

用于光气检测的荧光探针的研究进展

孟 瓚, 王 晔, 张悦然, 李咨诺, 高 云, 高 妍*

辽宁科技大学化学工程学院, 辽宁 鞍山

收稿日期: 2026年7月1日; 录用日期: 2026年7月30日; 发布日期: 2026年8月7日

摘 要

光气(COCl_2)作为一种高毒性、高反应活性的窒息性化学战剂及重要化工中间体, 广泛应用于聚碳酸酯、农药和医药合成等领域。然而, 其极低的致死浓度和隐蔽性强、潜伏期短等特点, 使其在生产、储存与运输过程中会造成严峻的急性中毒风险, 因此开发快速、灵敏且可视化的光气检测方法已成为保障工业安全与公共健康的重大现实需求。在此背景下, 小分子有机荧光探针因其低检测限、快速响应动力学和优异的选择特异性, 正迅速成为光气传感领域的前沿策略。本文系统梳理了基于不同识别机制的小分子荧光探针的研究进展, 重点评述其响应机理、光物理性能及结构-性能构效关系, 旨在为面向复杂环境与生物体系的高性能光气荧光探针的设计提供系统性理论支撑。

关键词

光气, 荧光探针, 识别机制, 可视化检测

Research Progress on Fluorescent Probes for Phosgene Detection

Zan Meng, Ye Wang, Yueran Zhang, Zinuo Li, Yun Gao, Yan Gao*

College of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan Liaoning

Received: July 1, 2026; accepted: July 30, 2026; published: August 7, 2026

Abstract

Phosgene (COCl_2) is a highly toxic and chemically reactive choking chemical warfare agent, as well as an essential chemical intermediate widely applied in the synthesis of polycarbonates, pesticides and pharmaceuticals. Nevertheless, characterized by an extremely low lethal concentration, strong concealment and a short incubation period, phosgene poses a severe risk of acute poisoning during its production, storage and transportation. Therefore, the development of rapid and sensitive

*通讯作者。

文章引用: 孟瓚, 王晔, 张悦然, 李咨诺, 高云, 高妍. 用于光气检测的荧光探针的研究进展[J]. 物理化学进展, 2026, 15(3): 202-214. DOI: 10.12677/japc.2026.153020

phosgene detection methods has become an urgent practical demand for industrial safety and public health protection. Against this background, small-molecule organic fluorescent probes have rapidly emerged as a cutting-edge strategy in the field of phosgene sensing due to their inherent advantages such as low detection limit, fast response kinetics and excellent selectivity. This paper systematically reviews the research progress of small-molecule fluorescent probes based on different recognition mechanisms, with a focus on their response mechanisms, photophysical properties and structure-performance relationships. It aims to provide systematic theoretical support for the rational design of high-performance phosgene fluorescent probes suitable for complex environmental and biological systems.

Keywords

Phosgene, Fluorescent Probe, Recognition Mechanism, Visual Detection

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. 引言

光气(COCl_2)作为一种高毒性、高反应活性的窒息性化学物质及重要化工中间体[1]-[3], 广泛应用于聚碳酸酯、农药和医药合成等领域[4]-[6]。由于光气的高毒性和广泛的适用性, 它在生产、储存和运输过程中由于意外导致的光气泄漏会导致严重伤亡[7]。因此, 寻找合适的用于实时监测光气的检测方法对于保障公共安全具有重大意义[8]。

传统的光气检测方法包括拉曼光谱法[9]、电化学法[10]、气相色谱-质谱法[11]和液相色谱法[12]。虽然这些方法能够提供准确的检测结果, 但往往受样品制备费时费力、仪器操作复杂、主要专业操作人员的制约, 极大地限制了它们在光气检测方面的实际应用。近年来, 荧光探针检测技术以其灵敏度高、操作简单、选择性好、可实时检测复杂体系中的目标分析物等优点, 引起了研究人员的极大兴趣, 并在光气检测领域得到了广泛的应用[13]-[17]。本文系统梳理了基于不同识别机制的小分子荧光探针的研究进展, 重点评述其响应机理、光物理性能及结构-性能构效关系, 并对各类探针的共性优势与局限性进行了批判性对比分析, 旨在为面向复杂环境与生物体系的高性能光气荧光探针的设计提供系统性理论支撑。

