9.0 nmol/L 。随后,他们采用静电纺丝法将探针 DS 制成便携式荧光纳米纤维膜,相较于原探针,制成的纳米纤维膜可对 H_2S 气体进行肉眼检测,且易制成各种柔性材料。模拟实验结果表明,制得的薄膜在 $5.0 \mu\text{mol/L}$ 的 H_2S 中表现出强烈的红色荧光,且抗干扰能力较强。对该体系荧光传感机理的研究表明,制备的纳米膜对 H_2S 的检测遵循分子内电荷转移(ICT)机理。暴露于 H_2S 气体氛围中时,薄膜在可见光下颜色从无色变为紫色,紫外光灯下从无色变为红色,证明该薄膜不仅可用于荧光检测,还可作为肉眼现场测定 H_2S 的实用工具。

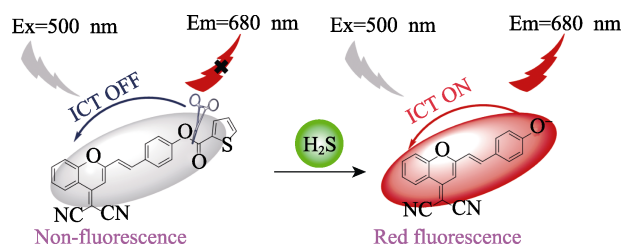


图 8 纳米纤维膜检测 H_2S 的机理示意图^[69]

Fig. 8 Schematic diagram of mechanism of nanofiber membrane for detection of H_2S ^[69]

据报道^[70-73],挥发性酸性和碱性气体,如 HCl 、 NH_3 等,是工业生产过程中的常见气体,其具有的毒性和腐蚀性严重威胁着生态环境和人体健康。GAO 等^[74]展示了一种具有聚集诱导发光(AIE)特性的有机硅框架(TPEPMOs)混合纳米结构的柔性光学酸/碱气体传感器。首先,他们将具有 AIE 特征的有机硅前驱体 TPE-Si₄ 共价连接到周期性介孔有机硅(PMOs)框架中制得了 TPEPMOs,克服了传统染料的 ACQ 效应(图 9),同时由于分子内运动的限制,该材料具有较高的荧光效率,其中, TPE 为四苯乙烯。TPEPMOs 的荧光光谱同溶液中的 TPE-Si₄ 相比,有 10 nm 的红移,这是因为, TPE 单元被纳入 PMOs 中,分子内旋转(RIR)受阻,显

著增强了荧光发射。随后, 他们利用静电纺丝技术分别将 TPEPMOs 嵌入聚(乳酸乙醇酸)纳米纤维和聚丙烯腈纳米纤维中, 制备了 2 种柔性薄膜 (TPEPMO-CF1、TPEPMO-CF2)。TPEPMO-CF1 暴露于 NH₃ 后表现出迅速的荧光增强效应, 检测限为 15.0 mg/m³, TPEPMO-CF2 对盐酸气体的检测限为 32.0 mg/m³, 响应时间 < 15.0 s。此外, TPEPMO-CF2 具有良好的可回收性、光学稳定性和可洗性, 在挥发性酸性/碱性气体氛围下可逆转 > 5 个循环, 即使洗涤 10 次, 仍能保持高达 94% 的荧光性能。2 种薄膜对酸性气体的引入均表现出高效的荧光猝灭效应, 暴露于碱性气体氛围后则会恢复荧光。2 种薄膜可作为优良的柔性传感器, 用于检测挥发性碱性/酸性气体, 还可实现对虾样品释放的胺蒸汽的原位响应, 用于检测海鲜新鲜度。

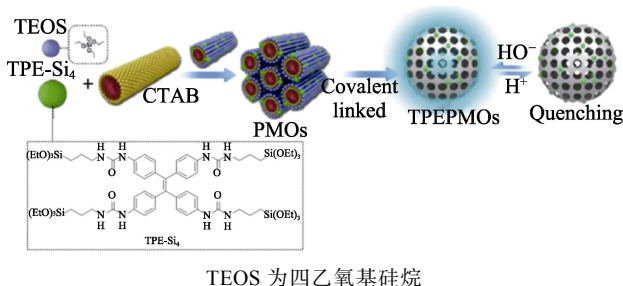


图 9 TPEPMO-CFs 的合成示意图^[74]

Fig. 9 Schematic diagram of TPEPMO-CFs synthesis^[74]

