薄膜基荧光传感检测的研究进展

刘璐璐[†], 李志泽[†], 刘毅飞^{*}, 张晓安^{*}

吉林大学化学学院, 长春 130012

[†]同等贡献

^{*}通讯作者, E-mail: liuyifei@jlu.edu.cn; seanzhang04@163.com

收稿日期: 2019-06-24; 接受日期: 2019-08-14; 网络版发表日期: 2019-10-15

国家自然科学基金(编号: 51303063, 21875087)资助项目

摘要 薄膜基荧光传感器是继离子迁移谱之后, 业界公认的一种最具发展潜力的微痕量物质探测技术. 由于其具有灵敏性、便携性、实时检测、响应速度快、易于制造、不污染待测体系等优点, 在食品检测、环境监测、质量控制和生物医学分析等领域引起了广泛的关注和研究. 本文主要综述了近年来薄膜基荧光传感在挥发性气体检测、有毒化学品检测、爆炸物检测、溶液相离子检测以及生物监测等领域的研究进展, 并提出了薄膜基荧光传感所面临的挑战与未来的发展方向.

关键词 薄膜基, 荧光传感, 挥发性气体检测, 有毒化学品检测, 爆炸物检测, 离子检测, 生物监测

1 引言

传感器广泛应用于社会发展及人类生活的各个领域, 如航天技术、军事工程、资源开发、海洋探测、食品监测、环境监测、医疗诊断等^[1-5]. 敏感元件作为传感器的核心部件, 如同人的感觉器官一样, 在传感检测中起重要作用. 传感器按照敏感元件的种类不同, 大致可以分为三大类: 生物类, 如基于酶、抗体和激素等分子识别功能的传感器^[6,7]; 化学类, 指基于化学反应原理的传感器^[8]; 物理类, 通常指基于光、电、磁、力、热和声等物理效应响应的传感器^[9,10].

这其中, 基于化学类的荧光化学传感器由于具备荧光信号明显、响应速度快、操作简单等优势受到人们的广泛关注^[11-15]. 荧光化学传感器通常由溶液或粉末体系构成, 虽然可以提供快速和敏感的检测, 但是

缺乏可重用性. 另外, 这些应用材料的合成方法也比较复杂, 生物稳定性也较低, 因此, 其应用受到限制. 近年来, 薄膜基荧光传感器凭借其携带方便、可重复性好、实时检测、检测限低、不污染待测体系等优点备受研究人员的青睐^[16-19]. 荧光薄膜相对于溶液和粉末检测形式来说, 在形状、尺寸、柔性和刚性上都可调, 通过适当的溶剂处理还可再生, 可以克服材料重复使用的问题. 最重要的是, 它的检测灵敏度高、速度快, 可以随时随地在现场进行检测, 不受传统大型检测仪器操作复杂、耗时较长以及不能进行现场检测的制约^[20]. 因此, 发展薄膜基荧光传感在食品检测、环境监测、质量控制和生物医学药品分析等领域都有着巨大的应用前景.

薄膜基荧光传感器的构建方法有多种, 如溶剂挥发法^[21]、真空沉积法^[22]、自组装单层膜法^[23]、层层

引用格式: Liu L, Li Z, Liu Y, Zhang SXA. Recent advances in film-based fluorescence sensing. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 39-69, doi: 10.1360/SSC-2019-0077

自组装技术^[24]、静电纺丝^[25]以及旋转涂布法^[26]等, 其中, 溶剂挥发法和旋转涂布法由于方法简单, 是目前构筑荧光薄膜最常用的方法. 为了构建性能优良的薄膜基荧光传感器, 传感单元的设计、选择以及控制荧光薄膜的内部结构是至关重要的. 因此, 近年来, 越来越多的传感单元如非平面有机荧光小分子、MOFs荧光金属配合物、共轭荧光聚合物以及有机荧光超分子等被开发出来^[27-32]. 基于这些传感单元制备的荧光薄膜主要用于对挥发性气体、有毒化学品、隐藏爆炸物、溶液相离子以及生物疾病领域进行监测, 通过选择合适的基质与传感单元组合制备的荧光薄膜可以有效地提高传感的选择性与响应速度. 进一步地, 将荧光薄膜器件化也是一种发展趋势, 因器件化之后体积小、易于携带, 便于在现场进行测试, 可以直接将被分析物的动力学检测信号记录下来, 对复杂样品的鉴别具有重要价值, 为相关传感器和检测仪器的研制打下了坚实的基础^[33-35]. 薄膜基荧光传感器的应用是通过传感单元与待分析物之间复杂而精细的化学反应进而导致

荧光团的光物理性质发生变化(如荧光波长、强度、寿命、量子产率等)来实现的, 这其中涉及多种多样的荧光传感机理(图1). 常见的如: (1) 光诱导电子转移(PET), 在未与分析物结合之前, 荧光分子不发光或者荧光很弱, 一旦识别基团与被分析物结合, 光诱导电子转移作用就被抑制, 甚至被完全阻断, 荧光团就发射强荧光^[36,37]; (2) 荧光共振能量转移(FRET), 用供体的激发波长激发荧光体系时, 可以发生从供体到受体的非辐射能量转移, 从而发射出受体荧光团的荧光^[38,39]; (3) 分子内电荷转移(ICT), 当识别基团与被分析物结合后, 会对荧光团的推-拉电子作用产生影响, 从而导致荧光光谱发生变化^[36,40]. 还有一些机理如荧光内滤效应(IFE)^[41,42]、激基缔合物的形成^[43]、配体-金属能量转移(LMET)^[44]等, 其详细原理本文不再一一赘述. 本文主要对国内外近期薄膜基荧光传感在挥发性气体检测、有毒化学品检测、爆炸物检测、溶液相离子检测以及生物监测等领域的研究进展进行评述, 并提出了薄膜基荧光传感所面临的挑战与未来的发展方向.

图1 几种常见的薄膜基荧光传感器传感机理(网络版彩图)

Figure 1 Several sensing mechanisms of thin film-based fluorescence sensor (color online).

2 基于薄膜基荧光传感的挥发性气体检测

近年来, 面对高灵敏探测技术的重大需求, 气相传感器的创制、研发引起了国际社会的重视, 特别是在美国政府提出的“电子狗鼻计划”“真鼻计划”“Cell-All”和“原子到产品”计划等项目的推动下, 相关研究取得了突飞猛进的进展. 面向挥发性气体检测的薄膜基荧光传感器也得到了快速的发展, 由于具有选择性好、响应速度快、灵敏度高、能实时监测、对分析物无污染、易于制备且便携方便等优点, 在公共卫生、食品安全和环境监测领域都有着巨大的需求. 本节将按照敏感元件中发光基团的不同, 结合几个典型传感器在挥发性芳香化合物、毒品、硫化氢气体等的检测应用, 对薄膜基气体荧光传感器的构筑作简要介绍.

2.1 基于非平面有机分子构筑的薄膜基荧光传感应用于挥发性气体检测

在过去的几十年里, 具有高效固态荧光量子产率的荧光发色团, 被广泛应用于光电器件、生物成像以及化学传感等领域^[45~47]. 但是, 它们也存在着一些缺点. 例如, 这类分子通常具有大的共轭 π 结构, 因此, 在制备成荧光薄膜后, 由于分子间的紧密堆积, 一方面存在聚集诱导淬灭(ACQ)效应, 另一方面, 导致它们之间

缺乏孔隙度, 这使得传感单元和分析物之间不能够快速响应, 影响传质过程、速度以及可逆性. 这极大地制约了薄膜基荧光传感的应用^[48]. 设计非平面的荧光分子可以有效地解决这一问题. 最近, 房喻课题组报道了很多有关以非平面性的小分子荧光化合物为基础的薄膜基荧光传感器. 例如, 该课题组制备了一种基于非平面的五蝶烯与花二酰亚胺组合的衍生物, P-PBI (图2(a)). P-PBI进一步被制备成荧光薄膜器件用于挥发性单环芳烃类化合物(BTEX)的传感与识别(图2(b)). 为了更实际地探索薄膜器件的传感性能, 他们在自制的传感平台上进行了传感测试. 该传感平台主要由传感单元、固定供气系统、环境监测系统和显示系统组成, 其中传感单元是该传感平台的关键部件, 包括薄膜器件、采样系统、光学元件和信号预放大元件(图2(c, d)). 经测试, 该薄膜器件具有反应速度快、可逆性好、灵敏度高优点, 能够即时响应和实时识别其他芳香烃中的苯和甲苯^[27]. 而且, 该荧光薄膜传感器操作简单, 无需样品预处理, 可长期可靠使用. 此外, 房喻课题组还设计合成了一种碳硼烷衍生物ZPCarb (图3(a)), 基于该化合物的荧光薄膜实现了对乙醇/水二元混合物中乙醇含量的全范围测定(图3(b)). 该方法属于气相检测, 采样简便, 避免了样品污染, 回复性好, 可实现稳定重复检测, 且响应速度小于2 s. 除此之外, 以硅胶板为

图 2 (a) P-PBI的化学结构; (b) 荧光薄膜装置对气相中存在的苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯和三甲苯的实时响应; (c) 自制传感平台和薄膜装置的照片; (d) 自制传感平台的示意图^[27] (网络版彩图)

Figure 2 (a) Chemical Structure of the prepared P-PBI; (b) real response traces of the fluorescent film-based device to the presence of benzene, toluene, ethylbenzene, *o*-xylene, *m*-xylene, *p*-xylene, and mesitylene in the vapor phase; (c) pictures of the platform and the film device; (d) schematic description of the home-made sensing platform^[27] (color online).

图 3 (a) ZPCarb的化学结构; (b) 薄膜基器件的荧光信号对不同组成的水-乙醇混合物蒸气(含水量从0%到100%, v/v, 293 K)的响应; 插图: 荧光强度作为二元溶剂中不同水体积分数函数; (c) 荧光薄膜装置对不同甲醇含量溶液的实时响应曲线; 基于ZPCarb的薄膜器件及相关传感器; (d) 自制的概念性传感器的示意图; (e) 概念传感器和所研制的薄膜装置的照片^[33] (网络版彩图)

Figure 3 (a) Chemical structure of ZPCarb. (b) A typical group of responses of the film-based device to the vapors in the headspace of water-ethanol mixtures of different compositions (water content varies from 0% to 100%, v/v, 293 K); inset: the fluorescence intensity as a function of volume fraction of water in the binary solvent. (c) Real response traces of the fluorescent film-based device to liquor with different methanol content; ZPCarb-based film device and relevant sensor. (d) Schematic representation of the homemade conceptual sensor. (e) Picture of the conceptual sensor and the film device as developed^[33] (color online).

基质的荧光薄膜可以实现酒中微量甲醇的灵敏检测(图3(c)). 利用该薄膜所制备的概念性荧光传感器可以成功地用于测定市售不同酒类中的乙醇含量(图3(d, e)), 有望应用于食品监管领域^[33].

对于挥发性有机小分子的检测来说, 由于其相对饱和气压较高, 即使很少量也容易被人们利用荧光薄膜检测到. 然而, 部分药物因含有盐酸盐以及硫酸盐, 不易挥发, 饱和气压较低, 不容易被检测到. 而且, 由于干扰物质的存在, 无法直接对非法药物进行鉴别. 近些年来, 有许多课题组采取各种策略相继报道了对非法药物的识别与检测^[49,50]. 但是, 可检测药物的种类有限, 仍然停留在基本水平, 这极大地限制了气相检测在不同非法药物中的应用. 最近, 房喻课题组^[34]设计合成了一个具有非平面结构的PBI-CB分子用于构筑薄膜基荧光传感器(图4(a)). 将PBI-CB与不同衬底相结合, 制备了三种基于薄膜的荧光传感器. 由于这三种薄膜器件对非法毒品以及干扰物表现出不同的荧光响应信号(图4(b)), 该课题组通过阵列化、逻辑门运算, 以及传感响应动力学信息的结合, 自主研制了一个概念性的双传感检测器(图4(c, d)), 结果表明自行搭建的双

传感检测器对气相中存在的6种广泛滥用的非法药物, 包括冰毒、摇头丸、麻古、咖啡因、巴比妥和氯胺酮, 显示出前所未有的检测敏感性、选择性和反应速度. 重要的是, 这些药物在室温、饱和蒸气下分别稀释 5.0×10^5 、 4.0×10^5 、 2.0×10^5 、 1.0×10^5 、 4.0×10^4 、 2.0×10^2 倍后仍能够被成功地进行传感. 此外, 气味物质(洗漱用品、水果、脏衣服等)、水和含有氨基键的有机化合物(典型的有机胺、合法药物和不同的氨基酸)的存在对检测几乎没有影响. 他们采用两步判断法和所开发的相关检测器在快速查找隐藏的非非法药物方面具有重要的应用价值.

