

# 四苯乙烯基荧光传感器在环境污染物检测中的应用研究

徐辰霖 黄美英 徐文艺 张磊  
重庆三峡学院

DOI:10.32629/eep.v8i12.2995

**[摘要]** 本研究聚焦四苯乙烯(TPE)基荧光传感器,系统阐述了其聚集诱导发光(AIE)特性的机制、分子功能化设计策略以及传感器构建方法。重点分析了TPE基传感器在检测重金属离子、有机污染物及环境物理参数等方面的应用。研究表明该类传感器有效克服了传统荧光材料的聚集荧光猝灭问题,在环境检测领域展现出巨大潜力。

**[关键词]** 环境污染物检测; 荧光传感器; 四苯乙烯基化合物

**中图分类号:** TP212.1 **文献标识码:** A

## Research on the Application of Tetraphenylvinyl Fluorescent Sensors in the Detection of Environmental Pollutants

Chenlin Xu Meiyang Huang Wenyi Xu Lei Zhang  
Chongqing Three Gorges University

**[Abstract]** This review focuses on tetraphenylethylene (TPE)-based fluorescent sensors, detailing their aggregation-induced emission (AIE) mechanism, molecular design strategies, and fabrication methods. It highlights their application in detecting heavy metal ions, organic pollutants, and environmental physical parameters. TPE-based sensors effectively address aggregation-caused quenching (ACQ), offering high sensitivity, selectivity, and fast response, thus holding significant promise for environmental monitoring.

**[Key words]** Environmental pollutant detection; fluorescence sensor; TPE

### 引言

荧光传感器作为一种先进的分析检测技术,因其高灵敏度、快速响应和操作简便等特点,在环境监测、生物医学和食品安全等领域发挥着日益重要的作用。荧光传感器通过识别目标物前后荧光信号的变化来实现对微量或痕量物质的定性或定量分析。例如, Sun等人制备了长波长红色发射碳点将其作为比率荧光传感器用于检测环境中的次氯酸盐。

### 1 荧光传感器简介

荧光是光致发光的一种基本形式。从量子力学角度理解,当荧光物质受到特定波长的光照射时,其分子中的电子会从基态( $S_0$ )跃迁到能量更高的激发态( $S_1$ 或 $S_2$ )。处于激发态的电子是不稳定的,会通过多种途径释放能量回到基态。这一过程通常用雅布隆斯基(Jablonski)能级图来描述。

在能量释放过程中,如果电子主要通过辐射跃迁的方式从第一电子激发单重态( $S_1$ )的最低振动能级回到基态( $S_0$ ),同时发射出光子,这种现象就是荧光。由于在发射前存在部分非辐射的能量损耗,发射光子的能量总是低于吸收光子的能量,因此荧光波长通常长于激发波长,这一特征性的现象被称为斯托克斯位移。斯托克斯位移在荧光检测中具有重要意义,它能有效区分

发射光与激发光,降低背景干扰。

荧光传感器正是基于上述原理构建的分析工具。其核心是一个荧光识别分子,该分子在设计上包含两个关键部分:识别基团和荧光报告团。识别基团负责选择性地与目标分析物结合,这一结合事件会通过光物理过程改变荧光团的光学性质,从而产生可检测的信号变化。这种信号变化可以是荧光强度的增强, Pervaiz, A等人设计了一个开启型探针用来检测CN和氯仿,当探针与目标分子结合,荧光信号会显著增强;也可以是荧光强度的减弱,朱等人制备了一种熄灭型荧光传感器,用于4-羟基苯甲酸的检测,当传感器与目标受体结合时,表现出很强的荧光猝灭能力。也可以是荧光发射波长的移动,例如将POSS薄膜暴露于三氟乙酸蒸气中会导致发光带的峰值波长发生显著的红移,从而实现了目标受体的精准检测。或者是荧光寿命、偏振态的改变。这些信号变化与分析物的浓度或性质存在定量关系,从而实现目标物的检测。

#### 1.1 荧光传感器发展历程

荧光传感器的发展历程经历了从传统染料到功能化设计的演进。早期的荧光传感器主要使用常规有机荧光染料。经荧光素修饰的炭黑纳米粒子,可以用作水中的钡(II)敏感检测的荧