最近, LI 等^[75]开发出一种基于亚胺键的柔性荧光纳米薄膜 (DAPODP-TPE) (图 10), 作为多功能材料用于高性能检测和高效去除 HCl 和 NH₃。制备的纳米薄膜对 HCl 和 NH₃ 表现出快速、灵敏的选择性响应, 对 HCl 和 NH₃ 的检测限分别为 0.245 和 1.140 mg/m³, 响应时间分别 < 1.0 和 0.5 s, 对两者的去除效率分别为 187.5% 和 37.5%。

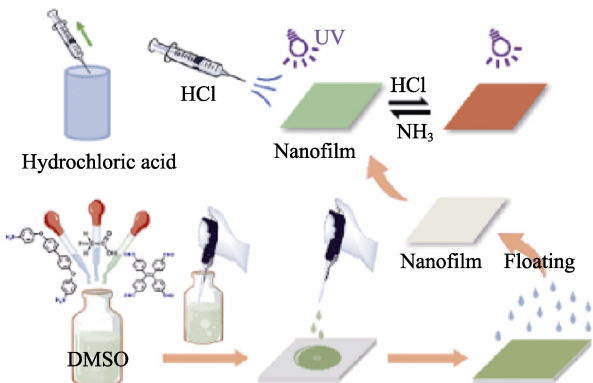


图 10 纳米膜形成过程的示意图及薄膜在不同湿度 HCl 蒸汽下的可视化过程^[75]

Fig. 10 Schematic diagram of formation process of nanofilm and visualization process of HCl vapor with different humidities^[75]

纳米薄膜在吸附 NH₃ 或 HCl 后可引起颜色从土红色到绿色的可逆荧光变化, 实现对空气中这 2 种气体的可视化监测。对响应机理的研究揭示了对 HCl 的吸附是由分析物与亚胺基团之间形成的氢键导致的, 而对 NH₃ 的吸附则是与预吸附的 HCl 发生化学反应的结果。此外, 这些纳米膜可以通过用纯水洗涤实现回收和重复使用。

2 溶液相离子的检测

2.1 重金属离子的检测

铁、铝、铜等金属在生产、生活中被广泛应用, 其在环境中的浓度直接关系到人们的健康^[76]。早在 20 世纪 70 年代, 已经有研究人员研究金属离子的选择性识别。随着科技的飞速发展, 荧光探针技术更是成为一种备受瞩目的金属离子检测手段^[77-82]。NAWAZ 等^[79]合成了一种具有高选择性的用于快速检测 Fe²⁺ 的纤维素基荧光传感器 (Phen-MDI-CA)。他们以 4,4'-亚甲基双(异氰酸苯酯) (MDI) 作连接臂, 将 1,10-菲罗啉-5-胺 (Phen) 接枝到醋酸纤维素 (CA) 上, 制得的 Phen-MDI-CA 在荧光、可见光和试纸 3 种不同的检测模式 (图 11) 下均能快速地选择性识别 Fe²⁺, 这得益于纤维素骨架的锚接和稀释效应, 抑制了 Phen 荧光分子的聚集和自猝灭, 合成的 Phen-MDI-CA 在液态和固态均表现出优异的荧光性能, 还显著提高了对 Fe²⁺ 的检测灵敏度。在紫光灯下, Phen-MDI-CA 对 Fe²⁺ 的检测限为 2.6 μmol/L, 可见光下检测限为 50.0 μmol/L, 响应时间 < 2.0 s。

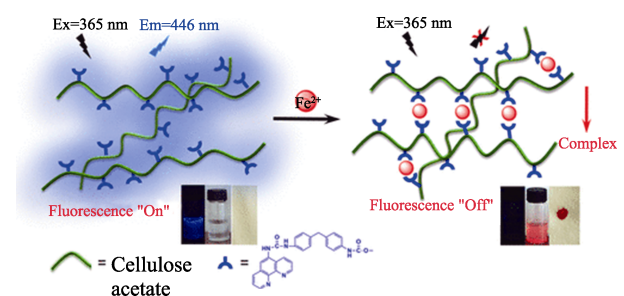


图 11 探针与 Fe²⁺ 的检测机制及探针接触 Fe²⁺ 前后在 3 种模式 (荧光、可见光、试纸) 下的照片^[79]

Fig. 11 Mechanism of the probe for detection of Fe²⁺ and photos of the probe before and after contacting Fe²⁺ under three modes (fluorescence, visible light and dipstick)^[79]

大量的实验结果得出了与最强荧光发射相关的最佳取代度 (DS) 为 0.73。制备的 Phen-MDI-CA 易溶于 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 和 DMSO, 能够制成如发光油墨、柔性薄膜等各种柔性材料, 均显示出明亮的蓝色荧光。该研究采用的通过连接臂将

