

薄膜基荧光传感器用于金属离子传感研究进展

贺雲钊

兰州交通大学化学化工学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2026年4月4日; 录用日期: 2026年6月22日; 发布日期: 2026年6月30日

摘要

薄膜基荧光传感器因灵敏度高、响应迅速、便于器件集成、支持原位实时检测等显著优势, 正逐步成为金属离子检测领域的一大研究前沿。文章系统综述了薄膜基荧光传感器在金属离子传感中的研究进展。首先阐述了适用于金属离子检测的荧光传感核心机理, 包括光诱导电子转移、配位诱导的分子内电荷转移、荧光共振能量转移以及聚集诱导发光等。其次重点总结了金属离子敏感薄膜的材料体系与设计策略, 涵盖有机小分子、共轭聚合物、金属配合物、纳米材料以及金属有机框架等荧光材料的功能化修饰与识别位点设计; 并系统介绍了薄膜制备技术与结构调控方法, 探讨了多孔结构、比表面积和活性层微观结构对金属离子传质和传感性能的影响。基于此, 系统梳理了薄膜传感器在重金属离子(如 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 $Cr(VI)$ 等)及轻金属离子检测方面的应用研究进展, 重点探讨了配位作用、静电相互作用、氢键等识别机制及其对选择性的影响。最后, 针对当前金属离子传感面临的复杂基质干扰、多组分同时检测、实际样品应用等挑战进行了分析, 并展望了传感器阵列构建、智能化检测平台开发以及便携式装备研制的未来发展方向。

关键词

薄膜基荧光传感器, 金属离子检测, 传感机理, 荧光材料, 识别机制

Research Progress on Thin-Film-Based Fluorescence Sensors for Metal Ion Detection

Yunzhao He

School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: April 4, 2026; accepted: June 22, 2026; published: June 30, 2026

Abstract

Thin-film-based fluorescent sensors are gradually becoming a major research frontier in the field

of metal ion detection due to their significant advantages, including high sensitivity, rapid response, ease of device integration, and support for in situ real-time detection. This paper systematically reviews the research progress of thin-film-based fluorescent sensors in metal ion sensing. Firstly, the core fluorescence sensing mechanisms suitable for metal ion detection are expounded, including photoinduced electron transfer, coordination-induced intramolecular charge transfer, fluorescence resonance energy transfer, and aggregation-induced emission. Secondly, the material systems and design strategies for metal ion-sensitive films are summarized, covering the functional modification and recognition site design of fluorescent materials such as organic small molecules, conjugated polymers, metal complexes, nanomaterials, and metal-organic frameworks. The preparation technologies and structure control methods for thin films are systematically introduced, and the effects of porous structure, specific surface area, and active layer microstructure on the mass transfer and sensing performance of metal ions are discussed. On this basis, the application progress of thin-film sensors in the detection of heavy metal ions (e.g., Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr(VI)) and light metal ions is comprehensively reviewed, and the recognition mechanisms, such as coordination, electrostatic interaction, and hydrogen bonding, along with their influence on selectivity, are analyzed. Finally, the challenges faced by metal ion sensing, including complex matrix interference, simultaneous multi-component detection, and practical sample application, are examined, and future development directions such as sensor array construction, intelligent detection platform development, and portable equipment fabrication are prospected.

Keywords

Thin-Film-Based Fluorescence Sensor, Metal Ion Detection, Sensing Mechanism, Fluorescent Material, Identification Mechanism

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 薄膜荧光传感器的发展与优势

在生态安全领域, 重金属离子、农药残留等环境污染物的长期累积与迁移转化, 对土壤、水体及农产品质量构成了持续性威胁(见图 1), 重金属离子如 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cr(VI) 等即使在痕量水平也会对生态系统和人类健康造成严重威胁[1][2]。这些污染物具有非生物降解性、高生态毒性及显著生物累积效应, 可通过食物链传递形成生物放大效应, 对人体中枢神经系统、肾脏等器官造成靶向蓄积损伤。六价铬因其突出的环境危害性被列为优先控制污染物, 其致癌风险系数达普通污染物的百倍级。因此, 开发可以快速定量重金属污染物的分析技术, 是实现污染物追踪溯源、风险评估以及优化污染后修复方案的先决条件[3]。

当前主流的金属离子检测方法主要包括原子吸收光谱、电感耦合等离子体质谱及电化学分析等实验室技术[4]。尽管这些方法具备高灵敏度与准确性, 但其应用受制于仪器设备难以移动、样品前处理繁琐、操作人员需具备专业技能等因素, 难以适应现场快速检测的需求, 与农业生产、野外环境监测等场景的分散性特点形成突出矛盾, 致使污染预警存在严重的时效滞后[5]。

上述现实需求共同指向了分析化学领域的核心挑战——如何突破传统检测方法对大型仪器与专业操作的依赖, 构建兼具高灵敏度、快速响应与复杂环境适应性的新型传感平台。在此背景下, 薄膜荧光传感器(FFSs)凭借体积小、功耗低、操作简便、灵敏度高及可设计性强等显著优势, 突破了传统传感器与一次性探针的局限。正因如此, 该技术于 2022 年被国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)评选为“化学领域

十大新兴技术”之一[6]。例如, Chen 等[7]开发了多种 FFSs, 实现了对空气中难检测分析物的高灵敏识别; Wang 等[8]则报道了一种基于蒸汽采样的人工嗅觉系统, 成功应用于爆炸物检测。