2. 光气荧光探针分子的识别机制

2.1. 光诱导电子转移(PET)

光诱导电子转移(PET)是一种典型的荧光调控机制, 在 PET 型荧光探针中, 识别基团通常作为电子供体或受体嵌入探针结构; 当其与目标分析物特异性结合后, 分子内电子云分布或能级排布发生改变, 致使 PET 过程被有效开启或抑制, 荧光得以淬灭或恢复。依据电子转移方向与识别基团功能定位的差异, PET 型探针主要分为两类: 供体-荧光团型(a-PET)与受体-荧光团型(d-PET) [18]。

如图 1(A)所示, a-PET 机制可描述为: 在探针识别单元与待测物结合之前, 识别基团(电子给体)的 HOMO 能级处于荧光团(电子受体)的 HOMO 与 LUMO 能级之间。在光激发条件下, 电子从受体的 HOMO 跃迁至 LUMO, 同时给体 HOMO 上的电子会转移至受体的 HOMO 轨道。这使得受体 LUMO 上的电子无法正常回迁至基态轨道, 最终造成荧光淬灭。

如图 1(B)所示, d-PET 机理是指电子受体的 LUMO 能级位于电子供体的 HOMO 能级和 LUMO 能级

中间的位置, 在光的激发下, 电子从电子供体的 HOMO 能级向 LUMO 能级上转移, 再跃迁至电子受体的 LUMO 能级, 该电子无法返回至其 HOMO 能级上子受体被氧化进而荧光淬灭[19]。

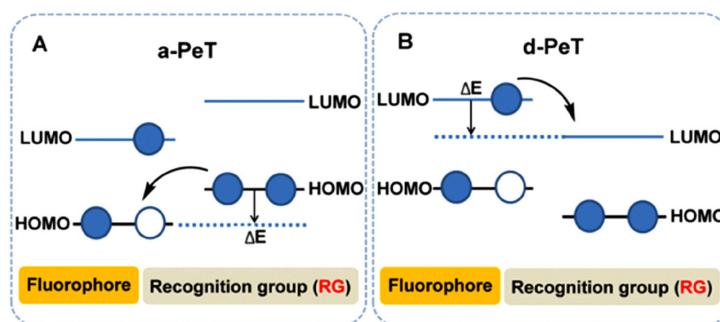


Figure 1. Frontier orbital energy diagram of the PET mechanism: (A) a-PET process and (B) d-PET process

图 1. PET 机理的前沿轨道能量图: (A) a-PET 和(B) d-PET 过程

2.2. 分子内电荷转移(ICT)

分子内电荷转移(Intramolecular Charge Transfer, ICT)是一种典型的光物理过程, 其探针结构通常由共轭桥联的电子供体(D)与电子受体(A)单元构成, 形成具有显著偶极矩的“推-拉”(D- π -A)型分子体系。当电子受体或电子供体作为作用位点和分析物响应后, 分子中“推-拉”体系的变化会导致紫外吸收、荧光光谱的变化。当电子供体单元的给电子能力减弱时, 分子共轭体系的 π 电子离域程度降低, “推-拉”作用减弱, 导致荧光发射波长发生蓝移; 反之, 当电子受体单元的吸电子能力增强时, 分子内电荷转移程度提高, 共轭体系极化度增大, “推-拉”作用强化, 荧光发射波长呈现红移(图 2) [20]。