光探针。基于罗丹明的荧光探针能实现对 $\text{Fe}^{3+}$ 的有效检测<sup>[1]</sup>。然而,许多传统荧光分子在实际应用中面临一个重大挑战——聚集导致荧光猝灭(ACQ)效应。当这些分子在较高浓度下使用或被制备成固态薄膜时,由于分子间强烈的 $\pi-\pi$ 堆积相互作用,导致荧光强度显著降低甚至完全消失,这严重制约了其在固态器件和高浓度环境中的应用。ACQ问题曾长期困扰着荧光传感领域的发展,直到聚集诱导发光(AIE)现象的发现,才为这一难题提供了创新的解决方案。

2001年,唐本忠院士团队发现的AIE现象,为解决ACQ问题提供了创新性的解决方案。具有AIE特性的材料在分散状态下荧光较弱,而在聚集状态下荧光显著增强,这一特性与ACQ行为完全相反。在众多AIE材料中,四苯乙烯(TPE)因其合成简便、易于功能化修饰和优异的AIE性能,成为构建荧光传感器的理想材料之一。

近年来,TPE基荧光传感器在环境检测领域展现出巨大的应用潜力,已被用于检测重金属离子、有机污染物、爆炸物及挥发性有机化合物等多种环境污染物。

## 2 四苯乙烯的AIE特性与分子设计策略

### 2.1 AIE机制的理论基础

四苯乙烯的AIE特性源于其独特的分子结构和光物理过程。在单分子状态或稀溶液中,TPE分子的苯环可以围绕单键自由旋转,这一分子内旋转过程通过非辐射途径消耗激发态能量,导致荧光量子产率较低。而当分子聚集或处于固态时,空间位阻效应限制了苯环的旋转,减少了非辐射衰减通道,迫使能量通过辐射跃迁释放,从而产生强烈的荧光发射。

### 2.2 四苯乙烯分子的功能化设计策略

通过对TPE分子进行合理的功能化修饰,可以调控其光电特性和识别性能,以满足不同环境检测需求。主要的分子设计策略包括:

**核心结构修饰:**通过对位、间位或邻位引入给电子基团或吸电子基团,改变TPE分子的电子云分布,从而调节其荧光发射波长和强度。Ni, SS等人合成了三种具有活性的AIE位置异构体用于传感器。核心结构修饰通常都是直接调节荧光发射波长,增强电子跃迁能力,因此具备调控灵活,合成相对简单等优势。

**侧链功能化:**在TPE分子上引入离子识别基团或配位基团,使其能够特异性结合目标分析物。如将TPE连接到聚二甲基硅烷上,能实现对硝基苯的精准检测。侧链功能化通常都是通过引入功能基团来提供特异性结合位点,因此具有选择性高,响应快速等优势。

**共聚物构建:**将TPE单元与其他功能性单体共聚,制备具有特定功能的聚合物材料。例如,基于四苯乙烯的微孔聚合物能实现对 $\text{CO}_2$ 的有效检测<sup>[2]</sup>。共聚物构建通常都能形成多孔结构,以增加接触面积,因此具有灵敏度高,稳定性好等优势。

**固态材料设计:**将TPE衍生物与高分子基质复合,或制备成纳米纤维、薄膜等形态,优化其在固态传感器中的性能。这类设计解决了传统荧光材料在固态应用中面临的聚集荧光猝灭问

题。TPE化合物在聚合物薄膜中能够表现出非侵入式的光/热响应发光开关,被运用于荧光检测中<sup>[3]</sup>。固态复合材料通常都能改善加工性能和机械强度,因此具有易于器件化,适用性强等优势。

## 3 四苯乙烯荧光传感器的构建方法

### 3.1 薄膜制备技术

薄膜基荧光传感器具有易于集成化、器件化和不会污染待测体系等优点,在环境监测领域应用前景广阔。TPE基荧光薄膜的制备主要包括以下方法:

**液-液界面聚合法:**该方法利用两种不相溶溶剂形成的界面进行聚合反应,制备具有规整结构和均匀厚度的薄膜。将表面经过改性的二氧化硅球在液/液界面处自组装可以构建出有序结构。相比之下,气-液界面法则难以获得理想的薄膜结构。

**旋涂法:**将TPE衍生物溶液滴加在基片表面,通过高速旋转形成均匀薄膜。这种方法可制备厚度可控的薄膜,但需要优化溶液浓度、旋转速度等参数,以确保薄膜的均匀性和稳定性。Gon, M等人通过旋涂法制备了混合薄膜,获得了具有可变 TPE-POSS 浓度的均匀薄膜。

**原位聚合法:**通过在基片表面直接进行聚合反应形成薄膜。通过改变反应溶剂、反应时间和温度、单体质量比等反应条件和参数,可以调控缩聚反应,成功制备得到可调控形状和尺寸的聚合物材料,并进一步将其制备形成薄膜。可逆加成-断裂链转移聚合的试剂,能够在交替的可见光照射下按需开启和关闭。

### 3.2 功能化修饰方法

为了提升TPE基传感器的选择性和灵敏度,常需要对其进行功能化修饰,引入特定的识别基团:

**化学修饰法:**通过有机合成在TPE分子上引入特异性识别基团。Ma, J等人用硫代半胱氨酸单元修饰TPE基团,用于检测 $\text{Hg}^{2+}$ 。

**共混复合:**将TPE衍生物与功能性材料复合,利用协同效应提升传感性能。填充有TPE衍生物的复合材料的荧光强度随着温度或机械力的增加而降低,从而赋予该材料一种受刺激响应的荧光特性。

**表面修饰:**通过自组装技术在基片表面修饰TPE衍生物,制备有序分子薄膜。这种方法可以精确控制分子排列和取向,优化传感器的响应性能。

### 3.3 固态传感器构建策略

与溶液传感器相比,固态荧光传感器更适用于现场检测和连续监测应用。TPE的AIE特性使其特别适合构建固态传感器:

**掺杂薄膜传感器:**将TPE衍生物掺杂到多孔基质中,制备传感薄膜。基质提供机械支撑和稳定性,而TPE衍生物负责识别和信号传导。Zang, SM等人合成了两种长波长荧光探针。并将聚苯乙烯溶液掺杂并以最佳相对湿度条件进行旋涂,制备了用于DCP气体检测的多孔薄膜<sup>[4]</sup>。

**独立式薄膜:**通过界面聚合等方法制备不需要基底的独立薄膜。这类薄膜具有柔韧性好、透明度高和易于集成的特点。

**纳米纤维膜:**通过静电纺丝技术制备含TPE单元的纳米纤维

膜,其高比表面积和多孔结构有利于分析物的扩散和吸附,可以提高传感器的响应速度和灵敏度。

#### 4 四苯乙烯基荧光传感器在环境检测中的应用

##### 4.1 金属离子检测

重金属离子污染对人体健康和生态系统具有严重危害,因此开发高效、灵敏的重金属离子检测方法具有重要意义。TPE基荧光传感器通过功能化设计,可实现对多种金属离子的特异性识别:

**铅离子( $Pb^{2+}$ )检测:** 铅是一种毒性重金属,即使在低浓度下也可能导致神经系统损伤、贫血和肾功能障碍。Khandare, DG等人通过利用铅离子对磷酸盐基团的强亲和力,开发出了一种开启型荧光化学检测器,用于选择性检测 $Pb^{2+}$ 离子。

**铝离子( $Al^{3+}$ )检测:** 铝在环境中广泛存在,过量铝会对植物生长和人体健康产生不利影响。基于TPE的荧光传感器利用 $Al^{3+}$ 与配体间的配位作用,引起荧光强度的变化,从而实现对 $Al^{3+}$ 的高灵敏度检测。Kang, Q等人合成了基于TPE的芳香酸探针,对 $Al^{3+}$ 表现出高度特异性的触发荧光响应。