荧光分子接枝到醋酸纤维素上的方法为今后纤维素基荧光传感器的研究提供了一条新思路。相较于其他 Fe²⁺ 荧光传感器，Phen-MDI-CA 不仅表现出极低的检测限和极短的响应时间，由于与醋酸酯纤维素基质的结合还拥有了更多的可能性。

2.2 有害非金属离子的检测

除了金属离子之外，一些非金属离子，如 ClO⁻^[83]、F⁻^[84] 等的检测同样重要。其中，ClO⁻ 因其优异的抗菌活性、氧化性等性能，在人们的日常生活和生产过程常被用作漂白剂和消毒剂，然而，环境中 ClO⁻ 水平异常易导致接触者动脉粥样硬化、类风湿性关节炎、阿尔茨海默症等多种症状和疾病^[84]。目前，已有大量检测 ClO⁻ 的相关报道^[85-86]。WU 等^[87] 开发了一种比色和荧光双模式的四苯乙烯中心四苯胺 (TPE4A) 柔性纸基传感器，可以快速灵敏地检出 ClO⁻。荧光探针 TPE4A 具有独特的 AIE 特性，随着水质量分数的增加，荧光峰发生了蓝移 (从 544 nm

移至 474 nm)。通过浸涂制得的纸基荧光传感器在紫外光和可见光下均能观察到明显的荧光变化 (图 12)，紫外光灯下薄膜对溶液中 ClO⁻ 的检测限为 180.0 μmol/L，证明该柔性化学传感器对 ClO⁻ 具有良好的选择性和灵敏度，在不需要借助任何光谱仪器的情况下，仅用肉眼就能有效地检测 ClO⁻。这项工作构建的比色法和荧光双模式光学检测方法，不仅提高了检测结果的准确性和检测效率，也为之后相关领域的研究开拓了思路。

对所提及的各类型气相污染物荧光传感器的传感性能，包括响应模式、检测限、响应时间及应用进行了总结，见表 1。总体而言，基于荧光探针技术和柔性基质制得的传感薄膜与器件不仅操作简单、方便携带，而且质地柔软、尺寸可调、稳定性好，可以无缝集成到任何表面。但是，部分柔性荧光传感器存在检测限高、响应时间长、抗干扰能力差等问题，导致应用受限。

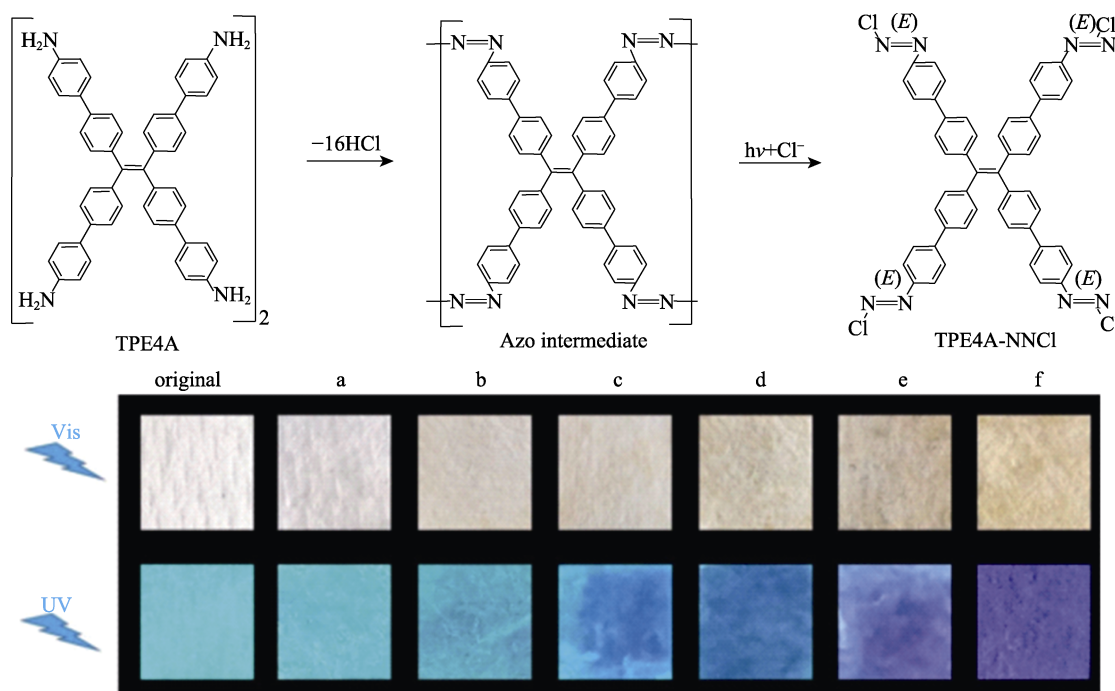


图 12 TPE4A 对 ClO⁻ 的作用机制及纸基传感器 TPE4A 在可见光和紫外光下对不同浓度 ClO⁻ 的肉眼识别矩阵图^[87]
 Fig. 12 Mechanism of action of TPE4A on ClO⁻ and matrix diagram of naked eye recognition of different concentrations of ClO⁻ by paper-based sensor TPE4A under visible and UV light^[87]