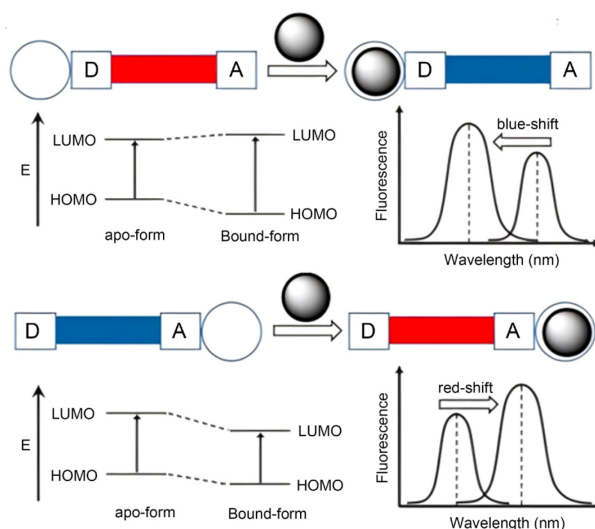


Figure 2. Mechanism of ICT probe

图 2. ICT 探针作用机理

2.3. 荧光共振能量转移(FRET)

荧光共振能量转移(FRET)是一种基于偶极-偶极相互作用的非辐射能量转移过程, 通常发生在空间上接近的激发态供体荧光团(Donor)与受体荧光团(Acceptor)之间[21]。当供体吸收特定波长的光并跃迁至

激发态后, 其能量可通过长程偶极-偶极相互作用非辐射地传递给受体, 使受体进入激发态并发生荧光发射, 同时供体的荧光发射被淬灭(图 3) [22]。FRET 体系的能量传递效率主要受以下几方面因素调控: 1) 供体与受体的光谱重叠程度: 二者光谱重叠面积越大, 对应的能量转移效率越高; 2) 供体和受体之间的空间距离: FRET 的有效作用距离一般为 1~10 nm, 间距略微增加便会导致 FRET 效率显著降低; 3) 供受体的偶极取向: 供体与受体偶极矩的相对取向会直接影响能量传递效率, 当二者偶极矩相互平行时, 能量转移效率最高。

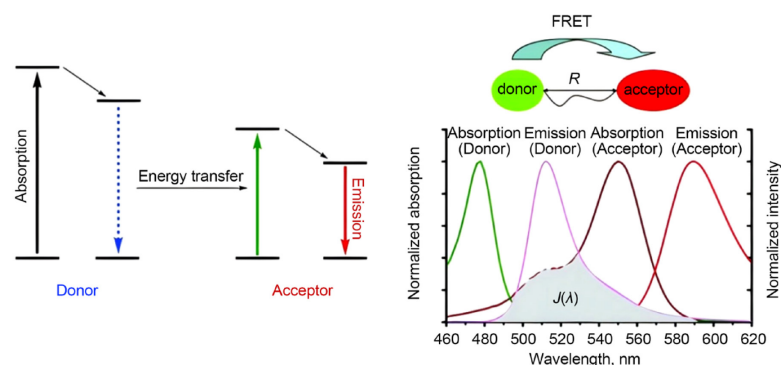


Figure 3. Mechanism diagram of FRET fluorescent molecular probe

图 3. FRET 荧光分子探针的机理图

3. 光气荧光探针研究进展与现状

光气(COCl_2)是一种高反应活性且用途广泛的工业化学品, 但其具有极高毒性, 一旦发生泄漏或被恶意滥用, 将对公众健康、生态环境及基础设施安全构成严重威胁。因此, 发展兼具高灵敏度、快速响应与现场适用性的光气检测技术, 对于提升工业过程安全管控能力与公共安全应急响应水平具有重要现实意义。

