

硝基芳香化合物荧光传感检测机制与研究进展

吴海娇¹, 崔莹^{1*}

(1.新疆理工职业大学通识学院, 新疆维吾尔自治区喀什市, 844004; *通讯作者, 13390134602@163.com)

摘要:近年来, 硝基芳香化合物的不合理使用对环境造成了严重的威胁。因此, 高效便捷的去除环境中的硝基芳香化合物已成为环境污染控制领域的研究热点。本文系统综述了基于荧光猝灭机理的传感材料研究进展, 重点探讨了共轭聚合物和金属-有机框架(Metal-Organic Frameworks, MOFs)材料的设计策略、结构特性及其检测性能。共轭聚合物凭借其可调控的分子结构和优异的光电性能实现了对硝基芳香化合物的选择性检测。MOFs材料则通过其可调控的孔道结构和表面特性, 能够在相对复杂的环境样品中检测硝基芳香化合物。此外, 本文还综述了共轭聚合物和MOFs材料在实际检测中的应用案例, 并对其发展前景进行了展望。

关键词: 硝基芳香化合物; 荧光猝灭; 检测

引言

硝基芳香化合物作为一类重要的有机化合物, 在医药、染料和炸药等领域应用广泛。但由于其毒性大、易爆炸等特点对生态环境和公共安全造成了严重威胁。根据世界卫生组织统计, 硝基芳香化合物的污染已成为全球性环境问题, 对硝基芳香化合物的含量进行实时检测和监控迫在眉睫。传统检测方法有离子迁移光谱[1]、紫外可见光谱[2]、核磁共振分析[3]、气相色谱法[4]等。这些方法虽然具有较高的准确性, 但普遍存在灵敏度低、检测设备昂贵、操作复杂等缺点。与传统检测方法相比, 荧光传感技术因灵敏度高、价格低廉、便于操作等优势, 逐渐成为硝基芳香化合物检测的主流方法。同时, 随着纳米技术和材料科学的发展, 新型荧光传感材料不断涌现。其中, 共轭聚合物、金属有机框架(Metal-Organic Frameworks, MOFs)凭借其独特的结构和性质, 为高灵敏检测硝基芳香化合物提供了新思路。本文系统综述了近年来荧光传感技术在硝基芳香化合物检测领域的研究进展, 着重分析了不同传感材料的设计原理、性能特点及实际应用效果, 并对荧光传感技术的未来发展方向进行展望。通过深入探讨荧光猝灭机理、材料结构-性能构效关系等关键科学问题, 为该领域的进一步研究提供了参考。

1. 荧光猝灭机理在硝基芳香化合物检测中的应用

荧光猝灭机理是指荧光物质在与某些特定分子(如硝基芳香化合物)接触时, 导致激发态分子通过非辐射方式释放能量, 使荧光强度降低或荧光寿命缩减的现象。这种现象可以作为一种灵敏的荧光传感手段, 在硝基芳香化合物的检测中具有重要意义。例如, 刘勇等人以葱醌为原料, 通过亲核加成等反应合成芳香炔醇, 并研究了其对三硝基甲苯(TNT)的荧光猝灭效应。结果表明, 该荧光猝灭现象在炸药的检测方面具有良好的应用前景[5]。陈笛笛等探究了四苯基烯(TPE)及其衍生物在聚烯醇(PVA)薄膜中的荧光强度变化, 发现PVA浓度对荧光强度有显著影响, 进而用于检测特定有机溶剂及硝基化合物[6]。此外, 王高峰等人通过合成锌配位聚合物, 对2, 4, 6-三硝基苯酚(TNP)进行选择性和高灵敏性的检测, 随着TNP浓度的逐渐增加, 聚合物荧光强度逐渐减弱甚至消失(如图1所示)[7]。这些结果表明荧光猝灭机理在硝基芳香化合物的检测中具有良好的灵敏度和实用性。然而, 不同硝基芳香化合物对配合物的猝灭效果存在差异, 需要进一步研究以确定具体猝灭机制。

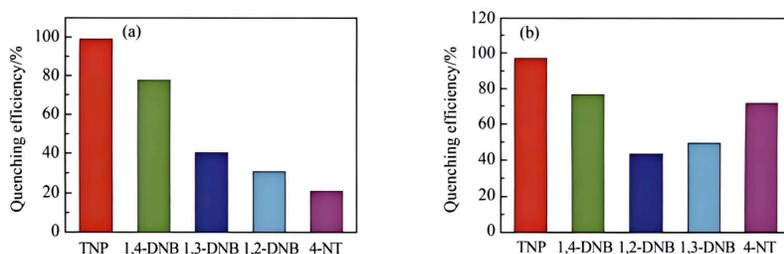


图1 加入不同硝基化合物使的荧光猝灭效率 [7]