表 1 各类型气相污染物荧光传感器的传感性能比较

Table 1 Comparison of sensing performance of fluorescence sensors for various types of gaseous pollutants

传感器名称	待测物	响应模式	检测限		响应时间/s	应用	参考文献
			气体质量浓度/ (mg/m ³)	溶液浓度/ (μmol/L)			
TPMCN	硝基苯	ACQ	0.88	—	—	硝基苯气体低成本、快速检测	[40]
	苯甲醛	AIE	—	2.17	—		
U-hdpcp@PVA	邻羟基苯甲醛	ACQ	—	115.0	—	芳香醛和硝基化合物检测	[41]
	TNP			840.0			

续表 1

传感器名称	待测物	响应模式	检测限		响应时间/s	应用	参考文献
			气体质量浓度/ (mg/m ³)	溶液浓度/ (μmol/L)			
CA-FITC、CA-PpIX	胺类	AIE	3.8	—	—	海鲜新鲜度实时评估	[48]
[Zn ₂ L ₂]	乙醇	ACQ	1.15×10 ⁻³	—	<5.0	呼出乙醇气体检测	[52]
PHN@MOF	甲醛	AIE	—	0.173	—	空气中甲醛气体检测	[59]
自组装纳米薄膜	甲酸	ACQ	9.04×10 ⁻⁶	—	1.8	石油醚中微量甲酸气体检测; 防腐、 保健、产品质量检测	[62]
BHCP5A	甲酸	ACQ	2.8	—	3.0	甲醇酸度检测、 可视化空气中甲酸检测	[64]
DS	H ₂ S	AIE	170.4	9.0×10 ⁻³	—	H ₂ S 裸眼检测	[69]
TPEPMO-CFs	HCl	ACQ	32.0	—	<15	pH 检测	[74]
	NH ₃	AIE	15.0	—	—	NH ₃ 、HCl 及海鲜新鲜度检测	
DAPODP-TPE	HCl	荧光颜色 变化	0.245	—	<1.0	HCl 和 NH ₃ 的高性能检测和去除	[75]
	NH ₃		1.140	—	<0.5		
Phen-MDI-CA	Fe ²⁺	ACQ	—	2.6	<2.0	防伪标识; Fe ²⁺ 检测	[79]
TPE4A	ClO ⁻	ACQ	—	180.0	—	水体 ClO ⁻ 肉眼检测	[87]

注: “—”表示未提及。

3 结束语与展望

本文主要综述了近几年国内外常见气相、液相污染物检测的柔性荧光传感器, 从设计理念、识别原理、传感性能以及具体应用等方面进行了总结介绍。荧光探针与柔性基质结合制备的传感薄膜与器件在环境检测方面具有独特的优势, 且可以无缝集成至任何表面, 与当今备受关注的智能可穿戴设备以及物联网关系密切, 极具发展潜力。此外, “薄膜荧光传感器”入选 IUPAC 公布的 2022 年度化学领域十大新兴技术, 这也标志着该技术对于改善人类福祉、促进工业发展、环境污染防治、保障人民健康方面具有重要意义。

目前, 针对环境污染物检测的高性能柔性荧光传感器的研发仍面临许多问题和挑战: (1) 部分已报道的柔性荧光传感器, 基质选择上有待改善, 对封装的探针利用率低、响应时间长等问题亟待解决; (2) 对污染物的响应模式大多基于荧光猝灭效应, 使检测结果易受外界因素的干扰而不准确; (3) 基于单一传感单元的柔性荧光传感器大多很难实现对多种污染物同时区识别; (4) 目前, 常通过添加络合剂、表面活性剂或酸碱物质等方式来对薄膜进行再生, 易对环境造成二次污染。

基于对上述问题的思考以及柔性荧光传感器的具体应用两方面综合考虑, 需要对传感单元和基底进行多元拓展和优化, 以开发更多种类、更高性能的柔性荧光传感器; 开发复合型柔性传感器阵列, 通过不同薄膜器件传感性能之间的交互响应实现对