目前, 研究人员开发了多种功能纳米材料和聚合物体系用于光气的荧光检测, 包括金属-有机框架(MOFs)、共轭聚合物和量子点。基于 MOF 的传感器具有高比表面积和可调控的孔道结构, 能够实现高效的气体吸附并富集传感活性位点。然而, 其刚性的晶体结构通常导致在溶液中分散性差、质量传递动力学缓慢, 并且在潮湿条件下容易发生结构坍塌, 严重限制了其在现场实际应用中的可行性。共轭聚合物荧光传感器由于分子导线效应而表现出增强的荧光信号响应, 但其本身溶解性差、后修饰困难以及批次间结构不一致, 极大地限制了其重复性和模块化分子设计。同样, 基于无机量子点的传感器存在细胞毒性高、光稳定性差以及表面修饰过程复杂等问题, 阻碍了其在环境和生物领域的进一步应用。与上述材料相比, 有机小分子荧光探针在光气检测中展现出独特且不可替代的优势, 包括明确的分子结构、高合成重现性、易于结构修饰以及清晰的光物理响应机制。小分子探针能够在分子水平上精确整合特定识别单元和可调谐的荧光团, 从而合理调控 ICT、PET、AIE 等光物理行为, 实现对光气的高选择性和超灵敏检测。此外, 其优异的溶解性、低成本、易于器件集成以及在细胞内生物成像方面的巨大潜力, 使其成为光气监测中最主流且最具前景的传感平台。尽管现有小分子光气探针已取得显著进展, 但许多仍存在抗干扰能力不足、信号输出模式单一或环境适应性差等问题。因此, 开发新型高性能有机小分子荧光探针, 用于高特异性、快速且可视化的光气检测, 具有重要的必要性和实际意义。

3.1. 基于胺基、酚基为识别基团的光气荧光探针

Liu 等[23]以乙二胺为识别单元、蒽羧基亚胺为荧光发色团, 构建了一种用于光气检测的比率型荧光

探针 **1** (图 4)。光气与探针 **1** 中乙二胺基团发生分子内环化反应, 将具有强给电子能力的伯氨基定量转化为弱给电子能力的酰胺基, 从而显著削弱分子内电荷转移(ICT)效应。该过程引发吸收与发射光谱的同步蓝移。探针 **1** 对光气表现出高选择性与快速动力学响应($t < 20$ s), 荧光检测限低至 0.09 nM。基于相同识别策略, 利用氨基与光气的特异性环化反应调控 ICT 过程, Zhang 等进一步设计了萘酰亚胺衍生物探针 **2**, 拓展了该类氨基环化型比率荧光探针的结构多样性与适用范围[24]。

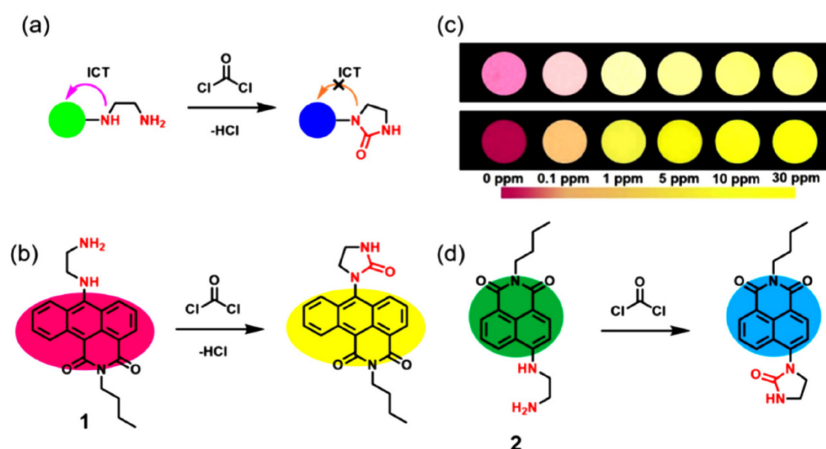


Figure 4. Fluorescent probe 1 and 2 for phosgene

图 4. 光气荧光探针 1 和 2

2023 年, Zhang 课题组[25]以 1,8-萘酰亚胺为荧光发色团, 引入 1,4,7-三氮杂庚烷作为特异性识别单元, 设计并合成了一种基于光诱导电子转移(PET)机制的新型光气荧光分子探针 **NP** (图 5)。该探针在二氯甲烷溶液中于 420 nm 激发下呈现微弱荧光(荧光量子产率 $\Phi = 0.03$), 加入光气后, 识别单元发生选择性氨基甲酰化反应, PET 效应被有效抑制, 导致 501 nm 处荧光强度显著增强(Φ 提升至 0.51)。将其负载于滤纸构建的便携式传感试纸, 在气态光气暴露下可实现肉眼可辨的荧光“关-开”可视化响应, 展现出突出的现场实用价值。