聚集诱导发光分子作为一类典型的非平面荧光分子, 打破了传统的ACQ效应, 也是构筑薄膜基荧光传感器的理想基元. 唐本忠课题组^[51]采用具有AIE特性的荧光分子转子作为功能单元(图5(a)), 通过超分子物理作用诱导其与聚丙烯酸高分子网络组装进行结构一体化设计, 并采用共轭的给体-受体荧光分子, 基于扭曲的分子内电荷转移(TICT)发光机制, 利用其在不同极性微环境下发射谱带的变化, 获得了具有湿度响应的“可视化”智能薄膜(图5(b, c)). AIE湿度传感薄膜在

图 4 (a) PBI-CB的化学结构; (b) 通过5次重复测试, 对3种薄膜的传感特性进行了集体展示; (c) 利用3种荧光薄膜对未知样品的存在进行逻辑判断, 采用两步策略对检测样品进行识别和鉴别; (d) 基于双传感器的传感. 薄膜1和薄膜3 (两种不同传感器) 的传感器阵列和相关的传感平台^[34] (网络版彩图)

Figure 4 (a) Chemical structure of PBI-CB; (b) collective display of the sensing properties of the three films from five repetitive measurements; (c) logical judgment process to the presence of unknown sample via utilization of three fluorescent films, where a two-step strategy is used to identify and differentiate the samples under examination. (d) Two-sensor based sensory sensing. Film 1 and Film 3 (two different sensors) sensor array and related sensing platform^[34] (color online).

不同湿度条件下具有明显的发射波长变化, 最大发射波长与湿度呈线性关系, 实现了湿度的实时、准确、定量、可视化检测。

2.2 基于MOFs配体材料的薄膜基荧光传感应用于挥发性气体检测

随着MOFs材料种类的日益增多以及复合MOFs材料的逐渐兴起, 开发功能发光MOFs引起了人们的广泛研究. 由于MOFs是一种具有分子内孔隙的有机-无机杂化材料, 它也可以发展作为传感单元用于制备高灵敏度薄膜基荧光传感^[52-54].

截至目前, MOFs的传感应用主要依赖于粉末状样品, 存在一些缺陷. 在许多实际的传感应用中, 粉末状MOFs需要制备成膜. 近年来, 各种纯MOFs薄膜或掺杂MOFs膜的制备取得了重大进展^[55,56]. 闫冰课题组^[57]在经氧化处理的无纺布聚丙烯表面原位生长纳米尺寸的SUMOF-6-Eu, 制备了一种新型的便携式发光Ln-MOF薄膜(图6(a)). 与传统的O₂检测系统相比, 该薄膜具有更高的可靠性和更强的检测能力(图6(b)). 经聚二甲基硅氧烷(PDMS)包覆处理后, 薄膜在水分存

在条件下仍具有较高的化学稳定性, 且发光寿命长(1.074 ms)、绝对量子产率高(62%)、响应/恢复时间短(10/60 s), 同时具有可逆性好、检出限低(0.45%)、发光淬灭效率高(达到89.9%)等优点.

然而, 制备纯的MOF膜要求严格的生长条件, 这阻碍了它的实际应用. 自从2004年Musselman等^[58]报道了大量基于MOF的聚合物混合基质膜以来, 利用荧光MOFMMs来检测硫化氢(H₂S)至今还没有报道. 最近, 钱国栋和李斌课题组^[28]合作首次报道了一个柔性MOFMMs作为荧光开关传感器检测H₂S的例子(图7(a)). 这种膜的杂化特性克服了纯MOF膜缺乏灵活性和加工能力差的缺点, 使它们能够被塑造成各种形态和器件. 通过将高度稳定的铝基纳米MOF (Al-MIL-53-NO₂)与聚(偏二氟乙烯)混合可以制备出具有不同负载量的柔性Al-MIL-53-NO₂MMM (图7(b)). 与纯MOF膜固有的脆性和较差的加工性能不同, 柔性Al-MIL-53-NO₂MMM具有良好的灵活性和加工性能, 更适合实际的传感应用. Al-MIL-53-NO₂颗粒的均匀分布与MOFs的永久孔隙相结合, 使得Al-MIL-53-NO₂MMM具有良好的水渗透通量, 从而使分析物与MOFs充分接触. 研

图 5 (a) TPE-Py和TPE-VPy的化学结构; (b) TPP和TVP组装体荧光变化示意图; (c) 在365 nm紫外光照射下, TPE-Py (左)和TPE-VPy (右)分别与PAA组装后在不同相对湿度下的荧光图像^[51] (网络版彩图)

Figure 5 (a) Chemical structures of TPE-Py and TPE-VPy; (b) schematic illustration of the fluorescence process in TPP and TVP assemblies; (c) fluorescent images of (left) TPE-Py and (right) TPE-VPy embedded in PAA at various RH taken under 365 nm UV light irradiation ^[51] (color online).

图 6 (a) O₂传感器合成路线示意图; (b) 不同氧分压(P_{O_2})下 NMOFs@O-PP薄膜的发射光谱^[57] (网络版彩图)

Figure 6 (a) Schematic of O₂ sensor's synthesis route. (b) Emission spectra of coated NMOFs@O-PP film at different oxygen partial pressures (P_{O_2}) ^[57] (color online).

制的柔性Al-MIL-53-NO₂MMM (70 wt%)对H₂S具有很高的检测选择性和灵敏度, 检测限极低, 在 92.31×10^{-9} M左右, 比之前报道的粉状MOFs低三个数量级。

图 7 (a) 基于Al-MIL-53-NO₂ MOF薄膜的点亮型荧光探针对于H₂S响应的示意图; (b) PVDF膜, 30 wt%, 50 wt%, 70 wt%的Al-MIL-53-NO₂薄膜在硫化氢(1×10^{-3} M)作用前后的发射光谱($\lambda_{ex}=396$ nm)^[28] (网络版彩图)

Figure 7 (a) Illustration of nitro (NO₂)-functionalized MOF as a fluorescence based turn-on probe for H₂S; (b) the emission spectra of PVDF membrane, Al-MIL-53-NO₂MMM (30 wt%), Al-MIL-53-NO₂MMM (50 wt%), and Al-MIL-53-NO₂MMM (70 wt%) upon NaHS (1×10^{-3} M) treatment ($\lambda_{ex}=396$ nm) ^[28] (color online).

2.3 基于共轭荧光聚合物的薄膜基荧光传感应用于挥发性气体检测

近些年来, 由于共轭荧光聚合物通常具有很高的摩尔吸光系数与荧光量子产率, 而且具有特有的传感信号放大功能, 因此, 基于共轭聚合物高灵敏的荧光检测技术得到较快发展^[59,60]. 将荧光聚合物传感单元制备成枝化聚合物形式也是提高孔隙度的方法. 树枝状大分子由于具有独特的超支化阵列结构、三维扩展和表面官能团浓度高等特点, 在传感领域具有潜在的应用前景. 虽然在溶液中树枝状分子传感器表现出了良好的性能, 但由于不容易集成到手持设备中进行现场检测, 限制了其实际应用^[61]. 另外, 制备树枝状高分子膜的方法虽多种多样. 但是, 都存在一些缺点, 例如, 稳定性不好、材料浪费以及对膜的形貌不好控制等问题. 而采用电聚合法由于具有成本低、不需要催化剂、交联度高、厚度可控, 并可通过电化学参数控制聚合物膜的形貌等独特的优点, 可以有效地解决这些问题^[62]. 例如, 张明和Baumgarten课题组^[29]通过电化学方法交联树枝状分子制备了一种微孔荧光薄膜. 此树枝状分子PYTPAG2中芘作为发射中心核, 外围连接

电话性单元三苯胺(图8(a)), 亚苯基结构作为大位阻刚性侧枝在电聚合过程中, 起到保护发光中心核、降低核心的 π - π 堆积的作用, 不仅有利于在薄膜中形成微小的孔结构, 而且便于检测物向薄膜内扩散. 当荧光探针暴露于2,4,6-三硝基甲苯(TNT)蒸气120 s后, 薄膜的荧光强度淬灭82% (图8(b)); 而当荧光探针暴露于苯蒸气120 s, 其荧光强度增强了400% (图8(c)). 相比较于树枝状分子的旋涂薄膜探针, 这种电聚合制备的薄膜探针对于检测物质具有更短的响应时间、更高的灵敏度, 并可重复使用, 这项研究为制备高效的微孔薄膜荧光探针提供了新的思路.

除了树枝状大分子聚合物, 配位聚合物由于中心体形成不同的多面体, 可避免聚合物薄膜的密堆积, 在分子水平上产生分子通道, 使传感单元和分析物能够快速识别, 因而也可用于荧光传感检测. 例如, 最近, 房喻课题组^[63]报告了一种概念传感器阵列, 可用于在室温下对空气中20个临床和环境相关的挥发性小有机

分子(VSOMs)包括饱和烷烃和常见溶剂进行高度鉴别分析. 为了构建传感器阵列, 他们合成了四配位非平面单硼络合物(B-1)和四种相关聚合物(图9(a)). 基于聚合物和不同底物的组合, 制备了8种荧光薄膜, 得到的荧光薄膜阵列传感器显示了对VSOMs前所未有的识别能力(图9(b, c)). 其对肺癌信号分子正戊烷的响应时间小于1 s, 实验检测限小于3.7 ppm, 重复实验50次以上, 未见明显降解. 这种优越的传感性能部分归功于聚合物中以硼为中心的四面体结构, 因为以硼为中心可在薄膜中产生分子通道, 这是快速可逆传感的必要条件. 该设计为提高荧光薄膜对饱和烷烃等极具挑战性的分析物的传感性能提供了一种有效的策略.

另外, 共聚物可以作为控制染料分子相邻间距的空间支架, 也是一种潜在地减少密堆积的方法^[64]. 例如, 房喻课题组^[65]还制备了一种基于双亚胺(PBI)功能化共聚物的荧光薄膜传感器, 用于苯胺蒸气的快速、选择性检测. 该传感器采用硅胶为衬底, 硅胶的高表

图 8 (a) PYTPAG2的分子结构以及PYTPAG2 EP膜的交联网络微观结构示意图; (b) 在TNT蒸气暴露下, PYTPAG2 EP薄膜随不同时间(0、10、30、60和120 s)的荧光强度变化; 插图为PYTPAG2 EP薄膜暴露于TNT蒸气120 s前后的照片; (c) 在苯、甲苯和氯苯中分别暴露0、20、60和120 s后, PYTPAG2 EP薄膜的荧光强度随时间变化; 插图为PYTPAG2 EP薄膜暴露于苯120 s前后的照片^[29].

Figure 8 (a) The molecular structure of PYTPAG2 and the schematics of EP films with their cross-linked network microstructure; (b) time-dependent fluorescence intensity of PYTPAG2 EP films upon the exposure to TNT vapor measured at 0, 10, 30, 60, and 120 s, respectively. Inset: the picture of PYTPAG2 EP films before and after being exposed to TNT vapor for 120 s; (c) time-dependent fluorescence intensity of the PYTPAG2 EP films upon the exposure to benzene, toluene, and chlorobenzene for 0, 20, 60, and 120 s. Inset: The picture of PYTPAG2 EP films before and after exposing to benzene for 120 s ^[29].

图 9 (a) B-1的合成路线及其与不同非硼化合物的缩聚反应; (b) VSOMs饱和蒸气在293 K下, 通过薄膜传感器(S1~S8)荧光强度变化识别的模型示意图; 注: 图中的阿拉伯数字代表不同的化学物质。甲烷(1), 乙烷(2), 丙烷(3), 正丁烷(4), 戊烷(5), 正己烷(6), 正庚烷(7), 正辛烷(8), 正壬烷(9), 正癸烷(10), 甲醇(11), 甲苯(12), 乙醚(13), 苯(14), 丙酮(15), 乙醇(16), 四氢呋喃(17), 二氯甲烷(18), 三氯甲烷(19)和水(20); (c) 自主研制的VSOMs蒸气检测传感平台^[63] (网络版彩图)

Figure 9 (a) Synthesis route for B-1 and its condensation reactions with different non-boron motifs; (b) recognition patterns of the saturated vapors of the tested VSOMs at 293 K obtained by collecting fluorescence intensity variations of the sensors (S1 to S8). Note: the Arabic numerals in the figure stand for different chemicals: specifically, methane (1), ethane(2), propane (3), *n*-butane (4), *n*-pentane (5), *n*-hexane (6), *n*-heptane(7), *n*-octane (8), *n*-nonane (9), *n*-decane (10), methanol (11), toluene(12), diethyl ether (13), benzene (14), acetone (15), ethanol (16), THF (17), DCM (18), TCM (19) and water (20). (c) Home-made sensing platform developed for VSOMs vapor detection ^[63] (color online).