不同物质的区分检测; 进一步开发低成本的环境友好型薄膜再生技术; 成品的亲肤性、生物相容性及长期毒性实验等, 有必要纳入表征测试的范围。相信随着科研工作者们深耕不辍地研究, 终将解决现有问题, 推动环境污染物检测向更高效、更快速发展。

参考文献:

- [1] WU J, KONG S F, WU F Q, *et al.* Estimating the open biomass burning emissions in central and eastern China from 2003 to 2015 based on satellite observation[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(16): 11623-11646.
- [2] DAMME M V, CLARISSE L, WHITBURN S, *et al.* Industrial and agricultural ammonia point sources exposed[J]. *Nature*, 2018, 564(7734): 99-103.
- [3] ZHAO P G, TUYGUN G T, LI B, *et al.* The effect of environmental regulations on air quality: A long-term trend analysis of SO₂ and NO₂ in the largest urban agglomeration in southwest China[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2019, 10(6): 2030-2039.
- [4] ZHANG S Y (张素雅), ZHANG J J (张健健). Study progress in small molecular fluorescence probes for phosgene[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(11): 2229-2237.
- [5] ZHOU C, ZHANG Y N, LIU H. A novel nanofibrous film chemosensor for detecting and adsorbing Fe³⁺[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2018, 29: 457-462.
- [6] PARDAKHTI M, JAFARI T, TOBIN Z, *et al.* Trends in solid adsorbent materials development for CO₂ capture[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(38): 34533-34559.
- [7] WANG X C (王学川), WANG Y S (王岩松), HAN Q X (韩庆鑫), *et al.* Small-molecular organic fluorescent probes for formaldehyde recognition and applications[J]. *Progress in Chemistry (化学进展)*, 2021, 33(9): 1496-1510.
- [8] VENKATESAN M, VEERAMUTHU L, LIANG F C, *et al.* Evolution of electrospun nanofibers fluorescent and colorimetric sensors for environmental toxicants, pH, temperature, and cancer cells-A review with insights on applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397: 125431.