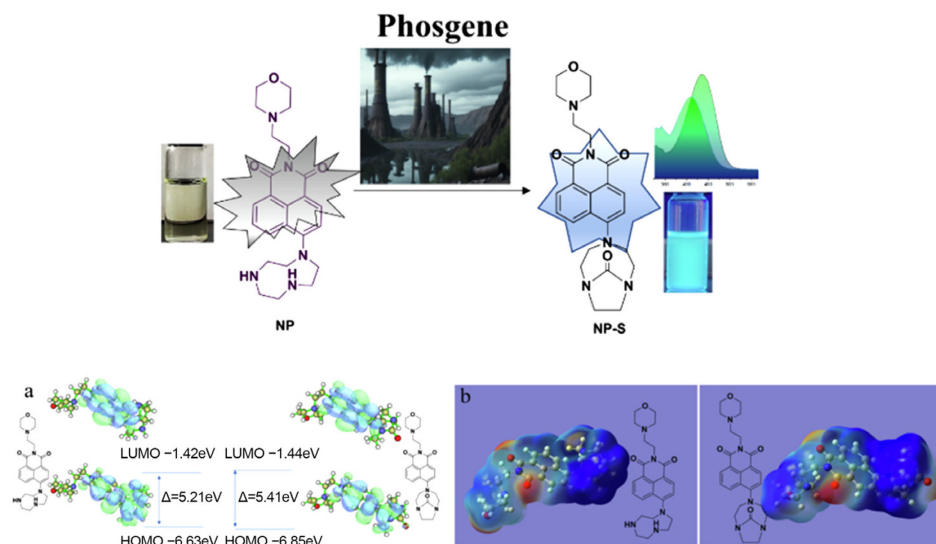


Figure 5. Fluorescent probe NP for phosgene

图 5. 光气荧光探针 NP

2025 年, AbhijnaKrishna 课题组[26]设计合成了基于三苯胺的两种分子内电荷转移(ICT)机理的光气荧光分子探针 **TPAOD** 和 **SAHY**(图 6)。探针 **TPAOD** 在乙腈溶液中表现出荧光关闭响应, 而探针 **SAHY** 在 DMSO 溶液中表现出荧光开启响应。**TPAOD** 和 **SAHY** 识别光气的检测限分别为 19.44 nM 和 34.89 nM。并创新性地将探针 **SAHY** 与卷积神经网络相结合, 开发了基于智能手机的便携式检测技术, 可实现对光气的现场实时检测。同时, **SAHY** 探针还成功应用于 HeLa 细胞内光气的荧光成像, 具有较高的实用价值和前景。

这些探针可实现双信号读出模式, 包括比率型光谱位移和开/关式荧光增强, 当集成到滤纸试纸条中时, 可实现肉眼可视化识别。大多数候选探针响应速度快, 在 20 秒内即可完成反应, 检测限达到纳摩尔级, 满足痕量光气早期预警的需求。此外, 蒽、萘酰亚胺和三苯胺类荧光团结构易于修饰, 所制备的探针既可用于工业气体/液体中光气的监测, 也可应用于细胞内生物成像。具有环境检测与生物成像双重应用潜力。

然而, 这类探针也存在一定局限性。首先, 其最佳传感性能仅在纯有机溶剂中保持, 而较差的水溶性限制了其在水相体系中的直接应用。其次, 负载荧光分子的固态试纸易受光漂白和水分干扰, 导致储存寿命较短。此外, 多步合成工艺也大大提高了制备成本。