面积、高孔隙率和氢键相互作用有助于薄膜对苯胺的高灵敏度和快速响应, 苯胺蒸气的响应时间小于1 s. 该传感器同时还具有良好的可逆性和重现性.

2.4 基于超分子材料的薄膜基荧光传感应用于挥发性气体检测

超分子材料是当今材料科学研究的热点之一, 其具有分子间作用特异性结合、操作性强等优点, 因而也可被用于构筑薄膜基荧光传感器^[66]. 其中, 超分子凝胶是近年发展起来的一种功能超分子材料, 与传统的共价键高分子凝胶不同, 超分子凝胶是通过非共价相互作用使低分子量凝胶剂分子自组装形成具有各种纳米结构的三维网络, 其具有较大的表面积和多孔结构, 可以增强气体分子的吸附和聚集, 有利于气体物种的跨膜扩散. 其干凝胶薄膜已被用作探测酸蒸气、有机胺、湿度和炸药等气体分子的传感材料^[67~70].

例如, 杨晓莉课题组^[71]以多功能自组装为驱动力, 设计并合成了一种基于PFAP (图10(a))具有聚集诱导发射特性的有机凝胶, 该干凝胶薄膜具有较大的比表面积和放大荧光淬灭特性, 当暴露在挥发性酸蒸气中, 薄膜的发射强度明显减弱. 该薄膜对三氟乙酸(TFA)蒸气的检出限为0.23 ppm, 可作为检测挥发性酸性蒸气的化学传感器(图10(b)).

然而, 干凝胶对两种气体分析物的同时检测仍然是一个具有挑战性的课题. 卢然课题组^[72]设计合成了一种L-苯丙氨酸衍生物(C12PhBPCP) (图11(a)), 该分子可以使有机溶剂凝胶化. 形成的干凝胶膜具有强绿色荧光, 由于其具有较大的表面积和放大荧光淬灭效应, 并且具有足够低的HOMO能级, 使得光诱导电子从有机胺转移到凝胶中, 从而实现有机胺蒸气的响应. 同时, 此干凝胶膜还可以应用于挥发性酸蒸气的定量检测, 荧光团与TFA结合后发出微弱的荧光

图 10 (a) PFAP的化学结构; (b) PFAP薄膜的发射强度随不同浓度TFA蒸气的变化^[71] (网络版彩图)

Figure 10 (a) Chemical structure of PFAP; (b) changes in the emission intensity of the PFAP film after exposure to TFA vapor at different concentrations^[71] (color online).

图 11 (a) C12PhBPCP的化学结构; (b) C12PhBPCP暴露于苯胺和TFA后的响应行为示意图^[72]

Figure 11 (a) Chemical structure of C12PhBPCP; (b) schematic diagram of the response behaviors of C12PhBPCP upon exposure to aniline and TFA^[72].

(图11(b)). 该薄膜具有响应时间快、检测限低等优点, 对气态苯胺和三氟乙酸(TFA)的检测限分别为796 ppt和25 ppb.

尽管凝胶分子法有利于快速和可逆地传感, 但是, 它也不可避免地存在一些问题. 例如, 由于存在较大的空腔导致稳定性差, 缺乏尺寸排斥效应导致选择性差等缺点^[73]. 然而, 利用金属-配体配位相互作用可以有效地解决这一问题. 通过金属-配体配位相互作用可改变构建模块的大小或形状, 调节功能基团之间的相互作用, 从而制备尺寸和形状各异的超分子配合物用于

荧光传感检测^[74]. 例如, 房喻课题组与美国犹他大学的Stang教授^[30]合作, 最近报道了一个借助定向配位构筑超分子复合物的策略, 制备了一系列具有荧光活性的金属配位大环. 该金属配合物大环以90°有机铂(II)为配合物, 茈的二吡啶衍生物和三种不同长度的二羧酸化合物为配体通过配体驱动自组装形成(图12(a)). 大环的形成赋予了荧光单元一系列优异的性质: (1) 与配体相比, 金属配位显著阻碍了具有大共轭结构的配体间的 π - π 聚集, 极大地增加了配体溶解性; (2) 通过连接臂替换可以大范围调控体系的荧光行为; (3) 与配体

相比, 硅胶板担载金属配位大环的荧光量子产率显著提高; (4) 硅胶板担载金属配位大环薄膜的荧光性质对芳香胺的存在十分敏感(图12(b)). 据此, 该课题组制备了灵敏度高、响应速度快、回复时间短且可长时间稳定使用的薄膜基芳香胺荧光气相传感器。

3 基于薄膜基荧光传感的有毒化学品检测

对于有毒化学品的检测与鉴别, 目前已有许多技术. 其中最常用的技术是气/液相色谱联用各种检测器, 如火焰电离检测器、光电离检测器、紫外/红外检测器、质谱联用等. 但是由于其体积大、功耗高、速度慢、操作复杂等特点, 很难进行实时实地检测, 并且测试前样品预处理过程繁琐复杂. 薄膜基荧光传感器由于具有操作方便、易于携带等优点, 在有毒化学品传感检测中得到了快速的发展. 本节主要举例介绍薄膜荧光传感在有毒有机化合物、有害食品添加剂以及超剂量毒害类药物检测中的应用。

3.1 基于检测有毒有机化合物的薄膜基荧光传感

有毒有机化合物广泛存在于大气、水体和土壤中, 并逐步渗入到食物链中, 对人类的健康构成了直接的威胁. 因此, 发展一种简便、快速、准确的有毒有机化合物检测技术对人类的生产、生活都有十分重要的意义. 基于薄膜的荧光传感为实现这一目标提供了途径^[75-85]. 最近, Phillips课题组^[86]报道了一种化学反应性聚合物膜, 该聚合物膜能够检测乙硫醇这一特定分

子, 并随后在材料内启动自蔓延化学反应, 将非荧光膜转化为全局荧光材料. 聚合物膜中的每个重复单元都包含能够发生自蔓延化学反应所需的基团. 该基团包括2,4-二硝基苯磺酰基(nosyl)保护的苯酚, 当加入硫醇时它可以选择性地裂解, 裂解之后释放出苯酚, 后进一步环化成酯, 最终形成一个有荧光的聚合物, 同时释放出一种等量的乙硫醇, 所释放的乙硫醇可与聚合物材料中相邻重复单元上的另一个nosyl基团自由反应, 从而继续进行自蔓延反应(图13). 反应结果表明, 荧光材料的强度与硫醇的加入量无关, 而达到信号最大水平的速率与硫醇的加入量成正比。

此外, 考虑到大部分荧光薄膜是由固有疏水性的有机小分子荧光团构成的, 因此在水溶液中检测待分析物是极其困难的. 因此, 亟需开发100%能在水介质中工作的传感器. 于丽课题组^[87]提出了一种新颖、简单的荧光薄膜检测 H_2O_2 的方法. 该薄膜由含铕的聚氧金属酸盐(Eu-POM)和环境友好的壳聚糖(CS)组成, 并采用简易的溶液浇铸方法进行制备. 制备的Eu-POM/CS薄膜比纯Eu-POM具有更长的荧光寿命. 在水溶液中 H_2O_2 的浓度低至 $0.11 \mu M$ 时产生的荧光淬灭效率高达70% (图14(a)). 此外, 相对于其他干扰生物分子, Eu-POM/CS膜对 H_2O_2 具有较高的选择性(图14(b)). 详细的检测机理为从Eu-POM转移的电子被 H_2O_2 分子捕获, 从而阻止了电子向 Eu^{3+} 转移, 导致Eu-POM/CS薄膜荧光淬灭(图14(c)). 此类膜为生物传感和生物医学诊断中检测 H_2O_2 提供了一种低成本的方法。

除了要开发100%在水体中能够工作的薄膜传感

图12 (a) 通过配位驱动自组装形成的基于芘的金属杂环; (b) 基于金属杂环2的薄膜在苯胺蒸气处理前后的荧光发射光谱, 其中插图是金属杂环2薄膜在紫外灯(365 nm)照射下苯胺蒸气处理前后的照片^[30] (网络版彩图)

Figure 12 (a) Formation of pyrene-based metallacycles via coordination-driven self-assembly; (b) fluorescence emission spectra of metallacycle 2-based film with and without aniline vapor, where the inset is a picture of the film taken before and after treatment with aniline vapor under UV light (365 nm) ^[30] (color online).

图 13 当暴露于微量硫醇时, 聚合物薄膜从无荧光完全转变为荧光形式的机理图^[86] (网络版彩图)

Figure 13 Illustration of a polymeric film that transforms completely from nonfluorescent to fluorescent when exposed to trace levels of added thiol^[86] (color online).

器, 还要进一步考虑荧光薄膜在水体里能够重复使用的问题. 最近, Lee课题组^[88]研制了一种聚合物薄膜 P2, 此薄膜对 PA 具有极高的检测灵敏度, 并可实现对 PA 的可逆分离. 该薄膜在水介质中对 PA 表现出快速、

选择性好的荧光淬灭传感特性. 其机理为 P2 中的茈单元之间存在强烈的 π - π 堆积, 使 P2 中茈单元最大化地向 PA 发生光诱导电子转移以及能量转移过程, 诱导激子能量快速扩散, 促使聚合物薄膜 P2 荧光快速淬灭. 另外, 由于 PA 的强酸性, P2 膜可以将 PA 从不同硝基芳烃混合物中分离出来, 并通过简单的水洗就可以实现对 PA 的可逆分离(图 15).

3.2 基于检测有害食品添加剂的薄膜基荧光传感

食品添加剂可以延长食品的保质期, 增加食品的颜色香味等, 但是如果不合理的使用就会对人体造成严重的危害. 近年来, 各种荧光材料如上转换纳米粒子、量子点、金属纳米团簇等已被用于非法食品添加剂的传感检测. 但它们的可重复性比较差^[89,90]. 而荧光基薄膜由于具有实时检测、易于制备且重复性好等优点, 研制可重复使用的荧光薄膜对非法食品添加剂的快速、方便检测具有重要现实意义, 受到研究人员的广泛关注. 例如, 范丽娟课题组^[91]设计了一种基于荧光内滤效应(IFE)对苏丹染料进行选择性检测的传感策略. 以聚对苯撑乙烯(PPV)为荧光团, 聚乙烯醇(PVA)

图 14 (a) 270 nm 光激发下, Eu-POM/CS 薄膜在室温下加入不同浓度的 H_2O_2 溶液 (0, 0.11, 1.1, 11, 22, 33, 44, 66, 88 μM) 的荧光响应图; (b) 单独含有 1 mM 的干扰物质溶液, 包括糖、DA、L-氨基酸、代谢物以及上述所有干扰分子的混合溶液 1 mM 和 0.11 μM H_2O_2 、单独的 0.11 μM H_2O_2 溶液在 622 nm 处的荧光强度 (激发波长为 270 nm) 的柱状图; (c) 荧光淬灭机理示意图^[87] (网络版彩图)

Figure 14 (a) The fluorescence response of Eu-POM/CS films at room temperature upon addition of H_2O_2 solution at different concentrations (0, 0.11, 1.1, 11, 22, 33, 44, 66 and 88 μM) at the excitation wavelength of 270 nm; (b) histogram of the fluorescence intensity at 622 nm (with the excitation wavelength at 270 nm) for several solutions individually contains 1 mM interfering species including sugars, DA, L-amino acids, metabolites, as well as the mixed solution of all the interferential molecules above (denoted as others; 1 mM each) and 0.11 μM H_2O_2 , and H_2O_2 alone solution (0.11 μM) with others; (c) schematic representation for the fluorescence quenching mechanism^[87] (color online).

为基体, 分别用电纺丝法和滴涂法制备了PPV/PVA纤维膜和PPV/PVA薄膜. 该膜可以选择性地鉴别苏丹染料是由于IFE效应, 即被分析物的吸收与传感材料的吸收/发射重叠(图16(a)). 苏丹染料对该膜的荧光有较大的淬灭作用, 而对其他食品色素或可能的食品成分的淬灭作用要小得多, 甚至可以忽略不计(图16(b)). 与非交联膜相比, 交联膜对水/湿度稳定、传感可逆性好, 至少可重复使用10次(图16(c)). 此外, 交联膜检测灵敏度高、速度快、检测限低、制备简单, 对开发有效地检测食品、调味品中非法添加物的方法具有重要意义.