- [9] ZHAO X J, JI C D, MA L, *et al.* An aggregation-induced emission-based "turn-on" fluorescent probe for facile detection of gaseous formaldehyde[J]. *ACS Sensors*, 2018, 3(10): 2112-2117.
- [10] LUSTIG W P, MUKHERJEE S, RUDD N D, *et al.* Metal-organic frameworks: Functional luminescent and photonic materials for sensing applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(11): 3242-3285.
- [11] WU D, SEDGWICK A C, GUNNLAUGSSON T, *et al.* Fluorescent chemosensors: The past, present and future[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(23): 7105-7123.
- [12] YU H, XIAO Y, JIN L J. A lysosome-targetable and two-photon fluorescent probe for monitoring endogenous and exogenous nitric oxide in living cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(42): 17486-17489.
- [13] LEE M H, PARK N, YI C, *et al.* Mitochondria-immobilized pH-sensitive off-on fluorescent probe[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(40): 14136-14142.
- [14] MA Q J, WANG C Y, MAO G J, *et al.* An endoplasmic reticulum-targeting and ratiometric fluorescent probe for hypochlorous acid in living cells based on a 1,8-naphthalimide derivative[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(42): 18389-18398.
- [15] XIE Z D, GE J Y, ZHANG H T, *et al.* A highly selective two-photon fluorogenic probe for formaldehyde and its bioimaging application in cells and zebrafish[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 241: 1050-1056.
- [16] GRABOWSKI Z R, ROTKIEWICZ K, RETTIG W. Structural changes accompanying intramolecular electron transfer: Focus on twisted intramolecular charge-transfer states and structures[J]. *Chemical Reviews*, 2003, 103(10): 3899-4032.
- [17] QIAN F, ZHANG C L, ZHANG Y M, *et al.* Visible light excitable Zn²⁺ fluorescent sensor derived from an intramolecular charge transfer fluorophore and its *in vitro* and *in vivo* application[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(4): 1460-1468.
- [18] MEI J, HONG Y N, LAM J W Y, *et al.* Aggregation-induced emission: The whole is more brilliant than the parts[J]. *Advanced materials*, 2014, 26(31): 5429-5479.
- [19] ARON A T, LOEHR M O, BOGENA J, *et al.* An endoperoxide reactivity-based FRET probe for ratiometric fluorescence imaging of labile iron pools in living cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(43): 14338-14346.
- [20] ZHAO K R, LIU T H, WANG G, *et al.* A butterfly-shaped pyrene derivative of cholesterol and its uses as a fluorescent probe[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013, 117(18): 5659-5667.
- [21] XU C G, WU T, DUAN L, *et al.* A naphthalimide-derived hypochlorite fluorescent probe from ACQ to AIE effect transformation[J]. *Chemical Communications*, 2021, 57(86): 11366-11369.
- [22] AL-HASHIMI B, OMER K M, RAHMAN H S. Inner filter effect (IFE) as a simple and selective sensing platform for detection of tetracycline using milk-based nitrogen-doped carbon nanodots as fluorescence probe[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, 13(4): 5151-5159.
- [23] LIU H J, ZHANG S S, DING L P, *et al.* Dual-state efficient chromophore with pH-responsive and solvatochromic properties based on an asymmetric single benzene framework[J]. *Chemical Communications*, 2021, 57(33): 4011-4014.
- [24] LIU H J, YAN S S, HUANG R R, *et al.* Single-benzene-based solvatochromic chromophores: Color-tunable and bright fluorescence in the solid and solution states[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2019, 25(72): 16732-16739.
- [25] LIU H J, XU X J, SHI Z J, *et al.* Solvatochromic probes displaying unprecedented organic liquids discriminating characteristics[J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(20): 10167-10175.
- [26] LIU X, LI N, LI M, *et al.* Recent progress in fluorescent probes for detection of carbonyl species: Formaldehyde, carbon monoxide and phosgene[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, 404: 213109.
- [27] XU J G (许金钩), WANG Z B (王尊本). *Fluorescence analysis*[M]. Beijing: Science Press (科学出版社), 2006.
- [28] NAWAZ H, CHEN S, ZHANG X, *et al.* Cellulose-based fluorescent material for extreme pH sensing and smart printing applications[J]. *ACS Nano*, 2023, 17(4): 3996-4008.
- [29] KONVALINA G, HAICK H. Sensors for breath testing: From nanomaterials to comprehensive disease detection[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47(1): 66-76.
- [30] KWAK K, PAEK D, PARK J T. Occupational exposure to formaldehyde and risk of lung cancer: A systematic review and meta-analysis[J]. *American Journal of Industrial Medicine*, 2020, 63(4): 312-327.
- [31] REINGRUBER H, PONTEL L B. Formaldehyde metabolism and its impact on human health[J]. *Current Opinion in Toxicology*, 2018, 9: 28-34.
- [32] TULPULE K, DRINGEN R. Formaldehyde in brain: An overlooked player in neurodegeneration?[J]. *Journal of Neurochemistry*, 2013, 127(1): 7-21.
- [33] TILOCCA B, CAO A, MIGHELI Q. Scent of a killer: Microbial volatiles and its role in the biological control of plant pathogens[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2020, 11: 41.
- [34] HAKIM M, BROZA Y Y, BARASH O, *et al.* Volatile organic compounds of lung cancer and possible biochemical pathways[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(11): 5949-5966.
- [35] MOON H G, JUNG Y, HAN S D, *et al.* Chemiresistive electronic nose toward detection of biomarkers in exhaled breath[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(32): 20969-20976.
- [36] HU H M, LI T J, SUN X M, *et al.* Determination of benzene series compounds and chlorobenzenes in water sample by static headspace gas chromatography with flame ionization detection[J]. *Journal of Separation Science*, 2015, 38(11): 1916-1923.
- [37] KARI N, ZANNOTTI M, GIOVANNETTI R, *et al.* Sensing behavior of metal-free porphyrin and zinc phthalocyanine thin film towards xylene-styrene and HCl vapors in planar optical waveguide[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(7): 1634.
- [38] WU N, GUO H, WANG X Q, *et al.* A water-stable lanthanide-MOF as a highly sensitive and selective luminescence sensor for detection of Fe³⁺ and benzaldehyde[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 616: 126093.
- [39] MA Z L, SHI J Y, WANG M C, *et al.* Lanthanide-organic complex with uncoordinated lewis basic triazolyl sites as multi-responsive sensor for nitrobenzene, Cu²⁺ and MnO₄⁻[J]. *Dyes and Pigments*, 2021, 185: 108930.
- [40] CHENG Z Y, MO W Q, CHEN Y, *et al.* A new strategy for selective fluorescence detection of benzaldehyde and nitrobenzene[J]. *Microchemical Journal*, 2022, 172: 106896.
- [41] XIAO Y, YOU Z X, GUAN Q, *et al.* A UOF based on a cyclotriphosphazene skeleton: Fluorescence sensing of different substituted aldehydes and NACs[J]. *Chemical Communications*, 2023, 59(62): 9501-9504.
- [42] ZHAO L M, LIANG X, NI Z J, *et al.* Covalent organic framework modified polyacrylamide electrospun nanofiber membrane as a "turn-on" fluorescent sensor for primary aliphatic amine gas[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 366: 131988.
- [43] QI X N, ZHANG Y M, YAO H, *et al.* Fabrication of a solid sensor based on a phenazine derivative film for enhancing the sensing properties of biogenic amine and applying for monitoring shrimp freshness[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(25): 11234-11244.
- [44] YU J, ZHANG C. Fluorescent sensing for amines with a low detection limit based on conjugated porous polymers[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(46): 16463-16469.
- [45] SHANG C D, WANG G, HE M X, *et al.* A high performance fluorescent arylamine sensor toward lung cancer sniffing[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 241: 1316-1323.
- [46] DOEUN D, DAVAATSEREN M, CHUNG M S. Biogenic amines in