本文聚焦薄膜基荧光传感器在金属离子传感领域的研究进展, 从传感机理、材料设计、薄膜制备、应用研究等方面进行系统综述, 旨在为相关领域研究人员提供参考。

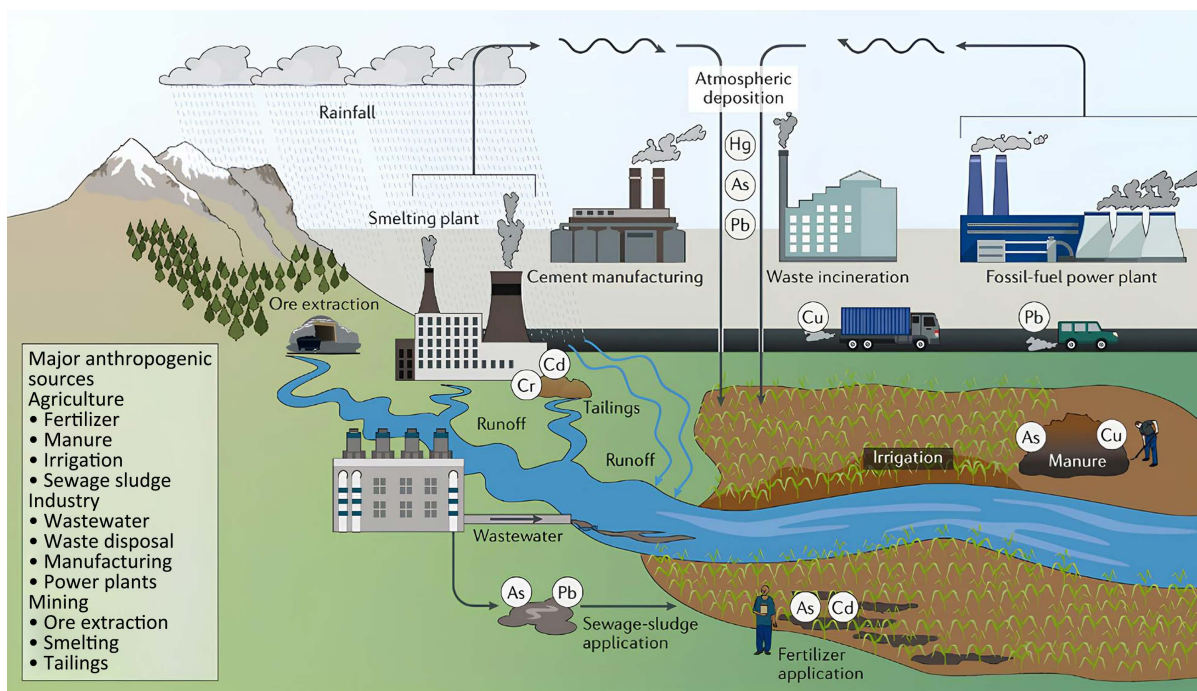


Figure 1. Common sources of soil heavy metal contamination in agriculture [1]

图 1. 农业中常见的土壤重金属污染源[1]

2. 荧光传感核心机理

薄膜基荧光传感器对金属离子的识别与检测, 其核心在于敏感材料与目标离子间的特异性相互作用, 该作用最终体现为荧光信号的相应变化。其性能由光物理机理、敏感材料体系及薄膜制备技术共同决定。

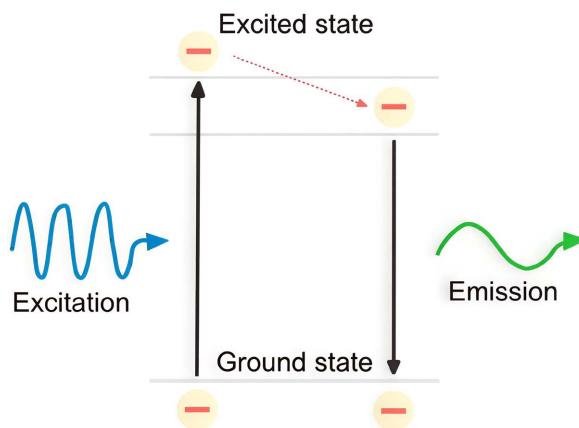


Figure 2. Fluorescence generation mechanism [6]

图 2. 荧光的产生机理[6]

荧光探针研发领域持续面临核心科学难题——探针分子中识别模块与信号模块间的相互作用机制解析。如图 2 所示,分子吸收光子后,会从基态(S₀)过渡到能级较高的激发态(S_n, nZ1)。在经历超快内部转换和振动弛豫之后,体系弛豫至第一激发态(S₁)的振动基态。当分子通过辐射途径从 S₁ 态松弛回 S₀ 态时,就能观察到荧光[9]。荧光传感通常依靠分析物通过调整激发态来改变荧光团的荧光特性,这些激发态包括: ICT [10] [11]、光诱导电子转移(PET) [12] [13]、激发态分子内质子转移(ESIPT) [14]、Förster 共振能量转移(FRET) [15]、准分子或共轭物的形成[16]以及热激活延迟荧光(TADF) [17]等。此外,不同聚集形式之间的交替[18]、构象弛豫[19]、主客体相互作用[20]、氢键形成[21]、内过滤器效应(IFE) [22]和化学反应[23]也会导致荧光变化,从而被用于设计荧光传感系统。此外,机制的组合也会经过协同从而整合到同一个传感器中。

3. 敏感材料设计与薄膜制备技术

3.1. 荧光材料体系

薄膜基荧光传感器的性能首先取决于荧光材料的光物理性质与化学结构。目前主要材料体系包括有机小分子、共轭聚合物、过渡金属配合物以及金属有机框架(MOFs)/共价有机框架(COFs)等[24]。有机小分子(如多环芳烃、BODIPY、邻-碳硼烷衍生物、四苯乙烯衍生物)因结构明确、易于修饰而应用最广,但传统多环芳烃易发生聚集导致荧光猝灭(ACQ) [2]。引入大体积取代基(如邻-碳硼烷、五蝶烯)或采用聚集诱导发光(AIE)单元可有效抑制 π - π 堆积,实现固态荧光增强。共轭聚合物凭借“分子导线效应”实现信号放大,检测限低至纳摩尔级别。过渡金属配合物(如 Ru(II)、Ir(III))具有长寿命激发态,适用于氧传感和温度传感。MOFs/COFs 因其有序孔道、大比表面积和可调孔径,有利于传质和主客体相互作用,成为新兴的荧光薄膜材料[25]。