2. 共轭聚合物在硝基芳香化合物检测中的应用

共轭聚合物因其独特的光电性质，在荧光传感领域展现出巨大潜力。这类聚合物可以通过改变其分子结构来调节荧光性质，进而实现对特定硝基芳香化合物的选择性检测。任伟华等人采用Wittig方法合成了未封端及封端的线性聚三苯胺-对苯乙烯撑型聚合物(TPA-DOPPV1, TPA-DOPPV2)，并用于硝基化合物检测方面的探究。荧光测试表明，封端后的共轭聚合物在紫外光下照射下发出较强绿光，且对邻硝基甲苯等硝基化合物具有良好的荧光检测效果 [8]。此外，章美娟等人采用低成本的茈萘发绿光共轭聚合物 (FGEP) 合成荧光化学传感器用于检测TNT。实验结果表明，FGEP形成的不同厚度薄膜对TNT具有不同的猝灭效率，且厚度为19.50 nm的样品薄膜在TNT蒸汽中的猝灭效率最高 [9]。这些研究揭示了共轭聚合物在硝基芳香化合物检测中的应用潜力，但还需要进一步研究其在复杂环境中的稳定性和选择性。

3. 金属有机框架在硝基芳香化合物检测中的应用

金属有机骨架材料 (MOFs)因其独特的多孔结构和高比表面积，在气体储存与分离、催化和传感等领域具有广泛的应用前景。在硝基芳香化合物的检测中，MOFs材料可以作为高效的荧光传感器，通过荧光猝灭效应对硝基芳香化合物进行灵敏性检测。例如，冀超等人采用溶剂热法合成构筑一种新型的具有fcu拓扑结构的Eu-MOF材料 (JLU-MOF128)，并通过荧光强度的变化对 Fe^{3+} 、2,4,6-三硝基苯酚 (TNP) 和2,4-二硝基苯酚 (2,4-DNP) 进行高选择性检测 [10]。徐广娟等人通过水热法合成了金属有机框架材料 $[\text{Cd}(\text{L})_2(1,3\text{-bdc})]$ (如图2所示)。荧光测试表明，该材料在固态条件下和常见有机溶剂中均表现出良好的荧光发射性能，并用于硝基芳香族爆炸物的检测 [11]。张正国等人通过溶剂热法合成了均苯三甲酸铈配位聚合物[MIL-100(Sc)]，成功构筑了荧光传感器EY@MIL-100(Sc)，性能研究表明：该聚合物对4-硝基苯酚 (4-NP) 表现出优异的检测性能 [12]。这些研究结果揭示了，MOFs材料在硝基芳香化合物检测中具有广阔的应用前景，但在未来的研究中应进一步优化其结构和性能来提高其在复杂环境中的稳定性和选择性。

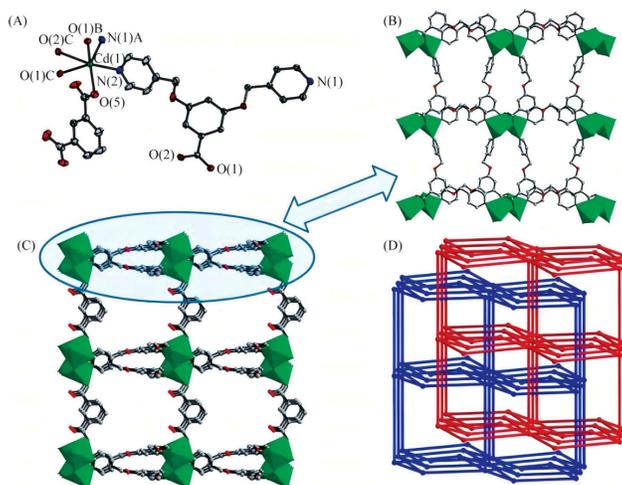


图2 化合物 (1) 的配位环境图及3D结构拓扑图 [11]