最近, 靳兰课题组^[92]报道了一种制备新型(FMN-

PSS/LDH)₂₀ UTFs薄膜的简单、经济的方法, 可用于对三聚氰胺的检测. 将黄酮单核苷酸(FMN)通过逐层固定的方法固载在层状双氢氧化物(LDH)纳米薄片上得到(FMN-PSS/LDH)₂₀ UTFs薄膜(图17(a)). 检测机理是由于FMN的羰基与三聚氰胺的胺基之间存在着较强的氢键作用, 使得UTFs薄膜荧光增强(图17(b)). 而且, 随着温度的升高, 荧光逐渐减弱(图17(c)). 但是, 此UTFs薄膜不适用于强酸溶液中三聚氰胺的检测, 因为强酸会破坏FMN-PSS/LDH膜. 尽管如此, 与其他三聚氰胺检测方法相比, 该方法检测限较低, 线性范围较宽, 制备简单, 检测速度更快、更方便. 这有利于拓展其在构建生物学分析和临床智能材料中的应用.

图 15 薄膜制备流程图及PA的检测机理图^[88] (网络版彩图)

Figure 15 Schematic diagram of the film casting and the mechanism for the attogram-level detection of PA ^[88] (color online).

图 16 (a) PPV/PVA膜对苏丹染料的传感机理图; (b) PPV/CPVA-2膜采用方案2对四种辣椒粉预处理的荧光响应; (c) PPV/PVA未交联膜和交联膜折叠前后的数码照片^[91] (网络版彩图)

Figure 16 (a) The sensing mechanism diagram of PPV/PVA membrane for Sudan dyes; (b) fluorescence response of the PPV/CPVA-2 membrane upon addition of four extracts of the chili powders using protocol 2 by pretreating chili powders; (c) digital photos of uncrosslinked and crosslinked PPV/PVA films before and after folding ^[91] (color online).

图 17 (a) 采用 LBL 自组装方法制备 UTFs 的示意图; (b) (FMN-PSS/LDH)₂₀ UTF 薄膜加入不同浓度的三聚氰胺的荧光光谱(从下: 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140 和 160 nM); (c) 不同温度下($T = -60, -50, -40 \cdots 60^\circ\text{C}$) FMN-PSS/LDH)₂₀ UTFs 的荧光光谱^[92] (网络版彩图)

Figure 17 (a) The fabrication process of UTFs via the LBL self-assembly method; (b) fluorescence spectra of (FMN-PSS/LDH)₂₀ UTF with concentrations of melamine (from bottom: 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, and 160 nM); (c) fluorescence spectra of (FMN-PSS/LDH)₂₀ UTFs at different temperatures ($T = -60, -50, -40 \cdots 60^\circ\text{C}$) [92] (color online).

3.3 基于检测超剂量毒害类药物的荧光薄膜基传感

近年来, 我国药品引发的事故频发, 许多药物含量超标, 严重危害人们的健康. 基于薄膜基的荧光传感在超剂量毒害药物的检测中也展现了很好的应用前景^[93].

抗生素作为一种能抑制和杀灭细菌的药物, 已被广泛用于医疗卫生、畜禽养殖等行业, 为社会的经济发展做出了很大的贡献^[94,95]. 但是抗生素如果不合理使用, 尤其是过量使用会对人体造成严重的危害, 因此发展一种简便、可视化的检测手段是迫切需要的. 杨洋溢课题组^[96]通过纳米锚定法制备了一种新型、柔性、可加工的 Eu-BCA 薄膜, 并首次作为硝基呋喃类抗生素检测的高效传感器. Eu-BCA 薄膜利用电子转移协同效应和荧光内滤效应使硝基呋喃类抗生素对其具有优异的荧光淬灭性能(图 18(a, b)). 该薄膜不受其他常见抗生素的影响, 对硝基呋喃类抗生素具有高度的选择性和敏感性(图 18(c, d)), 对硝基呋喃妥因(NFT)和硝基呋喃酮(NFZ)的检测限分别为 0.21 和 0.16 μM .

虽然以 MOFs 为填料的 MMMs 可以显著提高气体的选择性和渗透率, 然而, 基于 Ln-MOFs MMMs 发光传感器在水介质中检测 NIABs 的研究却鲜有报道. 最近, 该课题组又报道了一种发光混合基质膜 Eu-TDC MMMs (图 19(a)), 在水溶液中表现出独特的 Eu^{3+} 的红色发射, 该薄膜具有良好的发光稳定性, 可以作为一种传感器有效地检测水中硝基咪唑类抗生素(NIABs)^[97]. 在水中, Eu-TDC MMMs 基质膜不受其他抗生素或离子影响(图 19(b)), 对甲硝唑和迪美唑展现出较低的检测限, 分别达到 0.58 和 0.51 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

4 基于薄膜基荧光传感的爆炸物检测

由于恐怖组织的存在, 爆炸物严重地威胁着国家经济发展和人们的生命财产安全, 因此寻找高效、便捷的爆炸物检测手段具有重要意义. 荧光薄膜传感检测由于操作简便、价格便宜、可重复使用渐渐获得青睐. 本节针对近年来薄膜基荧光传感器在爆炸物检测

图 18 Eu-BCA薄膜在不同浓度NFZ (a)和NFT (b)下的发光变化, (a)和(b)的插图为添加0.1 mM NFZ/NFT前后365 nm UV照射下的相应照片; 在其他竞争性抗生素(1.0 mM)或竞争性抗生素(1.0 mM)和NFAs (0.5 mM)的混合物条件下, Eu-BCA薄膜对NFZ (c)和NFT (d)的荧光响应^[96] (网络版彩图)

Figure 18 Luminescence changes of the Eu-BCA thin-film in different concentrations of (a) NFZ and (b) NFT, the insets of (a) and (b) are the corresponding photographs under UV-light irradiation at 365 nm before and after addition of 0.1 mM of NFZ/NFT. Fluorescent response of Eu-BCA thin-film towards the other competing antibiotics (1.0 mM) or a mixture of competing antibiotics (1.0 mM) and NFAs (0.5 mM), for NFZ (c) and NFT (d) ^[96] (color online).

图 19 (a) Eu-TDC MMMs的制备原理图; (b) 浸在0.2 mM不同抗生素水溶液中的Eu-TDC MMMs的相对发光强度(I/I_0)^[97] (网络版彩图)

Figure 19 (a) Schematic illustration for the preparation of Eu-TDC MMMs; (b) luminescence relative intensity (I/I_0) of the Eu-TDC MMMs immersed in 0.2 mM of different antibiotics aqueous solutions ^[97] (color online).

领域的应用进行简要介绍, 主要从开发新型荧光检测物质和薄膜的制备和优化两方面进行论述。

4.1 基于新型荧光物质的荧光薄膜基传感应用于爆炸物检测

近些年来, 为提高荧光传感检测效率, 科研人员开发了多种新型荧光物质, 并通过涂膜的方式制备了对爆炸物响应更加灵敏的新型荧光薄膜传感器^[98~101]。新型传感器的设计主要以增强实用性和提高灵敏度为目标导向, 如通过降低成本和减少工艺难度等方面来增强实用性, 通过提高荧光开启时的亮度, 增强传感工作单元结合能力等方式来提高灵敏度。

首先, 针对仍然普遍存在的荧光薄膜合成复杂、成本较高等问题, 黄维、石乃恩和解灵海课题组^[102]设计并合成了一种成本较低、合成容易的新型烷氧基取代咔唑组成的荧光传感材料(MePyCz) (图20(a)), 并将其掺杂到一种应用广泛的低成本聚氧化乙烯(PEO)聚合物中, 荧光分子产生的激子可以在PEO共轭链中

得到更有效的传递, 进而提高了该掺杂薄膜的灵敏度。该传感器通过与DNT之间发生光诱导电子转移过程导致荧光淬灭而对DNT进行检测。2 h内对DNT淬灭效率达到73% (图20(b, c)), 是一种新型的高性能、低成本的爆炸物荧光传感器。

其次, 在设计新型分子提高荧光开启时亮度, 从而提高灵敏度方面, 为解决传统的荧光分子由于固态下的 π - π 堆积, 导致传感器在接触待检测爆炸物前后荧光信号对比不明显问题, 梁艳^[103]设计并合成了两种具有“螺旋桨”结构的荧蒽衍生物TPFA和PO-TPFA(图21), 取代的苯基和荧蒽芳香平面之间具有较大的扭曲角, 这种分子设计可以有效地控制分子在固相状态下的过密堆积, 避免了传统荧光分子的聚集诱导荧光淬灭效应。同时理论模拟表明, 相对于TPFA, PO-TPFA中苯氧基平面垂直于分子共轭平面, 这种结构进一步地减少了分子间的相互作用, 增强了分子固体状态下的荧光性质, 从而进一步地提高了对硝基芳烃化合物的荧光响应灵敏度。

图 20 (a) MePyCz的合成路线; (b) PEO/MePyCz纤维薄膜对DNT蒸气的荧光淬灭效果随时间的变化图(从i到x: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 30, 60, 90, 120 min; $\text{ex}=330\text{ nm}$); (c) 在无DNT的空气中PEO/MePyCz杂化膜荧光强度随时间变化曲线^[102] (网络版彩图)

Figure 20 (a) The synthetic procedure of 4-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)-9-(pyren-1-yl)-9H-carbazole (MePyCz). (b) Time-dependent fluorescence quenching process of PEO/MePy-Cz fibrous film towards DNT in vapor (from i to x: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 30, 60, 90, 120 min; $\text{ex}=330\text{ nm}$). (c) Time course curve of PEO/MePyCz hybrid fibrous film in ambient air without DNT ^[102] (color online).

图 21 (a) TPFA, PO-TPFA的合成路线; TPFA (b)和PO-TPFA (c)在10 μM 四氢呋喃溶液和薄膜中的紫外-可见吸收光谱(左)和荧光发射光谱(右), $\text{ex}=360\text{ nm}$ [103] (网络版彩图)

Figure 21 (a) The synthesis process of TPFA and PO-TPFA. The UV-visible absorption spectra (left) and fluorescence emission spectra (right) of TPFA (b) and PO-TPFA (c) in 10 μM THF solution and film, $\text{ex}=360\text{ nm}$ [103] (color online).

最后, 在提高传感基元结合能力方面, 与硝基芳烃类爆炸物, 如2,4,6-三硝基甲苯(TNT)相比, 季戊四醇四硝酸酯(PETN)、过氧化物炸药(PES)等蒸气很难用荧光探针检测. 因为PETN缺少芳香基团且具有较小的挥发性, 而PES不是典型的淬灭剂, 没有硝基或芳香单元可以通过分子间的 π - π 堆积作用与富电子的发色团发生相互作用. 为解决上述问题, 增加传感基元上结合位点可以有效提高传感灵敏度. 程建功和贺庆国课题组[99]利用硝基和三氮唑之间较强的相互作用, 制备了带有三氮唑的二聚体来提高检测灵敏度. 该课题组还报道了一种相对简单、灵敏和选择性高的硼酯端基的苾-芴交替共聚骨架的超支化聚合物S1 (图22(a)). 相对于线性聚合物S2、S3而言, S1由于具有更多的检测位点和更大的空间位阻, 增强了与过氧化氢蒸气的结合能力, 提高了检测灵敏度, 可用于过氧化物类爆炸物

蒸气的特异性荧光检测(图22(b)) [104].

4.2 基于薄膜制备和优化的荧光薄膜基传感应用于爆炸物检测

除了合成新型的荧光分子, 科研人员还把目光投向了薄膜的制备和优化上 [105-110], 薄膜制备和优化主要有两方面: 一方面, 通过增加不同的传感单元进而提高抗干扰能力; 另一方面, 通过改善孔隙结构促进爆炸物蒸气的渗透以及改善分子堆积而提高荧光效率.

在薄膜中增加不同的传感单元方面, 张明课题组 [111] 将具有蓝色荧光发射的TCPC分子和绿色发射的TCBzC分子通过电聚合的方式先后沉积在ITO玻璃上制备了双发射型的电聚合薄膜, 由于不同传感单元的引入, 相较于普通的荧光开启型和荧光淬灭型传感薄

图 22 (a) S1、S2和S3的聚合路线; (b) ZnO纳米阵列上S1膜在300 s曝光后对不同化合物饱和蒸气的荧光响应^[104] (网络版彩图)

Figure 22 (a) The polymerization of S1, S2 and S3. (b) Fluorescence responses of S1 film on ZnO nanorod array to saturated vapor of different compounds after an exposure of 300 s [104] (color online).