3.2. 成膜技术与结构调控

成膜技术决定薄膜的孔隙率、厚度、分子排列及稳定性,直接影响传感性能。滴涂/浸涂法简单但均匀性差,易出现“咖啡环效应” [4]。旋涂/刮涂法制备的薄膜致密均匀,厚度可控,如咪唑基大环纳米纤维旋涂膜对爆炸物灵敏响应[26]-[30]。静电纺丝可获得高孔隙率、大比表面积的纤维膜,但需解决 ACQ 问题。层层自组装(LBL)可精确控制厚度,便于构建能量转移体系。Langmuir-Blodgett/Schaeffer (LB/LS) 技术可制备分子有序、取向可控的单层或多层膜,通过调节表面压力优化孔隙率。自组装单层膜(SAM)通过化学键锚定荧光分子,稳定性高,间隔臂调控可实现选择性识别。分子凝胶策略利用非共价作用形成三维多孔网络,兼具高传质效率和高位点密度。界面限域动态缩聚法可获得自支撑纳米薄膜,厚度可调、均匀无缺陷,光稳定性优异,如 TPE 纳米薄膜对三甲胺检出限低至 0.13 ppm [31]。

3.3. 功能化修饰与识别位点设计

引入识别位点是实现高选择性的关键。根据目标分析物性质,可采用不同策略:配位作用(N、O、S 杂原子)用于金属离子检测,如 P (Fmoc-Thr-OH)中的氨基和羧基协同识别 Cr₂O₇²⁻;氢键相互作用适用于酚类、胺类等小分子;静电相互作用于带电分析物,如带正电的苊甲胺单元与 Cr(VI)阴离子相互吸引[2];化学反应型识别具有高专一性,如邻苯二甲醛与硫醇/乙二胺反应检测乙二胺;分子印迹技术创建与目标分子互补的空腔,显著提高复杂基质中的抗干扰能力[32]。

3.4. 衬底选择与界面工程

衬底的表面性质、几何形貌及光学特性影响荧光分子的堆积与传感性能。不同衬底(塑料、玻璃、硅

胶板)可导致同一荧光薄膜产生差异响应模式,用于构建逻辑门识别系统[33]。微纳结构衬底通过垂直和水平双路径扩散将灵敏度提高十倍。多孔衬底提供更大比表面积和毛细凝聚效应,增强富集能力[34]。化学修饰衬底可通过共价键牢固固定分子,提高稳定性并控制取向。柔性衬的发展推动了便携式与可穿戴传感器。

4. 金属离子检测应用研究进展

薄膜基荧光传感器在金属离子检测领域取得了丰硕的研究成果。基于不同的传感机理和材料设计策略,研究者们开发了针对多种金属离子的高性能传感器,涵盖了从剧毒重金属到必需微量元素的广泛检测需求[32] [35]。本节将围绕生活中常见的重金属离子种类,系统综述其代表性的研究进展。

4.1. 汞离子(Hg^{2+})检测

汞离子是毒性最强的重金属离子之一,即使在极低浓度下也会对神经系统和肾脏造成严重损害,因此开发高灵敏度的 Hg^{2+} 检测方法具有重要意义。Sun [36]将金纳米簇(AuNC)负载于纤维素纳米纤维(CNF)混合薄膜,构建了固态荧光传感器。该薄膜在紫外光(365 nm)下呈现强光致发光,归因于 AuNC 的发射特性,同时 CNF 赋予薄膜良好的延展性和高孔隙结构。用于 Hg^{2+} 检测时,检出限低于 10 nM。除此之外,He 等[37]则采用可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合,合成了三种壳聚糖基荧光共聚物,通过将含硼二吡咯甲烯(BODIPY)的单体接枝到壳聚糖主链上,实现了对 $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^+$ 的“开启”型荧光响应。其中性能最优的共聚物荧光强度增强至 2.7 倍,并可加工成薄膜、涂料及负载于滤纸制成荧光试纸,适用于便携检测。

上述两种技术路线各有特点。基于 AuNC/CNF 的传感器利用纳米纤维膜的多孔结构与 AuNC 的聚集诱导发光或金属-配体相互作用,实现了极低的检出限(<10 nM),且 CNF 基材具有良好的水处理与分离性能,适用于水体中痕量 Hg^{2+} 的灵敏检测。然而, AuNC 的稳定性易受环境 pH、离子强度等因素影响,且该体系通常表现为荧光猝灭型响应,可能受到共存淬灭剂的干扰。相比之下,壳聚糖基荧光共聚物采用“开启”型响应机制,背景干扰低、选择性好,且可通过简便的滤纸负载实现现场快速检测,适合应急监测和资源受限场景。但 RAFT 聚合路线相对复杂,共聚物的荧光增强倍数有限(2.7 倍),在实际复杂基质中的长期稳定性和可重复使用性仍有待验证。总体而言,前者在灵敏度与材料多功能性方面占优,后者在便携性与信号可靠性方面更具特色。未来可进一步探索复合型传感结构,如将高灵敏度纳米材料与可加工聚合物基质结合,兼顾检测性能与实用化需求。

4.2. 铅离子(Pb^{2+})检测

铅离子在电池、汽油、颜料等领域有着广泛应用,但其毒性显著,进入人体后会神经、造血、肾脏、心血管等系统造成严重损害,因此发展快速、灵敏的 Pb^{2+} 检测方法具有重要意义。Wang 等[38]利用 CsPbBr_3 的光致发光特性,将 CsBr 薄膜沉积于不同基底(包括柔性基底)上,制得便携式 Pb^{2+} 测试条。该薄膜对 Pb^{2+} 表现出高度选择性的发光响应(源于原位生成 CsPbBr_3 钙钛矿),且柔性基底赋予探针轻量化、易大规模制备和长寿命等优势。与有机金属钙钛矿传感器相比, CsBr 探针稳定性更优、检测限更低。此外,使用过的测试条还可重复用于检测溶液中的 Cl^- ,展示了多重检测潜力。除此之外,Oluronyomi 等人[39]开发了一种金纳米颗粒和碳点双重修饰的 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 固态传感薄膜,可通过荧光猝灭或增强模式高灵敏、可重复地检测饮用水中的 Pb^{2+} ,检测限低至 80 ppt。