- foods[J]. Food Science and Biotechnology, 2017, 26: 1463-1474.
- [47] DAS G, GARAI B, PRAKASAM T, *et al.* Fluorescence turn on amine detection in a cationic covalent organic framework[J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 3904.
- [48] JIA R N, TIAN W G, BAI H T, *et al.* Amine-responsive cellulose-based ratiometric fluorescent materials for real-time and visual detection of shrimp and crab freshness[J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 795.
- [49] ASCHERL L, EVANS E W, HENNEMANN M, *et al.* Solvatochromic covalent organic frameworks[J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 3802.
- [50] HU X, CAO H Y, DONG W F, *et al.* Ratiometric fluorescent sensing of ethanol based on copper nanoclusters with tunable dual emission [J]. Talanta, 2021, 233: 122480.
- [51] HAN T, YANG J L, MIAO R, *et al.* Direct distinguishing of methanol over ethanol with a nanofilm-based fluorescent sensor[J]. Advanced Materials Technologies, 2021, 6(2): 2000933.
- [52] KSENOFONTOV A A, STUPIKOVA S A, GUSEVA G B, *et al.* Zinc (II) bis(dipyromethene)-doped ethyl cellulose sensors for ethanol vapor fluorescence detection[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 277: 462-466.
- [53] XUE S, JIANG X F, ZHANG G, *et al.* Surface plasmon-enhanced optical formaldehyde sensor based on CdSe@ZnS quantum dots[J]. ACS Sensors, 2020, 5(4): 1002-1009.
- [54] XIN F Y, TIAN Y, JING J, *et al.* A two-photon fluorescent probe for imaging of endogenous formaldehyde in HeLa cells and quantitative detection of basal formaldehyde in milk samples[J]. Analytical Methods, 2019, 11(23): 2969-2975.
- [55] LI P, ZHANG D, ZHANG Y H, *et al.* Ultrafast and efficient detection of formaldehyde in aqueous solutions using chitosan-based fluorescent polymers[J]. ACS Sensors, 2018, 3(11): 2394-2401.
- [56] YUAN G Q, DING H Y, PENG L P, *et al.* A novel fluorescent probe for ratiometric detection of formaldehyde in real food samples, living tissues and zebrafish[J]. Food Chemistry, 2020, 331: 127221.
- [57] XU Z Q, YANG X M, LIU Z R, *et al.* A 1,8-naphthimide-based fluorescent probe for detection of formaldehyde in gaseous and application in living cells[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2022, 426: 113731.
- [58] SU H Y, LI H, LIN H, *et al.* Highly sensitive formaldehyde sensors based on CuO/ZnO composite nanofibrous mats using porous cellulose acetate fibers as templates[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 206: 653-660.
- [59] WANG X L, REHMAN A, KONG R M, *et al.* Naphthalimide derivative-functionalized metal-organic framework for highly sensitive and selective determination of aldehyde by space confinement-induced sensitivity enhancement effect[J]. Analytical Chemistry, 2021, 93(23): 8219-8227.
- [60] LIU M, ZHANG J, KONG Y R, *et al.* Thin films of an ultrastable metal-organic framework for formic acid sensing with high selectivity and excellent reproducibility[J]. ACS Materials Letters, 2021, 3(12): 1746-1751.
- [61] ZHANG C W, LI M L, CHEN Y D, *et al.* Ratiometric fluorescent sensor based on Tb(III) functionalized metal-organic framework for formic acid[J]. Molecules, 2022, 27(24): 8702.
- [62] WU Y, HUA C X, LIU Z S, *et al.* High-performance sensing of formic acid vapor enabled by a newly developed nanofilm-based fluorescent sensor[J]. Analytical Chemistry, 2021, 93(18): 7094-7101.
- [63] LAI F Y, YANG J L, HUANG R R, *et al.* Nondestructive evaluation of fish freshness through nanometer-thick fluorescence-based amine-sensing films[J]. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4(3): 2575-2582.
- [64] ZHAI B B, HUANG R R, TANG J Q, *et al.* Film nanoarchitectonics of pillar[5]arene for high-performance fluorescent sensing: A proof-of-concept study[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(45): 54561-54569.