膜, 避免了外界因素对传感器的干扰, TNT检测前后荧光从蓝色发射变为绿色发射, 该薄膜可以对水溶液中TNT进行灵敏的检测, 检测限低至11 nM, 并且可以有效地对爆炸物TNT和TNP进行区分(图23), 且不受其他爆炸物的影响。

在改善孔隙结构方面, 崔月芝课题组^[112]通过一步点击化学反应将笼型倍半硅氧烷POSS结构单元引入线型甲基苯基共聚硅烷PDMPs骨架中, 合成了以POSS为核心的共轭聚合物3D-HPs (图24(a)). 与小型有机分子或线性聚合物相比, 3D-HPs拥有3D拓扑结构, 既可以避免固态下由于传统共轭聚合物 π - π 堆积导致的聚集诱导荧光淬灭现象, 又可以为分子的捕获和激子迁移提供更多的扩散途径。这种新型的三维传感材料通过光诱导电子转移效应对DNT进行特异性响应, 相对于二维材料而言可以被DNT更加有效地淬灭(图24(b)), 在DNT蒸气中300 s内荧光淬灭效率达到95%。

需要指出的是, 上文所提的荧光薄膜更多地适用于实验室研究, 真正可以用到实际生活中的薄膜传感器需要荧光薄膜、发光光源、传感器外壳等共同集成的产品。将薄膜传感器进行更加细致的工作单元设计对实现真正的产业化起到重要作用。房喻课题组^[35]基于之前的工作制备了一种在玻璃基底上自组装的低聚二苯基硅烷薄膜, 该薄膜可对TNT和DNT进行超微量检测。该课题组通过集成LED作为激发光源, 固态光电倍增管作为光敏元件制备了可商品化的传感器(图

25), 该传感器对爆炸物的响应在几秒到几分钟范围内, 与已经商品化的荧光薄膜传感器相比, 在保证性能的前提下, 体积更小, 价格更低, 表现出较好的商业应用前景。

5 基于薄膜基荧光传感的离子检测

对离子的选择性检测广泛应用于环境保护等领域。在各种检测方法中, 荧光薄膜传感技术因其简单、灵敏等特点而备受关注。本节从常见金属离子的检测、高毒金属离子和非金属离子三方面展开论述。

5.1 荧光薄膜基传感用于常见金属离子检测

铁、铝、铜等金属由于在生产、生活中被广泛应用, 对环境中这几种离子的检测需求尤为迫切。用于检测铁离子^[113-116]、铜离子^[37,117]、铝离子^[118]的荧光薄膜传感器已被研发成功, 其中检测铁离子的荧光传感器更是被大量报道。例如, 刘清浩课题组^[119]将合成的具有良好发光效率的氮掺杂碳点接枝到海藻酸钙上制备了海藻酸钙薄膜, 将其作为荧光探针对水中铁离子进行检测, 检测限低至1.4 nM。徐景坤和文阳平课题组^[120]合作将9,9-二己基芴和三苯胺通过Suzuki微乳液聚合方法制备了超支化共轭聚合物纳米粒子, 该纳米粒子可以通过旋涂的方式制成薄膜, 对三价铁离子进行特异性检测, 检测限低至 3.09×10^{-7} M。Alizadeh课题组^[121]用电化学沉积的方法在FTO电极上原位生长了

图 23 (a) 随着水溶液中TNT (从0到10 μM)不断加入时, 双发射型EP薄膜的PL强度的变化曲线, 插图曲线: I_{540}/I_{431} 的强度比随浓度的变化曲线. 照片: 在无TNT/10 μM TNT的情况下, EP薄膜的荧光颜色变化; (b) 随着水溶液中TNP (从0到10 μM)不断加入时, 双发射型EP薄膜的PL强度的变化曲线, 插图曲线: I_{540}/I_{431} 的强度比随浓度的变化曲线. 照片: 在无TNP/10 μM TNP的情况下, EP薄膜的荧光颜色变化^[111] (网络版彩图)

Figure 23 (a) PL intensity of dual-emissive EP films upon the gradual addition of TNT in aqueous solution (from 0 to 10 μM). Inset: the intensity ratio of I_{540}/I_{431} linearly increased with the concentration changed. Photos: the fluorescence color of EP films changed in absence or presence of TNT (10 μM). (b) PL intensity of dual-emissive EP films changed upon the gradual addition of TNP in aqueous solution (from 0 to 10 μM). Inset: the intensity ratio of I_{540}/I_{431} linearly increased with the concentration changed. Photos: the fluorescence intensity of EP films changed in absence or presence of TNP (10 μM) ^[111] (color online).

图 24 (a) 共轭聚合物3D-HPs的合成路线; (b) 聚合物PDMPs、3D-HPs和二维共轭聚合物P薄膜暴露在饱和DNT蒸气中300 s的淬灭效率对比^[112] (网络版彩图)

Figure 24 (a) Synthetic routes for the 3D hyperbranched s-p conjugated polymer (3D-HP). (b) The time-dependent quenching efficiency of the 3D-HP and PDMPs films upon exposure to DNT vapor for different times ^[112] (color online).

掺杂有邻苯二酚-3,5-二磺酸钠的薄膜, 此薄膜体现出了对三价铁离子的特异性识别(图26(a)). 在施加了0.5 V电压的闭合电路体系内, 当加入铁离子后, 薄膜350 nm处的荧光强度大幅度下降, 随着铁离子的加入, 薄膜荧光逐渐被淬灭. 为了进一步评价该体系对铁离子的特异性响应, 将此薄膜对铁离子和其他常见金属离子的响应能力进行了对比, 如图26(b)显示, 此薄膜

对铁离子的响应能力甚至远高于浓度100倍于铁离子的其他离子.

除铁离子外, Kim和Chang课题组^[122]合作报道了一种透明可伸缩的刺激响应水凝胶薄膜, 显示出对 Al^{3+} 的荧光响应. 该水凝胶荧光膜是通过含有仲胺的罗丹明和过硫酸钾引发自由基聚合制备的(图27(a)). 薄膜的初始态是无色的和无荧光的关环状态, 但 Al^{3+} 的加

图 25 (a) 传感系统结构图; (b) 传感器实物图片^[35] (网络版彩图)

Figure 25 (a) The frame of the measurement system. (b) Photograph of the developed device ^[35] (color online).

入将罗丹明结构由闭环变为开环的形式, 使薄膜显示出颜色和荧光, 可用于选择性地检测铝离子(图27(b~d)). 罗丹明既起到了聚合反应引发剂的作用又作为离子检测中的荧光传感器基元. 当进一步将该薄膜暴露在乙二胺四乙酸(EDTA)中, 通过EDTA与 Al^{3+} 之

间更强的络合能力, 还可以实现薄膜的可逆使用(图27(e)).

而对于铜离子而言, Patra课题组^[37]通过Stille偶联合成了以苯并噻吩-咪唑为基础的 π 共轭发光聚合物探针(图28(a)), 该探针以氮和硫作为螯合位点对铜离子进行络合. 由于氮属于硬碱而硫属于软碱, 二者共同作用使得该传感器可以与具有交界型酸性的铜离子进行选择性络合, 通过发生光诱导电子转移过程使得薄膜荧光发生淬灭. 该课题组同时发现具有吸电子取代基的聚合物P2离子检测的选择性远高于具有给电子取代基的聚合物P1. 该聚合物薄膜表现出对铜离子较好的检测能力(图28(b)).

5.2 荧光薄膜基传感用于高毒性金属离子检测

由于高毒性和不可生物降解性, 重金属离子和某些金属元素长期以来被认为是主要的有毒环境污染物质. 目前已经开发出对汞离子^[123]、钡离子^[124]、铅离子^[125]、镉离子^[126]、三价铬离子^[127,128]、六价铬离子^[129]、二价钴离子^[130]等检测的荧光薄膜基传感器. 其中就重金属离子而言, 铅离子较为常见且毒性高, 会对人体健康造成严重的风险, 如导致抽搐、中枢脑损伤、流产、肾脏损伤甚至死亡, 因此环境或生物样品中铅离子的检测已成为研究人员的一个关键课题. Kahraman课题组^[131]采用光聚合技术制备了一种全新可逆荧光薄膜传感器(图29). 该传感器能对铅离子特异性响应, 并且可以通过蒸馏水的短时间浸泡而重新利用. 该薄膜传感器在较宽的 Pb^{2+} 浓度范围下

图 26 (a) 在 $\text{pH}=7.4$ 的溶液中, 加入 $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ 的不同金属离子($\lambda_{\text{ex}}=295 \text{ nm}$), 0.5 V 电位下, 薄膜的荧光强度(350 nm 处)变化. (b) 在不同金属离子($\lambda_{\text{ex}}=295 \text{ nm}$, $\text{pH}=7.4$, 诱导电位 $=0.5 \text{ V}$)存在下, PPy-Tiron薄膜在引入 $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ 的干扰离子(蓝条)和 $1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ 三价铁离子(黑白条)后的荧光强度^[121] (网络版彩图)

Figure 26 (a) Fluorescence intensity (350 nm) changes profile of PPy-Tiron upon applying 0.5 V potential in $\text{pH} 7.4$ solution in the presence of $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ different metal ions ($\lambda_{\text{ex}}=295 \text{ nm}$). (b) Metal ion selectivity profiles of electro-fluorescent PPy-Tiron sensor in the presence of various metal ions ($\lambda_{\text{ex}}=295 \text{ nm}$, $\text{pH}=7.4$, induced potential $=0.5 \text{ V}$); The bars show relative fluorescence intensity (350 nm) of the sensor to the $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ of different interfering metal ions in the absence (blue bars) and presence of $1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ Fe^{3+} ion (shaded black bars) ^[121] (color online).

图 27 (a) 刺激响应性水凝胶膜的制备示意图和对 Al^{3+} 响应示意图; (b) 在 500 nm 波长激发下, 随着 Al^{3+} 不断增加(在水:乙醇=1:1 中), 薄膜的荧光发射光谱; (c) 不同浓度的 Al^{3+} 处理对薄膜强度的影响. 在此基础上, 获得了在 3.0 mM Al^{3+} 环境下, 水凝胶薄膜暴露前后的图像(ex=365 nm). 插图中显示了初始线性区域的扩展视图. (d) 薄膜选择性增强的荧光发射强度; (e) 反复交替浸入 Al^{3+} (1.50 mM) 和 EDTA (20 mM) 的水:乙醇=1:1 溶液中监测水凝胶膜的可逆性^[122] (网络版彩图)

Figure 27 (a) Schematic of the preparation of a stimuli-responsive hydrogel film. (b) Fluorescence emission spectra of the film obtained upon the addition of Al^{3+} (in 1:1 water-ethanol) under excitation at 500 nm. (c) Change in emission intensity of the film with different concentrations of Al^{3+} . Images of the hydrogel films before and after exposure to 3.00 mM of Al^{3+} are obtained under 365 nm irradiation. An expanded view of the initial linear region is shown in the inset. (d) Selective enhancement in emission intensity of the film. (e) Reversible on-off fluorescence switching of the hydrogel film monitored over repeated alternating immersion in solutions of Al^{3+} (1.50 mM) and EDTA (20 mM) in 1:1 water-ethanol^[122] (color online).

($4.83 \times 10^{-8} \sim 4.83 \times 10^{-7}$ M) 具有较高的精度, 检测限为 1.87×10^{-8} M, 在 pH 4.5 下, 薄膜传感器的响应时间为 300 s. 该传感器可成功地用于水溶液中痕量铅离子的测定.

汞离子是另一类严重威胁人类健康的高毒性重金属离子. Li 课题组^[132] 制备了一种以碳点为发光基元的薄膜基荧光传感器. 该传感器通过碳点表面上的氨基

和汞离子的络合作用, 实现了对汞离子的荧光检测. 通过在玻璃衬底上沉积三层胶体光子晶体类似 E-F-E 型(图 30(a)), 碳点被包埋在中层 F 中, 由于激发光会很大程度上被 E 层阻隔并反射回到 F 层, 提高了激发光利用效率, 相对于普通碳点而言, 该薄膜检测灵敏度大幅上升, 检测限低至 91 pM, 且该薄膜还可以通过半胱氨酸漂洗后重复使用(图 30(b, c)).

图 28 (a) 聚合物P1和P2的合成路线; (b) 用不同浓度的 Cu^{2+} 溶液($\sim 1 \times 10^{-2}$ M, $\sim 1 \times 10^{-3}$ M, $\sim 1 \times 10^{-4}$ M, and $\sim 1 \times 10^{-5}$ M)浸泡 15 min的P2薄膜的荧光光谱^[37] (网络版彩图)

Figure 28 (a) Synthetic route for the polymers P1 and P2 from 4a and 4b respectively. (b) Solid state PL spectra of the P2 thin-film (on a quartz plate) dipped for 15 min in different concentrations of Cu^{2+} solution of ($\sim 1 \times 10^{-2}$ M, $\sim 1 \times 10^{-3}$ M, $\sim 1 \times 10^{-4}$ M, and $\sim 1 \times 10^{-5}$ M) ^[37] (color online).