两种技术路线各具特色,也存在明显局限。 CsBr /钙钛矿路线操作简便、响应直观,柔性基底便于集成到便携设备中,且测试条可重复用于 Cl^- 检测,拓展了实用性。但其检测限通常高于 MOF 基传感器,且 CsBr 薄膜在复杂水基质中的长期稳定性及对共存离子的选择性仍需进一步验证。此外,该传感依赖于

Pb²⁺诱导的钙钛矿原位形成, 响应速度可能受限于结晶过程。相比之下, MOF 基复合材料凭借 UiO-66 的高比表面积和可设计孔道, 结合金纳米颗粒与碳点的协同作用, 实现了极低的检出限和良好的可循环性, 适用于饮用水中痕量 Pb²⁺的精准检测。然而, 其制备涉及多步修饰与复合, 成本较高; 荧光猝灭型响应易受环境淬灭剂干扰, 且 Au 含量调控响应方向的机制尚需深入研究。总体而言, CsBr 路线更适用于快速筛查和资源受限场景, 而 MOF 基传感器在痕量分析与高要求检测中优势突出。未来可探索将钙钛矿的高亮度和 MOF 的高富集能力相结合, 或发展比率型荧光探针以克服单一响应模式的干扰问题。

4.3. 铜离子(Cu²⁺)检测

铜污染主要源自机械制造、电镀工业及金属加工等行业排放的废水, 对水体质量与水生生物的生长构成严重威胁。人体内铜含量超标一般是长期吸入含铜烟雾或摄入含铜水分、食物造成的, 因此开发便捷的 Cu²⁺检测方法具有实际意义。Zheng [40]利用 Langmuir-Blodgett (LB)技术在水-空气或固体-空气界面制备了肽脂质单层膜, 用于水溶液中 Cu²⁺的高性能检测。该工作中采用了两种分子设计策略: 一是将离子载体与荧光团共价连接在同一分子内(分子内偶联), 二是将二者分属不同的两亲分子(跨空间相互作用)。两种策略导致了不同的荧光响应行为, 且 LB 膜的荧光可通过稀盐酸水溶液洗涤恢复, 实现可循环传感。此外, Wang 等[41]则基于稀土配合物开发了荧光纳米纤维膜。他们将 Eu(TTA)₃·2H₂O 配合物与聚乙二醇改性 PET 共混, 采用离心静电纺丝法制得 GPET@Eu-NFM 膜。该膜相较于纯配合物荧光强度显著增强, 与 Cu²⁺接触后发生荧光猝灭, 且猝灭程度与 Cu²⁺浓度和 pH 值均呈线性相关, 表现出双重响应特性。膜的超亲水表面有利于快速捕获 Cu²⁺, 实现便捷监测。

LB 膜的优势在于分子层次的结构精确可控, 可通过设计分子内或分子间作用模型来调控传感机制, 且酸洗再生能力赋予其良好的可循环使用性, 适合机理研究和重复检测。然而, LB 膜制备过程繁琐、产率低、对基底要求高, 难以大规模生产和实际现场应用, 且肽脂质材料在水相中的长期稳定性有待验证。相比之下, 静电纺丝纳米纤维膜(GPET@Eu-NFM)具有高比表面积、超亲水性和三维多孔结构, 有利于 Cu²⁺快速扩散和结合, 响应速度快; 离心静电纺丝法可规模化制备, 适合一次性便捷检测。该膜同时响应 Cu²⁺和 pH, 提供了更丰富的环境信息。但其荧光猝灭响应易受共存金属离子或 pH 波动的干扰, 选择性需通过进一步表面修饰加以提升; 稀土配合物的光稳定性与抗光漂白能力也需关注。总体而言, LB 膜更适合实验室机制探索与高精度可逆传感, 而静电纺丝膜在工程化快速检测和一次性传感器领域更具潜力。未来可尝试将 LB 的分子设计理念与静电纺丝的高通量制备相结合, 或开发比率型稀土荧光探针以克服单一猝灭模式的不足。

4.4. 铬离子 Cr(VI)检测

作为采矿、电镀等工业活动排放的典型污染物, 六价铬(Cr(VI))因其强氧化特性, 能够通过多种途径侵入生物体, 诱发 DNA 损伤并带来致癌风险。该物质已被美国环保署列为最高风险等级污染物, 世界卫生组织规定其饮用水浓度限值须严格低于 0.05 mg/L [1]。环境中的 Cr(VI)通常以重铬酸根(Cr₂O₇²⁻)和铬酸根(CrO₄²⁻)形态存在, 对水体、土壤及食品链构成潜在威胁[2]。

Lu [42]等人研究报告了一种水解稳定的阳离子镧系团簇 Tb-bppCOO, 该团簇在广泛的 pH 范围内(4~10)表现出优异的化学和光致发光稳定性。Tb³⁺本身的发光特性通过发光淬灭机制促进了 CrO₄²⁻和 Cr₂O₇²⁻的检测, 在 0~80 微 M 浓度范围内表现出良好的线性 Stern-Volmer 关系(I₀/I = 1 + K_{sv}[Q])。淬灭效应归因于 Tb-bppCOO 的吸收峰与 365 nm 处 Cr(VI)的吸收部分重叠, 使铬氧阳离子在吸附时能够竞争激发光, 从而实现 CrO₄²⁻和 Cr₂O₇²⁻的选择性检测, 检测限分别为 148 nM 和 58 nM。此外, 将 Tb-bppCOO 整合进 PVDF 薄膜, 展示了其作为水溶液中 Cr(VI)氧离子现场及半定量分析的潜力。除此之外, Li 等[43]

研究构建了一种可降解荧光水凝胶用于 Cr(VI)离子特异性检测,以聚(1-萘丁酸)为传感基团、海藻酸钠为交联底物。得益于其多孔网络结构,PPBA-SA 薄膜不仅提供了增强的离子传输通道和活性位点,还显著缩短了响应时间、提升了检测灵敏度。该薄膜能够在 16 种阴离子和 22 种阳离子中快速选择性识别 Cr(VI),检测限达 1.99 nM,并已在四种蔬菜样品检测中得到验证。此外,与 Cr(VI)结合的 PPBA 可便捷去除,基材在 24 小时内的降解率高达 72.4%。