4. 荧光传感器在硝基芳香化合物检测中的实际应用

荧光传感器因其独特的光学特性，在硝基芳香化合物的检测中表现出显著优势，这类传感器通常基于荧光猝灭机理，通过监测荧光强度的变化来判断硝基芳香化合物的存在情况。例如，王策通过溶剂热法合成两例新型的三维柱链型配位化合物，并研究了其对硝基芳香化合物的检测性能。结果表明，化合物1对水中的硝基苯具有良好的荧光检测能力 [13]。郑宇等人以铂配合物 $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{ClO}_4$ 作为荧光探针检测4-硝基甲苯 (4-NT)，为硝基芳香化合物的快速检测提供了研究方向 [14]。此外，张淑娟等人对微-痕量检测硝基芳烃类炸药的荧光传感器进行了总结，结果表明薄膜荧光传感器凭借灵敏度高、选择性好、可循环使用等优势，在该类炸药的检测中展现出优异的应用潜力 [15]。

5. 结论

本文系统综述了基于荧光猝灭机理的传感材料（如共轭聚合物、金属有机框架等）的合成及检测性能。研究表明，共轭聚合物可以通过分子结构调控对特定硝基芳香化合物进行高选择性检测，而MOFs材料则凭借其独特的孔隙结构和优异的比表面积，在复杂的检测环境中表现出优异的检测性能。值得注意的是，这些材料在不同硝基化合物中表现出不同的荧光猝灭效果，为实际应用提供了多样化的选择方案。在未来的研究中应深入探索复杂硝基化合物的检测机制，开发便携式低成本的检测设备，为环境检测和公共安全提供更有效的技术支撑。

参考文献

- [1] TABRIZCHI M, ILBEIGI V. Detection of explosives by positive corona discharge ion mobility spectrometry [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176(1): 692-696.
- [2] ZHU Y, ZHU L, SONG W, et al. A fluorescence test paper fabricated by in situ growth of zirconium based MOFs for effective detection of fluoride [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, 154: 110917-110924.
- [3] AHMADIJOKANI F, MOLAVI H, REZAKAZEMI M, et al. Simultaneous detection and removal of fluoride from water using smart metal-organic framework-based adsorbents [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 445: 214037-214058.
- [4] LACINA P, MRAVCOVÁ L, VÁVROVÁ M. Application of comprehensive two-dimensional gas chromatography with mass spectrometric detection for the analysis of selected drug residues in wastewater and surface water [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(1): 204-212.
- [5] 刘勇, 熊鹰, 舒远杰, 刘学涌, 钟发春, 张勇, 孙毅. 芳香炔醇的合成及其与TNT荧光猝灭研究 [J]. *含能材料*, 2009(6): 751-752.
- [6] 陈笛笛, 石建兵, 佟斌, 支俊格, 董宇平. 固载四苯基乙烯及其衍生物聚集体的聚乙烯醇薄膜对有机挥发气质的检测 [J]. *影像科学与光化学*, 2014(6): 523-531.
- [7] 王高峰, 孙述文, 杨海英, 王叶. 2, 7-双(4-吡啶基)-9, 9-二甲基芴的锌配位聚合物合成及其对2, 4, 6-三硝基苯酚的荧光传感研究 [J]. *分析科学学报*, 2024(6): 648-654.
- [8] 任韦华, 郁挺, 刘峰, 胡军, 刘洪来. 含三苯胺单元的共轭聚合物的合成, 表征及应用 [J]. *功能高分子学报*, 2008(1): 11-16.
- [9] 章美娟, 方慧雯, 卫玉娇, 杨锦, 汪卫华, 贺胜男. 基于荧光猝灭传感技术检测三硝基甲苯的研究 [J]. *量子电子学报*, 2024(1): 37-46.
- [10] 冀超, 李文, 张丽荣, 华佳, 刘云凌. 一例Eu-MOF材料的构筑及对Fe³⁺与硝基芳香族爆炸物的荧光检测性能 [J]. *高等学校化学学报*, 2024(2): 135-143.
- [11] 徐广娟, 李佳, 王丽, 于小童, 路蓉, 许彦红. 由吡啶羧酸配体构筑的金属有机框架材料及其光学性能研究 [J]. *吉林师范大学学报(自然科学版)*, 2020(1): 31-35.
- [12] 张正国, 张晓贤, 范黎明. 双发射EY@MIL-100(Sc)荧光传感器的制备及对硝基芳香化合物的检测性能研究 [J]. *精细化工中间体*, 2023(6): 37-42+79.
- [13] 王策. 铅基配位聚合物的制备及其对硝基苯的荧光检测 [J]. *中国无机分析化学*, 2024(12): 1624-1631.
- [14] 郑宇, 戴光阔, 于潇贺, 徐强, 邢杨, 狄玲. 铂配合物对4-硝基甲苯的高效荧光检测 [J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2020(1): 15-19.
- [15] 张淑娟, 房喻. 硝基芳烃类炸药检测用荧光传感器研究进展 [J]. *传感器与微系统*, 2006(10): 1-3.