图 29 (a) 聚合物薄膜传感器的化学结构. (b) 在 10 min 内铅(II)传感器荧光强度随时间变化曲线($c=2.42 \times 10^{-7}$ M Pb(II), pH=4.5)^[131]

Figure 29 (a) Chemical structure of the polymeric sensor. (b) Effect of time on fluorescence intensity of Pb(II) sensor during 10 min ($c=2.42 \times 10^{-7}$ M Pb(II), pH=4.5) ^[131].

除被广为人知毒性较高的重金属离子外, 铍被认为是非放射性材料中毒性最大的元素, 水溶性铍离子通过食物和皮肤软组织的蓄积, 对人类的健康构成了严重而致命的威胁. 因此开发对铍离子灵敏响应的传感材料很有必要. 史文颖和赵宇飞课题组^[133]合作通过结合无机层状双氢氧化物(LDH)纳米片和偶氮苯染料在石英衬底上制备超薄固体薄膜, 此薄膜未添加铍离子时薄膜呈现蓝色荧光发射, 加入铍离子后, 并在紫外光照射下, 荧光淬灭, 经过可见光照射, 荧光恢复(图31(a, b)). 整个过程完全依靠光刺激实现, 且具有很

好的重复性. 该薄膜对铍离子表现出优良的特异性, 且检测限低至 3 nM (图31(c)). 通常荧光薄膜传感器的重复性一般依靠改变pH、添加络合剂等方式, 会产生分析液的污染. 而光控作为一种环境友好的刺激方式, 可以不引入化学污染物, 用于封闭系统.

5.3 荧光薄膜基传感用于非金属离子检测

对于非金属离子而言, 检测不同非金属离子的荧光薄膜传感器报道较少, 现已报道的薄膜基荧光传感器主要集中在对卤素离子的检测上, 近年来已经开发

图 30 (a) 薄膜传感器的制作原理图; (b) 薄膜传感器探测Hg(II)离子的示意图; (c) 将薄膜传感器在10 nM Hg(II)离子和1.0 mM的半胱氨酸溶液交替浸泡6次时, 荧光强度的可逆变化图, $\lambda_{\text{ex}}=360 \text{ nm}$ [132] (网络版彩图)

Figure 30 (a) Schematic of fabrication of double heterostructure E-(CDs@F)-E. (b) Illustration of detecting Hg(II) ions by E-(CDs@F)-E film sensor. (c) Reversible changes of the FL intensities at wavelength of 360 nm of the E-(CD@F)-E film sensor when immersed alternately in the solutions of 10 nM Hg(II) ions and 1.0 mM cysteine for six regeneration cycles [132] (color online).

图 31 (a) 在Be²⁺溶液和光照射下交替测量薄膜的荧光发射光谱(插入图: 荧光图像); (b) 此光学化学传感器的可逆性; (c) 此化学传感器在435 nm处的荧光强度比(I/I_0 , I_0 和 I 分别代表在溶液中无离子和含有阳离子时的荧光强度), 浓度为1 mM; mix是一种混合溶液, 包含所有被测试的离子 [133] (网络版彩图)

Figure 31 (a) Fluorescence emission spectra (inset: fluorescence microscope images) and (b) the reversibility of the optical chemosensor recorded by alternate measurement in Be²⁺ solutions and light irradiating; (c) The fluorescence intensity ratio (I/I_0 , I and I_0 represent fluorescence intensity of film in solution absence and appearance of cations, respectively) of the chemosensor at 435 nm induced by indicated metal cations (1 mM each); mix, a mixed solution containing all the tested cations [133] (color online).

出对氟离子 [134]、碘离子 [135] 和多卤离子 [136] 响应的薄膜荧光传感器。氟离子在生命科学领域, 如牙科保健、

骨质疏松治疗中起重要作用。而大多数报道的氟离子传感器缺点之一是使用溶液作为传感材料, 由于检测

材料的不可逆性使得此类传感器的实际应用受到限制. 因此, 开发一种高选择性、高灵敏度、高稳定性的荧光薄膜传感器用于氟离子检测迫在眉睫. 张明教授课题组和郝守艳教授^[137]合作设计并合成了一种DPP衍生物(DPP-DWCZ) (图32(a)), 并利用电聚合法制备了DPP-DWCZ荧光薄膜, 用于检测有机溶液中的 F^- . 加入氟离子后, 氟离子与酰胺基的氢之间有强氢键作用, 使酰胺基去质子化而形成阴离子发生荧光淬灭. 由于该薄膜采用的电聚合工艺提供了一种交联的网状微结构, 产生的空洞有利于 F^- 的渗透, 从而进一步增加了薄膜与 F^- 之间的接触面积. 该薄膜表现出对 F^- 的高选择性(图32(b, c)), 检出限为 4.1×10^{-8} M.

磷酸阴离子(PO_4^{3-})是核苷酸的重要组成部分, 在生物系统的信号传导和能量存储中起着重要作用. 目前只有少数几个用来检测 PO_4^{3-} 的传感器被报道过, 而且它们的选择性相对较差. 周子彦课题组与苏忠民课题组^[138]设计合成了一种绿色荧光的席夫碱类化合物,

通过与三价铁离子络合后荧光淬灭. 再利用 PO_4^{3-} 与三价铁之间更强的络合作用开启荧光, 进而实现了对 PO_4^{3-} 在溶液和固体膜中的高灵敏度和选择性传感(图33(a)). 据我们所知, 这是第一个用于选择性检测 PO_4^{3-} 的荧光开启型的薄膜传感器, 且不受其他离子包括磷酸一氢根, 磷酸二氢根的干扰(图33(b)).

6 薄膜基荧光传感应用于生物监测

生物分子识别传感, 因其在临床诊断、食品安全等领域的应用而受到广泛关注. 相对于昂贵且操作复杂的检测手段如凝胶电泳法和分光光度法等, 薄膜基荧光传感器由于其低成本、稳定、可重复使用的特点在生物分子识别领域也得到了长足的发展, 本节对近年来用于生物监测领域的荧光薄膜基传感材料进行简要介绍.

近年来, 研究人员用新型的本征导电聚合物^[139]、

图 32 (a) DPPDWCZ的合成路线; (b) 随着氟离子不断加入的DPP-DWCZEP薄膜的荧光光谱, 插图是DPP-DWCZEP薄膜在 F^- 上的滴定曲线; (c) DPP-DWCZEP薄膜在各种阴离子(1×10^{-4} M)溶液中的淬灭速率. 插图: DPP-DWCZEP薄膜在氟离子溶液(1×10^{-4} M)溶液中曝光前后的照片^[137] (网络版彩图)

Figure 32 (a) The synthetic route of DPP-DWCZ. (b) Titration spectra of DPP-DWCZ EP films with the addition of TBAF ($0-1 \times 10^{-4}$ M). The inset is the titration curves of DPP-DWCZ EP films upon F^- . (c) The quenching rate of DPP-DWCZ EP films in solutions of various anions (tetrabutylammonium salts) (1×10^{-4} M). Inset: The picture of DPP-DWCZ films before and after being exposed to the solution of TBAF (1×10^{-4} M) ^[137] (color online).

图 33 (a) P和FeP的化学结构及磷酸根检测示意图. 在THF-water溶液中在FeP加入各种阳离子(b)和阴离子(c)后的荧光发射光谱($\lambda=531\text{ nm}$)^[138] (网络版彩图)

Figure 33 (a) Chemical structure of P and FeP. Fluorescence emission spectra ($\lambda=531\text{ nm}$) of FeP in THF-water mixtures upon the addition of various cations (b) and anions (c) ^[138] (color online).

量子点薄膜^[140]和压电偏氟乙烯^[141]等新型材料制备了性能优异的薄膜基生物检测荧光材料. 众所周知, 在荧光检测过程中, 荧光的强度和灵敏度是重要的指标. 近年来, 金属增强荧光效应(MEF)作为一种新型的荧光增强方式受到了科研工作者的注意, 其原理是源于激发态荧光和相邻金属纳米结构的等离子体共振. 李立东课题组^[142]制备了以壳聚糖和海藻酸钠为聚合物基质的银离子原位还原的聚合物薄膜(图34(a)), 在膜的表面涂覆带有吡啶黄的负电DNA, 通过MEF提高了荧光灵敏度, 相对于无MEF效应的吡啶黄薄膜, 荧光强度提高了3.4倍(图34(b~d)), 接下来他们又用该薄膜测试了不同碱基对长度的DNA分子, 发现碱基对越长, 荧光强度越强(图34(e, f)).

作为DNA的重要组成部分, 鸟嘌呤参与多种生物化学过程, 在心血管系统中起到重要作用. 靳兰课题组^[143]提出将铜离子调节的银纳米团簇应用于鸟嘌呤的荧光开-关-开检测. 将核固红钠盐和银纳米团簇组装到二维层状材料(LDHS)上, 这种复合材料可以以固体薄膜的形式对鸟嘌呤进行特异性检测(图35(a)), 相比溶液检测更加方便. 薄膜在没有鸟嘌呤状态下, 呈现荧光开启状态, 加入铜离子后, 荧光淬灭, 加入鸟嘌呤后, 由于鸟嘌呤与铜离子配位能力更强, 荧光再次开启, 从而对鸟嘌呤进行检测. 同时通过对比其他碱基和

调离子, 证实铜离子是最优的调节剂, 证明该荧光薄膜可以对鸟嘌呤进行特异性检测(图35(b~d)).

在病毒识别方面, 陈小明和蔡昌群课题组^[144]制备了一种新型的荧光薄膜传感器, 实现了对日本脑炎病毒(JEV)的高选择性、高灵敏度检测. 他们首先利用表面印迹技术制备了病毒印迹磁性硅微球(图36(a, b)), 由于病毒外壳本身具有荧光特性, 加入微球后微球会对病毒进行特异性吸附, 测量吸附前后的溶液荧光强度, 即可实现对病毒的特异性检测(图36(c)). 这种方法具有吸附能力强, 对JEV具有良好的结合选择性等优点, 为病毒分析和疾病诊断提供了一种经济、环保的技术.

同时, 近年来应用于炭疽杆菌检测的新型量子点荧光薄膜^[145], 对人类中性粒细胞弹性蛋白酶进行检测的新型纤维素薄膜^[146], 对多巴胺和单链脱氧核糖核酸进行检测的石墨烯荧光薄膜也被陆续报道出来^[147]. 荧光传感在生物样品检测方面的蓬勃发展, 有望在未来实现即时、廉价的病理初步判断. 然而就目前已报道的传感材料而言, 他们的测试对象大多采用特定分析物的稀释样品, 因此该方法对待测物的特异选择性证明力度有限. 众所周知, 生物原样组成分复杂, 因此, 开发抗外界干扰能力强、具有高选择性的生物监测用传感材料将具有重要意义. 荧光薄膜用于生物检测方面方兴未艾, 相信未来的前景会越来越光明.

图 34 (a) 薄膜的化学结构及制作工艺; (b) 层间厚度对Ag/吡啶黄纳米复合膜中Acf荧光强度的影响; (c) Ag-PES、Ag-PES/PEI/(PAA/CS)₃和Ag-PES/(PAA/CS)₃/P11(Acf)薄膜的紫外-可见吸收光谱; (d) Acf在不同基底上的荧光光谱; (e) 在不同碱基长度的DNA存在下, Acf在Ag-PE/PEI/(PAA/CS)₃/DNA(Acf)膜上的荧光光谱; (f) 11、20和35个碱基的DNA序列, $\lambda_{\text{ex}}=450\text{ nm}$ [142] (网络版彩图)

Figure 34 (a) Chemical structure and fabrication technology of thin films. (b) The effect of interlayer thickness on the fluorescence intensity of Acf in an Ag/acriflavine nanocomposite film. (c) Ultraviolet-visible absorption spectra for Ag-PEs, Ag-PEs/PEI/(PAA/CS)₃, and Ag-PEs/PEI/(PAA/CS)₃/P11(Acf) film. (d) The fluorescence spectra of Acf on different substrates. (e) Fluorescence spectra of Acf on the Ag-PEs/PEI/(PAA/CS)₃/DNA(Acf) film in the presence of DNA with different base lengths. (f) Sequences of DNA with 11, 20, and 35 bases. The excitation wavelength was 450 nm [142] (color online).