Tb-bppCOO/PVDF 薄膜的优势在于镧系团簇固有的窄带发射、长荧光寿命和良好的水解稳定性,在较宽 pH 范围内保持性能,且 PVDF 基质提供了机械强度和易于成膜的特性,适合现场半定量筛查。然而,其检测限(58~148 nM)相对较高,难以满足超痕量 Cr(VI)检测需求;猝灭机制依赖竞争光吸收,可能受到共存有色物质或其他紫外吸收离子的干扰;PVDF 不可降解,废弃后存在二次污染风险。相比之下,PPBA-SA 水凝胶薄膜实现了极低的检测限(1.99 nM),选择性优异,且海藻酸钠基材具备良好的生物降解性(24 小时降解率 > 72%),符合绿色分析化学理念。其多孔网络结构显著加速传质,响应迅速,已在真实蔬菜样品中验证。但水凝胶的机械强度通常低于聚合物薄膜,长期存储和重复使用稳定性需进一步评估;PPBA 与 Cr(VI)的结合去除虽可行,但操作步骤相对复杂,不利于高通量检测。总体而言,镧系团簇/PVDF 薄膜更适合宽 pH 条件下的现场快速筛查,而可降解水凝胶在痕量精准检测和环境友好型传感器开发方面优势突出。未来可尝试将镧系团簇的高稳定性与水凝胶的生物降解性及多孔结构相结合,或发展比率型荧光探针以克服单一猝灭模式的干扰,满足不同场景下的 Cr(VI)监测需求。

4.5. 铀酰离子(UO_2^{2+})检测

铀作为天然放射性元素,在核工业中具有重要应用价值,但其化学毒性与放射性并存,接触核废水中 UO_2^{2+} 会增加癌症及肝损伤风险。在此, Lin 等人[44]通过石英玻璃上的自组装单层拉制成 AIE 活性(聚集诱导发射)四苯基乙烯基部分和氨基甲酰膦氧化物螯合物部分,设计并制造了一种新的铀酰离子薄膜传感器。荧光光谱测量表明,薄膜传感器可用于以简单的方式检测 UO_2^{2+} ,范围为 0~0.5 μM ,计算的检测限低至 32 nM。根据 XPS、NMR、MS、时间分辨荧光光谱和吸收光谱测量的结果,荧光猝灭是由位于基态下四苯基乙烯分子周围的 UO_2^{2+} 引起的。此外,该薄膜传感器对 UO_2^{2+} 具有更高的选择性,表明其具备作为 UO_2^{2+} 便捷检测工具的潜力。

4.6. 钴离子(Co^{2+})检测

锂离子电池在智能手机、可穿戴设备及电动汽车等领域需求旺盛,其中钴是提升电池能量密度与循环寿命的关键组分。然而,钴矿开采、加工过程以及废旧锂电池的不当处置,已使 Co^{2+} 污染成为严峻的环境问题。Tanmay Vyas 等[34]建立了基于碳量子点薄膜的光纤光谱仪装置,用于检测水资源中总重金属。此外,通过多种技术手段对 CQD 及其薄膜进行了表征,并系统评估了其传感性能。该薄膜能够实现对铅、镍、锰、钴、铬五种重金属离子的单独检测,响应时间为 1 分钟,检测限为 0.006~0.019 ppm,线性响应范围为 0~100 μM 。在真实水样中,五种重金属的检测准确度介于 100%至 103%之间。上述结果说明,CQD 薄膜与光纤装置联用,具备在复杂水基质中实现总重金属现场检测的潜力。

4.7. 铁离子(Fe^{3+})检测

铁是生物和化学系统中最重要的元素之一,在血红蛋白形成、氧气运输和储存、DNA 合成和能量生成等生化过程中起着重要作用。人体主要通过食物和水摄入铁,体内铁含量过高或过低均可能引起疾病。He [1]等人基于阴离子交换策略,以层状铈氢氧化物(LEuH)薄膜作为前驱体,制备了钠铈钨酸盐和钠铈钼酸盐的发光薄膜。通过改变阴离子源(Na_2WO_4 和 Na_2MoO_4)的浓度,阐明了在制备过程中层间和主体层中

的结构演变、形貌转变和化学组成变化,并揭示了 L_{Eu}H 向钨钼酸盐薄膜的“溶解-再结晶”转变机制。相较于 L_{Eu}H,该薄膜在 Fe³⁺发光检测中表现出更高的综合应用潜力。NaEu(WO₄)₂/NaEu(MoO₄)₂薄膜本身具备优异的发光特性,其在~617 nm 处呈现 Eu³⁺特征红光发射,这使其作为荧光探针具有内在优势。当用于 Fe³⁺检测时,Fe³⁺离子与 Eu³⁺发射中心相互竞争能量吸收,由此产生的特异性猝灭效应使薄膜能够依据发光强度的变化,实现 Fe³⁺的快速原位检测。

5. 挑战与展望

综合表 1 的横向对比可以看出,当前薄膜基荧光传感器在金属离子检测领域虽取得显著进展,但若干深层次的矛盾尚未得到有效解决。一方面,灵敏度与选择性之间的传统权衡并非不可打破——如 PPBA-SA 水凝胶通过多孔网络与特异性配位作用的协同设计,同时实现了 1.99 nM 的超低检出限和优异的选择性;但这类成功案例仍属少数,多数传感器仍困于“高敏低选”或“高选窄量”的窘境。另一方面,荧光信号模式的选择也缺乏明确的应用边界:猝灭型(“关”)传感器设计简单却易受复杂基质干扰,开启型(“开”)传感器背景低但信号增强幅度有限,而比率型虽能内校正环境干扰却分子设计复杂。不同场景下究竟应优先采用何种模式,目前尚无量化的比较依据。

Table 1. Comparison of key performance characteristics of different types of film-based fluorescence sensors
表 1. 不同类型薄膜基荧光传感器关键性能对比