**铁离子( $Fe^{3+}$ )检测:** 铁是生物体必需元素,但过量铁会导致氧化应激和组织损伤。Qin, J等人制备了一种新型的基于聚合诱导发射的聚合物点,实现了对 $Fe^{3+}$ 的精准检测。

这些TPE基传感器对金属离子的检测机制主要包括:配位作用引起的分子构象刚性变化、电子转移过程以及能量转移效应。这些机制共同作用,导致传感器荧光强度或波长的改变,从而实现目标离子的定性和定量分析。

##### 4.2 有机污染物检测

有机污染物种类繁多,对环境和人类健康构成严重威胁。TPE基荧光传感器在有机污染物检测方面展现出独特优势:

**挥发性有机化合物(VOCs)检测:** VOCs是室内外空气污染的重要来源,部分VOCs具有毒性和致癌性。Mezzina, L等人开发了一种基于聚合物的传感器,该传感器能够检测与环境和工业相关的VOCs,实现了对胺类物质的选择性检测。

**爆炸物检测:** 硝基芳香族化合物是常见爆炸物成分,也是重要的环境污染物。这类检测多基于荧光猝灭机制。Li, DM等人合成了一种具有AIE特性的TPE衍生物,并将其用作检测水溶液和固态中含硝基有机爆炸物的荧光传感器。

**持久性有机污染物(POPs)检测:** 多环芳烃、多氯联苯等POPs具有长期残留性和生物累积性,对生态系统和人类健康构成长期威胁。TPE基传感器通过功能化设计,可实现对特定POPs的高灵敏度检测。

##### 4.3 环境物理参数监测

除了化学物质检测外,TPE基荧光传感器还可用于监测环境物理参数,如温度、压力和湿度等:

**压力传感:** 对受外部刺激而发生色变的发光剂的研究已显示出其在压力传感器和记忆设备方面的广泛应用前景。在高压下,AIE基团的高扭转应力可以被释放,从而把压力转换成荧光信号。这类传感器在深地环境监测和地质灾害预警中具有应用潜力,因为地质灾害通常伴随着周围水系pH、亚硫酸氢根与深地压力的变化。

**pH监测:** Zhang, ZY等人构建了一种具有pH响应性探针SIT-TPE,实现了对pH的有效监测<sup>[5]</sup>。这种pH传感能力在环境水样分析和工业污染监控中十分重要,有助于评估水体的酸碱污染状况。

**气体压力检测:** TPE基薄膜传感器对有机溶剂气体的响应可用于粗犷式传感,即区分不同类型或浓度的有机蒸汽。这种检测在工业安全监控和环境污染预警中具有实用价值。

这些传感器的发展,使得通过单一敏感元件监测多个环境参数成为可能,简化了监测系统的复杂性,降低了成本,特别适合于复杂环境下的综合监测应用。

## 5 结论

本研究系统分析了四苯乙烯基荧光传感器的构建策略、工作原理及其在环境检测中的应用。TPE凭借其独特的AIE特性,有效解决了传统荧光材料在聚集状态下的荧光猝灭问题,为发展高性能固态荧光传感器提供了理想平台。

### [参考文献]

[1]Chen X P,Hong H J,Han R,et al.A New bis(rhodamine)-Based Fluorescent Chemosensor for  $Fe^{3+}$ [J].Journal of Fluorescence,2012,22(3):789-794.

[2]Lee H, Park H W, Chang J Y. Preparation of microporous polymers consisting of tetraphenylethene and alkyne units[J].Macromolecular Research,2013,21(11):1274-1280.

[3]Yu Q,Su X,Zhang T,et al.Non-invasive fluorescence switch in polymer films based on spiropyran-photoacid modified TPE[J].Journal of Materials Chemistry C,2018,6(8):2113-2122.

[4]Zang S M,Wu H F,Li H Z,et al.Doping/breath figure method triggered reversible diethylchlorophosphate vapor sensing[J].Sensors and Actuators B-Chemical,2024,409.

[5]Zhang Z Y,Wang X W,Shi L,et al.A novel aggregation-induced emission fluorescent probe for sensitive detection of pH changes in seafood freshness monitoring[J].Tetrahedron,2025,181.

### 作者简介:

徐辰霖(2000--),男,汉族,江苏常州人,硕士在读,研究方向: 环境污染物检测。