7 总结与展望

作为继离子迁移谱后业界公认的最具发展潜力的微量检测技术, 荧光薄膜基传感由于其灵敏、便携

等诸多优点, 在挥发性气体检测、有毒化学品检测、爆炸物检测、溶液相离子检测以及生物疾病监测等领域都表现出了强劲势头和广阔的应用前景。但目前仍存在问题。例如, (1) 荧光淬灭法仍然是荧光薄膜

图 35 (a) 鸟嘌呤选择性检测荧光传感器制作简图; (b) 向已被铜离子淬灭荧光的薄膜中加入不同核苷酸碱基时, 恢复的薄膜荧光强度对比; (c) 不同金属离子对薄膜荧光强度淬灭程度对比; (d) 向已被铜离子淬灭荧光的薄膜中加入葡萄糖、牛血清白蛋白、一些氨基酸、鸟嘌呤时, 恢复的薄膜荧光强度对比^[143] (网络版彩图)

Figure 35 (a) Preparation of fluorescence sensor for selective detection of guanine. (b) Comparison of fluorescence intensity of thin films by adding different nucleotides to thin films quenched by copper ions. (c) Comparison of fluorescence intensity quenching effect of different metal ions in thin films. (d) Comparison of fluorescence intensity of thin films by adding glucose, BSA, some amino acids and guanine to thin films quenched by copper ions^[143] (color online).

基检测的常用模式, 相对于荧光增强效应而言, 淬灭模式更容易受到外界环境的影响, 影响测试结果的精确性; (2) 薄膜基荧光传感材料的一大特色在于可重复利用性, 然而大多数薄膜的重复使用过程需要添加络合剂、酸碱等, 这不仅造成了环境污染, 还对薄膜的重复使用造成不利影响; (3) 大多数已报道的薄膜基传感材料响应时间长, 还保持在分钟量级, 这对荧光薄膜基传感的实际应用造成很大障碍; (4) 目前已报道的传感材料检测物质过于单一、应用受限, 对于同时检测多种物质、能给出不同响应信号的薄膜的研究还十分稀少; (5) 虽然开发出大量的荧光薄膜, 但真正做成器件产品的还屈指可数。基于上述存在的问题, 同时, 为了更好地实现实际应用并服务社会, 薄膜基荧光传感应该朝着更加灵敏、稳定、廉价、实用的方向发展, 具体地, 如应进一步开发灵敏度高、抗干扰能

力强的比率型荧光探针, 这不仅将在常规化学品的检测中得到良好效果, 而且对成分复杂, 干扰众多的生物样品中化学组分的确定和检测具有重要意义; 此外, 应进一步开发复合型传感薄膜, 如通过共混响应单元或多层薄膜集成的方式实现同一传感器分别对不同物质进行响应, 从生产成本控制和实际应用上讲都大有裨益; 同时, 应进一步开发以水、光、热等新型环境友好的刺激手段为处理方式的薄膜再生技术, 在保护环境的同时降低成本; 最后, 应进一步加速基于薄膜基荧光传感的器件化和集成化, 将传感薄膜与光源、显示系统等集成, 其中还可加入基于物理方法富集待测分子和结果输出的信号转化及放大等设备, 以促进其产业化应用。相信随着科研工作的进一步深入, 现有问题将逐步被解决, 薄膜基荧光传感材料将越来越多的走进人们的生活, 造福人类社会。

图 36 (a) JEVIPS 的制备过程; (b) 荧光检测流程示意图; (c) 不同浓度的病毒溶液的荧光发射光谱(相同的色线代表有和没有 JEVIP 存在的荧光曲线)^[144] (网络版彩图)

Figure 36 (a) Schematic illustrations for the preparation process of JEVIPs. (b) The virus detection process via fluorescence spectra. (c) Fluorescence emission spectra of virus solution with different concentration (the same color lines represent the fluorescence curves with and without the presence of JEVIPs) [144] (color online).

参考文献

- Chen D, Pei Q. *Chem Rev*, 2017, 117: 11239–11268
- Cao R, Wang J, Zhao S, Yang W, Yuan Z, Yin Y, Du X, Li NW, Zhang X, Li X, Wang ZL, Li C. *Nano Res*, 2018, 11: 3771–3779
- Ambhorkar P, Wang Z, Ko H, Lee S, Koo KI, Kim K, Cho DID. *Micromachines*, 2018, 9: 679
- He Z, Chen W, Liang B, Liu C, Yang L, Lu D, Mo Z, Zhu H, Tang Z, Gui X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 12816–12823
- Chen TW, Rajaji U, Chen SM, Chinnapaiyan S, Ramalingam RJ. *Ultrason SonoChem*, 2019, 56: 430–436
- Kaczmariski J, Jankowska-Śliwińska J, Borysiewicz MA. *Jpn J Appl Phys*, 2019, 58: 090603
- Naghdi T, Golmohammadi H, Vosough M, Atashi M, Saeedi I, Maghsoudi MT. *Anal Chim Acta*, 2019, 1070: 104–111
- Sun H, Qing T, He X, Shangguan J, Jia R, Bu H, Huang J, Wang K. *Anal Chim Acta*, 2019, 1070: 88–96
- Shi J, Luo Z, Dibin Z, Beeby S. *Smart Mater Struct*, 2019, 28: 075010
- Takechi K, Iwamatsu S. *Jpn J Appl Phys*, 2019, 58: 090504
- Bhasin AKK, Chauhan P, Chaudhary S. *Sens Actuat B-Chem*, 2019, 294: 116–122
- Aysha TS, El-Sedik MS, Mohamed MBI, Gaballah ST, Kamel MM. *Dyes Pigments*, 2019, 170: 107549
- Wang Y, Song YF, Zhang L, Dai GG, Kang RF, Wu WN, Xu ZH, Fan YC, Bian LY. *Talanta*, 2019, 203: 178–185
- Wang B, Zheng J, Ding A, Xu L, Chen J, Li CM. *Food Chem*, 2019, 294: 19–26
- Kaur R, Singh Sidhu J, Singh N, Kaur I, Kaur N. *Sens Actuat B-Chem*, 2019, 293: 144–150
- He G, Yan N, Yang J, Wang H, Ding L, Yin S, Fang Y. *Macromolecules*, 2011, 44: 4759–4766
- Zhao L, Wang T, Wu Q, Liu Y, Chen Z, Li X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 3400–3410
- Sun X, Liu Y, Shaw G, Carrier A, Dey S, Zhao J, Lei Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 13189–13197
- Qin Y, Shi J, Gong X, Tian Z, Zhang P, Lu J. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 6752–6759
- Du M, Han X, Zhou Z, Wu S. *Food Chem*, 2007, 105: 883–888
- Polito G, Robbiano V, Cozzi C, Cacialli F, Barillaro G. *Sci Rep*, 2017, 7: 8351
- Getz MN, Hansen PA, Fjellvåg H, Nilsen O. *RSC Adv*, 2017, 7: 8051–8059
- Cheng X, Lowe SB, Reece PJ, Gooding JJ. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 2680–2700

- 24 Yan D, Lu J, Ma J, Wei M, Evans DG, Duan X. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 720–723
- 25 Gao R, Cao D, Guan Y, Yan D. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 9904–9910
- 26 Sun J, Li Z, Sun Y, Zhong L, Huang J, Zhang J, Liang Z, Chen J, Jiang L. *Nano Res*, 2018, 11: 953–965
- 27 Wang Z, Liu K, Chang X, Qi Y, Shang C, Liu T, Liu J, Ding L, Fang Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 35647–35655
- 28 Zhang X, Zhang Q, Yue D, Zhang J, Wang J, Li B, Yang Y, Cui Y, Qian G. *Small*, 2018, 14: 1801563
- 29 Ma H, Li F, Li P, Wang H, Zhang M, Zhang G, Baumgarten M, Müllen K. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 2025–2031
- 30 Chang X, Zhou Z, Shang C, Wang G, Wang Z, Qi Y, Li ZY, Wang H, Cao L, Li X, Fang Y, Stang PJ. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 1757–1765
- 31 Su X, Ji Y, Pan W, Chen S, Zhang YM, Lin T, Liu L, Li M, Liu Y, Zhang SXA. *J Mater Chem C*, 2018, 6: 6940–6948
- 32 Yu Q, Su X, Zhang T, Zhang YM, Li M, Liu Y, Zhang SXA. *J Mater Chem C*, 2018, 6: 2113–2122
- 33 Huang R, Liu K, Liu H, Wang G, Liu T, Miao R, Peng H, Fang Y. *Anal Chem*, 2018, 90: 14088–14093
- 34 Liu K, Shang C, Wang Z, Qi Y, Miao R, Liu K, Liu T, Fang Y. *Nat Commun*, 2018, 9: 1695
- 35 Xin Y, He G, Wang Q, Fang Y. *Rev Sci Instrum*, 2011, 82: 103102
- 36 Jung HS, Verwilt P, Kim WY, Kim JS. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 1242–1256
- 37 Giri D, Patra SK. *RSC Adv*, 2015, 5: 79011–79021
- 38 Hao H, Luo H, Yi A, Liu C, Xu B, Shi G, Chi Z. *Org Electron*, 2019, 69: 281–288
- 39 Yang T, Li CM, He JH, Chen B, Li YF, Huang CZ. *Anal Chem*, 2018, 90: 9966–9974
- 40 Sun C, Xiong W, Ye W, Zheng Y, Duan R, Che Y, Zhao J. *Anal Chem*, 2018, 90: 7131–7134
- 41 Chen Y, Wang J, Li J, Li X, Wei S. *RSC Adv*, 2015, 5: 70238–70243
- 42 Garay RO, Schvval AB, Almassio MF, Del Rosso PG, Romagnoli MJ, Montani RS. *Polymers*, 2018, 10: 1366
- 43 Lü F, Fang Y, Gao L, Ding L, Jiang L. *J Photochem Photobiol A-Chem*, 2005, 175: 207–213
- 44 Yang Y, Liu X, Yan D, Deng P, Guo Z, Zhan H. *RSC Adv*, 2018, 8: 17471–17476
- 45 Zang L. *Acc Chem Res*, 2015, 48: 2705–2714
- 46 Sagara Y, Kato T. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 9128–9132
- 47 Zhang S, Guo W, Wei J, Li C, Liang XJ, Yin M. *ACS Nano*, 2017, 11: 3797–3805
- 48 Mei J, Leung NLC, Kwok RTK, Lam JWY, Tang BZ. *Chem Rev*, 2015, 115: 11718–11940
- 49 Reviriego F, Navarro P, Garcia-Espana E, Albelda MT, Frias JC, Domenech A, Yunta MJR, Costa R, Orti E. *Org Lett*, 2008, 10: 5099–5102
- 50 Minami T, Esipenko NA, Akdeniz A, Zhang B, Isaacs L, Anzenbacher Jr. P. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 15238–15243
- 51 Cheng Y, Wang J, Qiu Z, Zheng X, Leung NLC, Lam JWY, Tang BZ. *Adv Mater*, 2017, 29: 1703900
- 52 Bétard A, Fischer RA. *Chem Rev*, 2012, 112: 1055–1083
- 53 Yao J, Wang H. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 4470–4493
- 54 Liu B. *J Mater Chem*, 2012, 22: 10094–10101
- 55 Qiu S, Xue M, Zhu G. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 6116–6140
- 56 Zhang F, Zou X, Gao X, Fan S, Sun F, Ren H, Zhu G. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 3583–3590
- 57 Xu XY, Yan B. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 8514–8521
- 58 Yehia H, Pisklak TJ, Ferraris JP, Balkus KJ, Musselman IH. *Polym Prepr*, 2004, 45: 35
- 59 Clulow AJ, Cavaye H, Tang G, Shaw PE, Cooper-White JJ, Burn PL, Meredith P. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 9412–9424
- 60 Xu N, Wang RL, Li DP, Zhou ZY, Zhang T, Xie YZ, Su ZM. *New J Chem*, 2018, 42: 13367–13374
- 61 Sun X, Wang Y, Lei Y. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 8019–8061
- 62 Gu C, Huang N, Gao J, Xu F, Xu Y, Jiang D. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 4850–4855
- 63 Qi Y, Xu W, Kang R, Ding N, Wang Y, He G, Fang Y. *Chem Sci*, 2018, 9: 1892–1901
- 64 Yuan X, Wang Z, Li L, Yu J, Wang Y, Li H, Zhang J, Zhang Z, Zhou N, Zhu X. *Mater Chem Front*, 2019, 3: 1097–1104
- 65 Zhang J, Liu K, Wang G, Shang C, Peng H, Liu T, Fang Y. *New J Chem*, 2018, 42: 12737–12744
- 66 Sun Q, Lü Y, Liu L, Liu K, Miao R, Fang Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 29128–29135
- 67 Wang S, Xue P, Wang P, Yao B. *New J Chem*, 2015, 39: 6874–6881
- 68 Wu Z, Sun J, Zhang Z, Gong P, Xue P, Lu R. *RSC Adv*, 2016, 6: 97293–97301
- 69 Mi W, Qu Z, Sun J, Sun J, Zhang F, Ye K. *Dyes Pigments*, 2018, 150: 207–215