传感器类型	目标离子	检测限(LOD)	选择性	响应时间	稳定性	成本
纳米复合膜	Hg ²⁺	<10 nM	中等	较快	一般	低
聚合物功能膜	Hg ²⁺ /Hg ⁺	<10 nM	较好	一般	中等	中等
聚合物水凝胶	Cr(VI)	1.99 nM	优异	快	中等	低
LB 有序膜	Cu ²⁺	<5 nM	较好	较慢	中	高
自组装单层膜	UO ₂ ²⁺	32 nM	高	较快	较高	中等
无机稀土薄膜	Fe ³⁺	—	中等	快	优异	中等
MOF 基复合膜	Pb ²⁺	极低	较好	快	较高	较高
钙钛矿薄膜	Pb ²⁺	较高	高	较慢	较优	低
碳量子点薄膜	Pb, Ni, Mn, Co, Cr	0.006~0.019 ppm	多组分同	1 min	中等	中等

更为突出的短板在于稳定性、可循环性以及成本规模化研究的严重不足。除 LB 膜酸洗再生、CsBr 薄膜重复利用等少数工作外,绝大多数传感器对可循环性和光稳定性的评估流于表面,而商业化所必需的储存(如 6 个月)和使用后性能衰减数据几乎空白。同时,实验室研究往往一味追求 nM 甚至 pM 级的极限灵敏度,却忽略材料成本与制备效率——MOF 基复合膜和 LB 膜性能优异但难以量产,CsBr 和 CQD 薄膜制备简便却牺牲了部分灵敏度或选择性。针对一次性试纸条与可重复使用探头等不同场景的系统成本效益分析,亟待纳入研究视野。

此外,多组分同时检测能力的缺失严重限制了现场应用。目前,除 Vyas 等的 CQD/光纤装置可同时检测五种重金属外,绝大多数传感器仅针对单一离子,无法应对工业废水、农业径流中多种金属离子共存的真实情况。建立标准化的性能评价体系同样刻不容缓——统一报告 LOD、线性范围、选择性系数、响应时间、储存稳定性及单次检测成本,是实现跨研究组横向比较和产业转化的前提。

未来, 薄膜基荧光传感器的发展将聚焦于多功能集成、智能化和便携化三大方向。借助微流控芯片、智能手机检测平台以及物联网技术的协同融合, 有望实现对复杂样品中多种目标物的实时在线监测。同时, 基于传感器阵列和机器学习算法的电子鼻系统将在环境监测、食品安全和医疗诊断等领域发挥重要作用。总体而言, 通过对荧光材料、成膜技术、识别位点和衬底界面的协同调控, 结合新兴材料与技术手段, 满足实际应用需求的高性能薄膜基荧光传感器将指日可待。

6. 结论

薄膜基荧光传感器在金属离子检测领域已发展出多种技术路线, 涵盖纳米复合膜(金纳米簇、碳量子点)、聚合物功能膜(壳聚糖、海藻酸钠)、LB有序膜、自组装单层膜、金属有机框架膜及无机稀土发光薄膜等。各体系在灵敏度、选择性、响应速度及可循环性上各具优势: 基于静电纺丝的纳米纤维膜和可降解水凝胶在便携检测与绿色分析方面表现突出; LB膜与自组装膜适用于机理研究与高精度可逆传感; 无机稀土薄膜则以优异的光化学稳定性见长。信号模式上, 荧光猝灭(“关”)型仍占主导, 而“开启”型及比率型设计有助于降低背景干扰。

当前挑战主要集中于复杂基质中的抗干扰能力、长期稳定性、规模化制备及实际水样验证。未来发展方向可包括: 融合分子级精准设计(如AIE、能量转移)与高通量成膜技术(如静电纺丝、喷墨打印); 发展比率型、时间分辨或多通道阵列传感器以克服单一响应局限; 同时兼顾材料的可降解性与器件集成度, 推动薄膜基荧光传感器从实验室研究向现场快速检测与工程化应用转化。

参考文献

- [1] He, L., Qin, S., Zeng, H., Li, Z., Liang, Q., Hu, X., *et al.* (2025) Synthesis of Europium-Based Fluorescent Films for High-Sensitivity Detection of Iron Ions via Layered Precursor Anion Exchange. *Dalton Transactions*, **54**, 15424-15431. <https://doi.org/10.1039/d5dt01750e>
- [2] Hu, J., Su, M., Yuan, H., Jing, C., Li, B. and Wang, B. (2025) Fluorescent Responsive Film Based on Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots Embedded in Mesoporous Silica for Visual Detection of Cr(VI). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **13**, 115656. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.115656>
- [3] Hou, D., O'Connor, D., Igalavithana, A.D., Alessi, D.S., Luo, J., Tsang, D.C.W., *et al.* (2020) Metal Contamination and Bioremediation of Agricultural Soils for Food Safety and Sustainability. *Nature Reviews Earth & Environment*, **1**, 366-381. <https://doi.org/10.1038/s43017-020-0061-y>
- [4] Li, Y., Zhang, S., Tang, Y., Zhou, W., Zhang, G., Xu, J., *et al.* (2025) Eco-Friendly and Sustainable Fluorescent Film Sensors Based on Dual Design Strategy for Rapid Trace Cu²⁺ Detection in Agriculture. *Microchemical Journal*, **209**, Article ID: 112820. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2025.112820>
- [5] Miao, R., Peng, J. and Fang, Y. (2017) Molecular Gels as Intermediates in the Synthesis of Porous Materials and Fluorescent Films: Concepts and Applications. *Langmuir*, **33**, 10419-10428. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b04655>
- [6] Gomollón-Bel, F. (2022) IUPAC Top Ten Emerging Technologies in Chemistry 2022: Discover the Innovations That Will Transform Energy, Health, and Materials Science, to Tackle the Most Urgent Societal Challenges and Catalyse Sustainable Development. *Chemistry International*, **44**, 4-13. <https://doi.org/10.1515/ci-2022-0402>
- [7] Chen, S., Slattum, P., Wang, C. and Zang, L. (2015) Self-Assembly of Perylene Imide Molecules into 1D Nanostructures: Methods, Morphologies, and Applications. *Chemical Reviews*, **115**, 11967-11998. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00312>
- [8] Wang, G., Li, Y., Cai, Z. and Dou, X. (2020) A Colorimetric Artificial Olfactory System for Airborne Improvised Explosive Identification. *Advanced Materials*, **32**, Article ID: 1907043. <https://doi.org/10.1002/adma.201907043>
- [9] Galema, H.A., Meijer, R.P.J., Lauwerends, L.J., Verhoef, C., Burggraaf, J., Vahrmeijer, A.L., *et al.* (2022) Fluorescence-guided Surgery in Colorectal Cancer; a Review on Clinical Results and Future Perspectives. *European Journal of Surgical Oncology*, **48**, 810-821. <https://doi.org/10.1016/j.ejso.2021.10.005>
- [10] Wang, Z., Chen, B., Zhang, H., Hong, D. and Guan, R. (2023) Achieving Simplified and Tunable Flexibility in Carborane-Based Emitters for Quantitative Vapochromic VOC Sensing. *Analytical Chemistry*, **95**, 6637-6645. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.2c05816>
- [11] Liu, J., Tao, M., Jiao, S., Zhu, L., Sun, Z. and Li, G. (2025) A Novel ICT Ratiometric Fluorescent Probe for Intelligent