- [65] LI L, LI G S, ZHANG W Q, *et al.* A flexible paper sensor based on polyaniline/germanium film for NH₃ detection[J]. Materials Letters, 2020, 278: 128438.
- [66] WANG X B, YU C, GUO H, *et al.* Robust fluorescent detection of iodine vapor by a film sensor based on a polymer of intrinsic microporosity[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 438: 135641.
- [67] CHEN C Q, CAI Q, LUO F, *et al.* Sensitive fluorescent sensor for hydrogen sulfide in rat brain microdialysis via CsPbBr₃ quantum dots[J]. Analytical Chemistry, 2019, 91(24): 15915-15921.
- [68] ZHONG K L, ZHOU S Y, YAN X M, *et al.* A simple H₂S fluorescent probe with long wavelength emission: Application in water, wine, living cells and detection of H₂S gas[J]. Dyes and Pigments, 2020, 174: 108049.
- [69] MA X H, JIN X L, ZHOU H W, *et al.* Near-infrared fluorescent probe for rapid detecting H₂S and its application in nanofibrous film and living cells[J]. Dyes and Pigments, 2021, 188: 109221.
- [70] LI S X, VU H, SENKOWSKY J, *et al.* A near-infrared fluorescent pH sensing film for wound milieu pH monitoring[J]. Experimental Dermatology, 2020, 29(1): 107-111.
- [71] TARIQ A, BAYDOUN J, REMY C, *et al.* Fluorescent molecular probe based optical fiber sensor dedicated to pH measurement of concrete[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 327: 128906.
- [72] YAO Y J, ZHU J X, SHEN Y Q, *et al.* pH-responsive dual-emitting hydroxypropyl methylcellulose-based material containing fluorescein isothiocyanate and CaAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(42): 50338-50349.
- [73] LI D D, ZHANG Y P, FAN Z Y, *et al.* AIE luminogen-functionalised mesoporous nanomaterials for efficient detection of volatile gases[J]. Chemical Communications, 2015, 51(72): 13830-13833.
- [74] GAO M, XU G C, ZHANG R H, *et al.* Electrospinning superassembled mesoporous AIEgen-organosilica frameworks featuring diversified forms and superstability for wearable and washable solid-state fluorescence smart sensors[J]. Analytical Chemistry, 2021, 93(4): 2367-2376.
- [75] LI M, TANG J, LUO Y, *et al.* Imine bond-based fluorescent nanofilms toward high-performance detection and efficient removal of HCl and NH₃[J]. Analytical Chemistry, 2023, 95(3): 2094-2101.
- [76] CHEN W, FAN R Q, FAN J Z, *et al.* Lanthanide coordination polymer-based composite films for selective and highly sensitive detection of Cr₂O₇²⁻ in aqueous media[J]. Inorganic Chemistry, 2019, 58(22): 15118-15125.
- [77] XUAN W M, PAN R, WEI Y Y, *et al.* Reaction-based "off-on" fluorescent probe enabling detection of endogenous labile Fe²⁺ and imaging of Zn²⁺-induced Fe²⁺ flux in living cells and elevated Fe²⁺ in ischemic stroke[J]. Bioconjugate Chemistry, 2016, 27(2): 302-308.
- [78] IQBAL A, TIAN Y J, WANG X D, *et al.* Carbon dots prepared by solid state method via citric acid and 1,10-phenanthroline for selective and sensing detection of Fe²⁺ and Fe³⁺[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 237: 408-415.
- [79] NAWAZ H, TIAN W G, ZHANG J M, *et al.* Cellulose-based sensor containing phenanthroline for the highly selective and rapid detection of Fe²⁺ ions with naked eye and fluorescent dual modes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(2): 2114-2121.
- [80] JIA Y H, WANG J M, ZHAO L M, *et al.* A double responsive fluorescent platform for sensing heavy metal ions based on a dual-emitting fluorescent covalent organic framework hydrogel film[J]. Dalton Transactions, 2022, 51(37): 14352-14358.
- [81] WANG S, GAO Y. Fabrication of chitosan/silver nanocomposite films and their fluorescence sensing of aluminum ions[J]. Materials Technology, 2017, 32(9): 569-573.
- [82] BHATT S, VYAS G, PAUL P. A new molecular probe for colorimetric and fluorometric detection and removal of Hg²⁺ and its application as agarose film-based sensor for on-site monitoring[J]. Journal of Fluorescence, 2020, 30(6): 1531-1542.