- 70 Shan Y, Li S, Luo D, Wang R, Wu F, Zhong C, Zhu L. *New J Chem*, 2018, 42: 2089–2093
- 71 Yang X, Liu Y, Li J, Wang Q, Yang M, Li C. *New J Chem*, 2018, 42: 17524–17532
- 72 Xue P, Yao B, Wang P, Gong P, Zhang Z, Lu R. *Chem Eur J*, 2015, 21: 17508–17515
- 73 He M, Peng H, Wang G, Chang X, Miao R, Wang W, Fang Y. *Sens Actuat B-Chem*, 2016, 227: 255–262
- 74 Takashima Y, Martínez VM, Furukawa S, Kondo M, Shimomura S, Uehara H, Nakahama M, Sugimoto K, Kitagawa S. *Nat Commun*, 2011, 2: 168
- 75 Weng S, Liang D, Qiu H, Liu Z, Lin Z, Zheng Z, Liu A, Chen W, Lin X. *Sens Actuat B-Chem*, 2015, 221: 7–14
- 76 Nguyen NLT, Baek SH, Akbar ZA, Jang SY, Ha S, Park JP, Park TJ. *Biochip J*, 2018, 12: 240–248
- 77 Wang A, Cui Y, Tao F, Gu C, Wang S, Li T. *Russ J Phys Chem*, 2016, 90: 399–405
- 78 Li C, Yan D, Wei M. *Sens Actuat B-Chem*, 2015, 216: 198–203
- 79 Zhang F, Zheng X, Liu E, Yu L, Yan Y. *J Indust Eng Chem*, 2017, 46: 397–403
- 80 Han L, Liu SG, Liang JY, Ju YJ, Li NB, Luo HQ. *J Hazard Mater*, 2019, 362: 45–52
- 81 Chen S, Song Y, Shi F, Liu Y, Ma Q. *Sens Actuat B-Chem*, 2016, 231: 634–640
- 82 Kumar D, Umrao S, Mishra H, Srivastava RR, Srivastava M, Srivastava A, Srivastava SK. *Sens Actuat B-Chem*, 2017, 247: 170–178
- 83 Akamatsu M, Mori T, Okamoto K, Komatsu H, Kumagai K, Shiratori S, Yamamura M, Nabeshima T, Sakai H, Abe M, Hill JP, Ariga K. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 6189–6194
- 84 Xia C, Zhang S, Sun D, Jiang B, Wang W, Xin X. *Langmuir*, 2018, 34: 6367–6375
- 85 Zhang F, Zhang G, Yao H, Wang Y, Chu T, Yang Y. *Microchim Acta*, 2017, 184: 1207–1213
- 86 Mohapatra H, Kim H, Phillips ST. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 12498–12501
- 87 Lu J, Kang Q, Xiao J, Wang T, Fang M, Yu L. *Carbohydr Polym*, 2018, 200: 560–566
- 88 Gupta M, Lee H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 41717–41723
- 89 Zhou M, Chen X, Xu Y, Qu J, Jiao L, Zhang H, Chen H, Chen X. *Dyes Pigments*, 2013, 99: 120–126
- 90 Fang A, Long Q, Wu Q, Li H, Zhang Y, Yao S. *Talanta*, 2016, 148: 129–134
- 91 Wu M, Sun L, Miao K, Wu Y, Fan LJ. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 8287–8295
- 92 Yan L, Fu L, Li M, Bai X, Jin L. *Chem Commun*, 2018, 54: 12590–12593
- 93 Wu H, Jin L. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 3415–3421
- 94 Xie Y, Zhu X, Sun Y, Wang H, Qian H, Yao W. *Eur Food Res Technol*, 2012, 235: 555–561
- 95 Vass M, Hruska K, Franek M. *Veterinari Med*, 2008, 53: 469–500
- 96 Zhang F, Yao H, Chu T, Zhang G, Wang Y, Yang Y. *Chem Eur J*, 2017, 23: 10293–10300
- 97 Li C, Zhang F, Li X, Zhang G, Yang Y. *J Lumin*, 2019, 205: 23–29
- 98 Nguyen A, Gonzalez CM, Sineelnikov R, Newman W, Sun S, Lockwood R, Veinot JGC, Meldrum A. *Nanotechnology*, 2016, 27: 105501
- 99 Liu A, Liu H, Peng X, Jia J, Fu Y, He Q, Cao H, Cheng J. *Anal Methods*, 2018, 10: 2567–2574
- 100 Zhou LL, Li M, Lu HY, Chen CF. *Polym Chem*, 2016, 7: 310–318
- 101 Wu XX, Fu HR, Han ML, Zhou Z, Ma LF. *Cryst Growth Des*, 2017, 17: 6041–6048
- 102 Xue W, Zhang Y, Duan J, Liu D, Ma Y, Shi N, Chen S, Xie L, Qian Y, Huang W. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 8193–8199
- 103 Liang Y. *Spectrochim Acta Part A-Mol Biomol Spectr*, 2019, 206: 474–483
- 104 Chen L, Gao Y, Fu Y, Zhu D, He Q, Cao H, Cheng J. *RSC Adv*, 2015, 5: 29624–29630
- 105 Ali MA, Shoaee S, Fan S, Burn PL, Gentle IR, Meredith P, Shaw PE. *ChemPhysChem*, 2016, 17: 3350–3353
- 106 Ghoorchian A, Alizadeh N. *Sens Actuat B-Chem*, 2018, 255: 826–835
- 107 Park J, Seo J, Jung HK, Hyun G, Park SY, Jeon S. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 7170–7177
- 108 Ma J, Lv L, Zou G, Zhang Q. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 241–249
- 109 Zhang HQ, Euler WB. *Sens Actuat B-Chem*, 2016, 225: 553–562
- 110 Nie H, Ma H, Zhang M, Zhong Y. *Talanta*, 2015, 144: 1111–1115
- 111 Ma H, Li F, Yao L, Feng Y, Zhang Z, Zhang M. *Sens Actuat B-Chem*, 2018, 259: 380–386
- 112 Ma X, Tao F, Zhang Y, Li T, Raymo FM, Cui Y. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 14343–14354
- 113 Ding W, Xu J, Wen Y, Zhang J, Liu H, Zhang Z. *Anal Chim Acta*, 2017, 967: 78–84

- 114 Zhang YM, Li YF, Zhong KP, Qu WJ, Yao H, Wei TB, Lin Q. *New J Chem*, 2018, 42: 16167–16173
- 115 Gülle S, Çelik Erbaş S. *J Fluoresc*, 2018, 28: 445–451
- 116 Ding W, Zhang G, Zhang H, Xu J, Wen Y, Zhang J. *Sens Actuat B-Chem*, 2016, 237: 59–66
- 117 Feng Y, Wu H, Wei J, Chen L, Chi Y. *J Electroanal Chem*, 2019, 834: 145–149
- 118 Kumar V, Sk B, Kundu S, Patra A. *J Mater Chem C*, 2018, 6: 12086–12094
- 119 He Y, Liang L, Liu Q, Guo J, Liang D, Liu H. *RSC Adv*, 2017, 7: 56087–56092
- 120 Ding W, Zhang H, Xu J, Wen Y, Zhang J, Liu H, Yao Y, Zhang Z. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 2016, 54: 3694–3700
- 121 Tavoli F, Alizadeh N. *Anal Chim Acta*, 2016, 946: 88–95
- 122 Lee KM, Oh Y, Chang JY, Kim H. *J Mater Chem B*, 2018, 6: 1244–1250
- 123 Yu S, Chen K, Wang F, Zhu Y, Zhang X. *Luminescence*, 2017, 32: 970–977
- 124 Kumar P, Kumar V, Gupta R. *RSC Adv*, 2017, 7: 7734–7741
- 125 Karachi N, Azadi O, Razavi R, Tahvili A, Parsaee Z. *J Photochem Photobiol A-Chem*, 2018, 360: 152–165
- 126 Ding Y, Yin H, Musameh MM, Hao X, Kyratzis IL, Shirley S, Sun K, Liu F. *New J Chem*, 2018, 42: 4871–4880
- 127 Cheng X, Yu Y, Jia Y, Duan L. *Mater Des*, 2016, 95: 133–140
- 128 Patidar R, Rebary B, Paul P. *J Fluoresc*, 2015, 25: 387–395
- 129 Wei Y, Mei L, Li R, Liu M, Lv G, Weng J, Liao L, Li Z, Lu L. *Front Chem*, 2018, 6
- 130 Shahamirifard SA, Ghaedi M. *New J Chem*, 2018, 42: 2590–2604
- 131 Çubuk S, Taşci N, Kahraman MV, Bayramoğlu G, Yetimoğlu EK. *Spectrochim Acta Part A-Mol Biomol Spectr*, 2016, 159: 106–112
- 132 Eftekhari E, Wang W, Li X, A N, Wu Z, Klein R, Cole IS, Li Q. *Sens Actuat B-Chem*, 2017, 240: 204–211
- 133 Shi W, Bai L, Guo J, Wang X, Xue N, Zhou C, Zhao Y. *Sens Actuat B-Chem*, 2016, 223: 671–678
- 134 Dixit S, Agarwal N. *J Photochem Photobiol A-Chem*, 2017, 343: 66–71
- 135 Wang S. *Mater Tech*, 2018, 33: 271–275
- 136 Brigo L, Pistore A, Baù L, Arduini M, Mancin F, Brusatin G. *Thin Solid Films*, 2016, 600: 53–58
- 137 Feng Y, Li X, Ma H, Zhang Z, Zhang M, Hao S. *Dyes Pigments*, 2018, 153: 200–205
- 138 Jiang SQ, Zhou ZY, Zhuo SP, Shan GG, Xing LB, Wang HN, Su ZM. *Dalton Trans*, 2015, 44: 20830–20833
- 139 Pedro GC, Gorza FDS, da Silva RJ, do Nascimento KTO, Medina-Llamas JC, Chávez-Guajardo AE, Alcaraz-Espinoza JJ, de Melo CP. *Anal Chim Acta*, 2019, 1047: 214–224
- 140 Yang T, Hou P, Zheng LL, Zhan L, Gao PF, Li YF, Huang CZ. *Nanoscale*, 2017, 9: 17020–17028
- 141 Zhao B, Hu J, Ren W, Xu F, Wu X, Shi P, Ye ZG. *Ceram Int*, 2015, 41: S602–S606
- 142 Zhu X, Wang X, He F, Tang F, Li L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 1334–1339
- 143 Fu L, Yan L, Wang G, Ren H, Jin L. *Talanta*, 2019, 193: 161–167
- 144 He K, Chen C, Liang C, Liu C, Yang B, Chen X, Cai C. *Sens Actuat B-Chem*, 2016, 233: 607–614
- 145 Zhou Z, Wang Z, Tang Y, Zheng Y, Wang Q. *J Mater Sci*, 2019, 54: 2526–2534
- 146 Fontenot KR, Edwards JV, Haldane D, Graves E, Citron MS, Prevost NT, French AD, Condon BD. *Cellulose*, 2016, 23: 1297–1309
- 147 Yao BC, Wu Y, Yu CB, He JR, Rao YJ, Gong Y, Fu F, Chen YF, Li YR. *Sci Rep*, 2016, 6: 23706

Recent advances in film-based fluorescence sensing

Lulu Liu[†], Zhize Li[†], Yifei Liu^{*}, Sean Xiao-An Zhang^{*}

College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China

[†]*These authors contributed equally to this work.*

^{*}*Corresponding authors (email: liuyifei@jlu.edu.cn; seanzhang04@163.com)*

Abstract: The film-based fluorescence sensor is recognized as one of the most promising micro-trace substance detection technologies after ion mobility spectrometry. Due to its sensitivity, portability, real-time detection, fast response, easy manufacture, and no pollution to the system to be tested, it has attracted extensive research attention in the fields of food testing, environmental monitoring, quality control and biomedical analysis. This review mainly discusses the research progress of film-based fluorescence sensing in the fields of volatile gas detection, toxic chemical detection, hidden explosive detection, solution phase ion detection and biological monitoring in the past five years. Moreover, the challenges and future development directions of film-based fluorescence sensing are proposed.

Keywords: film, fluorescence sensing, volatile gas detection, toxic chemical detection, hidden explosive detection, ion detection, biological monitoring

doi: [10.1360/SSC-2019-0077](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0077)