- Visualization, and Quantitative Detection of Residual Daminozide in Food. *Analytica Chimica Acta*, **1373**, Article ID: 344465. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2025.344465>
- [12] Peterson, J.J., Davis, A.R., Werre, M., Coughlin, E.B. and Carter, K.R. (2011) Carborane-Containing Poly(Fluorene): Response to Solvent Vapors and Amines. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **3**, 1796-1799. <https://doi.org/10.1021/am2000856>
- [13] Chen, S., Jiang, K., Lin, J., Yang, K., Cao, X., Luo, X., *et al.* (2020) Rational Design and Synthesis of Y-Shaped Fluorophores with Multifarious Emission Properties and Their Application in the Sensitive Detection of Pa. *Journal of Materials Chemistry C*, **8**, 8257-8267. <https://doi.org/10.1039/d0tc01870h>
- [14] Liu, K., Zhang, J., Shi, Q., Ding, L., Liu, T. and Fang, Y. (2023) Precise Manipulation of Excited-State Intramolecular Proton Transfer via Incorporating Charge Transfer toward High-Performance Film-Based Fluorescence Sensing. *Journal of the American Chemical Society*, **145**, 7408-7415. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c13843>
- [15] Qin, Y., Shi, J., Gong, X., Tian, Z., Zhang, P. and Lu, J. (2016) A Luminescent Inorganic/Organic Composite Ultrathin Film Based on a 2D Cascade FRET Process and Its Potential VOC Selective Sensing Properties. *Advanced Functional Materials*, **26**, 6752-6759. <https://doi.org/10.1002/adfm.201601087>
- [16] Shang, C., Wang, G., Wei, Y., Jiang, Q., Liu, K., Zhang, M., *et al.* (2022) Excimer Formation of Perylene Bisimide Dyes within Stacking-Restrained Folda-Dimers: Insight into Anomalous Temperature Responsive Dual Fluorescence. *CCS Chemistry*, **4**, 1949-1960. <https://doi.org/10.31635/ccschem.021.202100871>
- [17] Zieger, S.E., Steinegger, A., Klimant, I. and Borisov, S.M. (2020) TADF-Emitting Zn(II)-Benzoporphyrin: An Indicator for Simultaneous Sensing of Oxygen and Temperature. *ACS Sensors*, **5**, 1020-1027. <https://doi.org/10.1021/acssensors.9b02512>
- [18] Jiang, X., Gao, H., Zhang, X., Pang, J., Li, Y., Li, K., *et al.* (2018) Highly-Sensitive Optical Organic Vapor Sensor through Polymeric Swelling Induced Variation of Fluorescent Intensity. *Nature Communications*, **9**, Article No. 3799. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-06101-8>
- [19] Suga, K., Yamakado, T. and Saito, S. (2023) Dual Ratiometric Fluorescence Monitoring of Mechanical Polymer Chain Stretching and Subsequent Strain-Induced Crystallization. *Journal of the American Chemical Society*, **145**, 26799-26809. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c09175>
- [20] Wang, W., Li, Y., Sun, M., Zhou, C., Zhang, Y., Li, Y., *et al.* (2012) Colorimetric and Fluorescent Nanofibrous Film as a Chemosensor for Hg²⁺ in Aqueous Solution Prepared by Electrospinning and Host-Guest Interaction. *Chemical Communications*, **48**, 6040-6042. <https://doi.org/10.1039/c2cc17664e>
- [21] Huang, R., Li, M., Lin, D., Shao, Y., Shang, C., Liu, Q., *et al.* (2022) A Fluorescent Film Sensor for High-Performance Detection of *Listeria monocytogenes* via Vapor Sampling. *Aggregate*, **4**, e203. <https://doi.org/10.1002/agt2.203>
- [22] Chen, S., Yu, Y. and Wang, J. (2018) Inner Filter Effect-Based Fluorescent Sensing Systems: A Review. *Analytica Chimica Acta*, **999**, 13-26. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.10.026>
- [23] Li, J., Ma, Z., Lei, D., Zu, B. and Dou, X. (2022) Precisely Modulated Electrostatic Attraction to the Recognition Site for On-Site Ultrafast Visualization of Trace Hydrazine. *Cell Reports Physical Science*, **3**, Article ID: 100878. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2022.100878>
- [24] Feng, L., Tang, Z., Xu, N., Huang, J., Jiang, Y., Tang, X., *et al.* (2025) Highly Sensitive Ratiometric Fluorescent Flexible Sensor Based on Multifunctional 4-MU@ZIF-8@PLA-PEG for Broad-Spectrum Antibiotics Detection in Food Safety. *Microchemical Journal*, **216**, Article ID: 114638. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2025.114638>
- [25] Chen, Y., Lam, J.W.Y., Kwok, R.T.K., Liu, B. and Tang, B.Z. (2019) Aggregation-Induced Emission: Fundamental Understanding and Future Developments. *Materials Horizons*, **6**, 428-433. <https://doi.org/10.1039/c8mh01331d>
- [26] Ding, L. and Fang, Y. (2010) Chemically Assembled Monolayers of Fluorophores as Chemical Sensing Materials. *Chemical Society Reviews*, **39**, 4258-4273. <https://doi.org/10.1039/c003028g>
- [27] He, G., Yan, N., Kong, H., Yin, S., Ding, L., Qu, S., *et al.* (2011) A New Strategy for Designing Conjugated Polymer-Based Fluorescence Sensing Films via Introduction of Conformation Controllable Side Chains. *Macromolecules*, **44**, 703-710. <https://doi.org/10.1021/ma102769b>
- [28] Esser, B. and Swager, T.M. (2010) Detection of Ethylene Gas by Fluorescence Turn-on of a Conjugated Polymer. *Angewandte Chemie International Edition*, **49**, 8872-8875. <https://doi.org/10.1002/anie.201003899>
- [29] He, G., Yan, N., Yang, J., Wang, H., Ding, L., Yin, S., *et al.* (2011) Pyrene-Containing Conjugated Polymer-Based Fluorescent Films for Highly Sensitive and Selective Sensing of TNT in Aqueous Medium. *Macromolecules*, **44**, 4759-4766. <https://doi.org/10.1021/ma200953s>
- [30] Debnath, P., Chakraborty, S., Deb, S., Nath, J., Bhattacharjee, D. and Hussain, S.A. (2015) Reversible Transition between Excimer and J-Aggregate of Indocarbocyanine Dye in Langmuir-Blodgett (LB) Films. *The Journal of Physical Chemistry C*, **119**, 9429-9441. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02111>
- [31] Nan, X., Huyan, Y., Li, H., Sun, S. and Xu, Y. (2021) Reaction-Based Fluorescent Probes for Hg²⁺, Cu²⁺ and Fe³⁺/Fe²⁺.

- Coordination Chemistry Reviews*, **426**, Article ID: 213580. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213580>
- [32] Yue, Y., Zhao, P., Liu, A. and Song, X. (2025) A Sustainable, Eco-Friendly Anionic S-F Heterometallic Framework and Its Composite Thin Films for Rapid Detection of Paraquat and Diquat Residues in Pear and Tomato. *Microchemical Journal*, **215**, Article ID: 114506. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2025.114506>
- [33] Hassanzadeh Baraz, Z., Arsalani, N. and Naghash-Hamed, S. (2024) Fluorescent Biopolymer Hydrogels Crosslinked with Carbon Quantum Dots for Selective Detection of Heavy Iron (III) Ions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **139**, 281-294. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.05.004>
- [34] Vyas, T. and Joshi, A. (2024) Chemical Sensor Thin Film-Based Carbon Quantum Dots (CQDs) for the Detection of Heavy Metal Count in Various Water Matrices. *The Analyst*, **149**, 1297-1309. <https://doi.org/10.1039/d3an01571h>
- [35] Marimuthu, M., Xu, K., Song, W., Chen, Q. and Wen, H. (2025) Safeguarding Food Safety: Nanomaterials-Based Fluorescent Sensors for Pesticide Tracing. *Food Chemistry*, **463**, Article ID: 141288. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.141288>
- [36] Sun, J., Fang, W., Liza, A.A., Gao, R., Song, J., Guo, J., *et al.* (2024) Photoluminescent Nanocellulosic Film for Selective Hg²⁺ Ion Detection. *Polymers*, **16**, Article 1583. <https://doi.org/10.3390/polym16111583>
- [37] He, J., Yun, L. and Cheng, X. (2023) Organic-Soluble Chitosan-g-PHMA (PEMA/PBMA)-Bodipy Fluorescent Probes and Film by RAFT Method for Selective Detection of Hg²⁺/Hg⁺ Ions. *International Journal of Biological Macromolecules*, **237**, Article ID: 124255. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124255>
- [38] Wang, Y., Jin, Y., Chen, Y., Cui, Q., Zhang, A. and Yan, J. (2024) CsBr Film as a Stable Flexible Fluorescent Probe for Selective Detection of Pb²⁺. *Journal of Luminescence*, **265**, Article ID: 120248. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.120248>
- [39] Olorunyomi, J.F., White, J.F., Gengenbach, T.R., Caruso, R.A. and Doherty, C.M. (2022) Fabrication of a Reusable Carbon Dot/Gold Nanoparticle/Metal-Organic Framework Film for Fluorescence Detection of Lead Ions in Water. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **14**, 35755-35768. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c09122>
- [40] Zheng, Y., Orbulescu, J., Ji, X., Andreopoulos, F.M., Pham, S.M. and Leblanc, R.M. (2003) Development of Fluorescent Film Sensors for the Detection of Divalent Copper. *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 2680-2686. <https://doi.org/10.1021/ja0293610>
- [41] Wang, H., Pei, Y., Qian, X. and An, X. (2020) Eu-Metal Organic Framework@TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibrils Photoluminescence Film for Detecting Copper Ions. *Carbohydrate Polymers*, **236**, Article ID: 116030. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116030>
- [42] Lu, H., Wang, Y., Ma, J., Hou, H., He, M., Chen, Q., *et al.* (2026) A Cationic Lanthanide-Based Fluorescent Sensor for Highly Selective and On-Site Detection of Chromium Oxyanions. *Dyes and Pigments*, **246**, Article ID: 113414. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2025.113414>
- [43] Li, Y., Xiong, Z., Zhang, S., Zhang, L., Sheng, L., Ding, X., *et al.* (2024) Development of Fluorescent Sensing Platform with Degradable Hydrogel for Rapid and Ultratrace Detection of Cr(VI) in Vegetables. *Microchemical Journal*, **201**, Article ID: 110604. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2024.110604>
- [44] Lin, N., Tao, R., Chen, Z., Pan, Q., Zhu, Z., Gao, B., *et al.* (2022) Design and Fabrication of a New Fluorescent Film Sensor Towards Uranyl Ion via Self-Assembled Monolayer. *Journal of Luminescence*, **242**, Article ID: 118562. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118562>