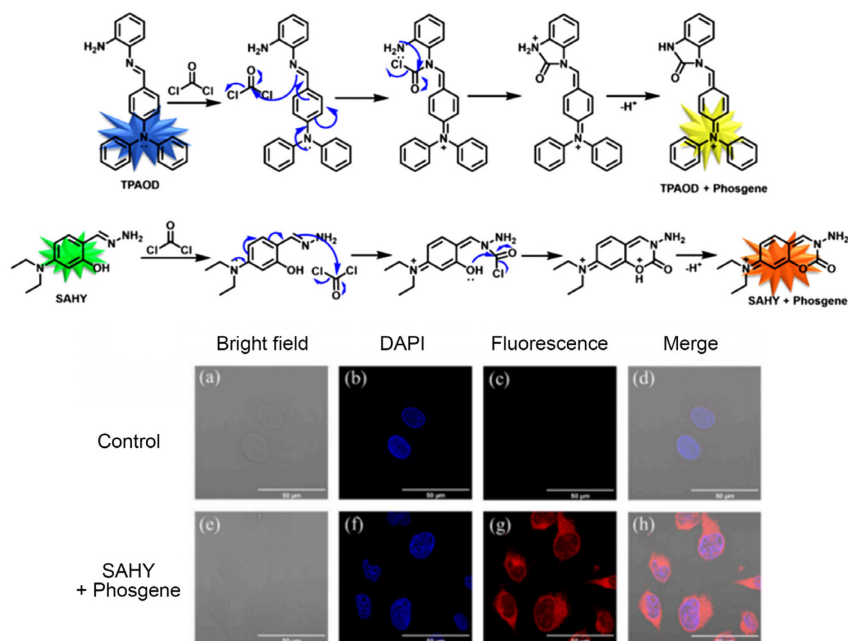


Figure 6. Fluorescent probe **TPAOD** and **SAHY** for phosgene

图 6. 光气荧光探针 **TPAOD** 和 **SAHY**

3.2. 基于醛肟或酮肟为识别基团的光气荧光探针

Zhu 等[27]基于 5-氯水杨醛与肟结构单元, 设计并合成了一种新型荧光探针 **47**(图 7)。该探针依赖于肟基团与光气发生的特异性 O-酰化反应, 导致分子内氢键被破坏, 刚性平面结构得以释放, 从而使荧光发射显著增强。值得注意的是, 探针试纸在氮气流吹扫后可实现至少 5 次循环使用, 展现出良好的可逆性与稳定性, 适用于光气蒸气的现场重复监测。该探针对于光气具有高灵敏度(检测限为 4 nM)、优异的选择性, 但响应动力学较慢(30 min)。需要强调的是, 其作用机制确为光气诱导的 O-酰化反应, 而非文献中常见的肟脱水成腈路径。相关的作用机制与结构之间的关系还需进一步的研究。

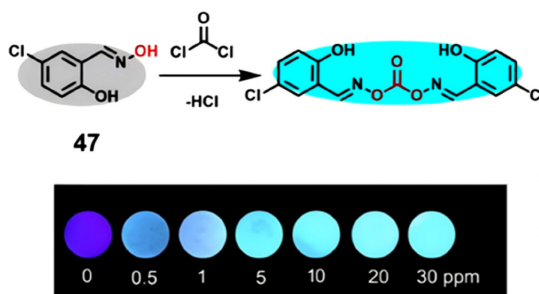


Figure 7. Fluorescent probe 47 for phosgene
图 7. 光气荧光探针 47

Kim 课题组[28]基于吡咯硼(BODIPY)荧光骨架,引入肟基团作为特异性识别单元,设计合成了一种光气荧光探针 40 (图 8)。该探针在未结合光气时,因肟基团介导的高效非辐射弛豫通道而呈现完全荧光猝灭态。光气的存在触发肟脱水反应,原位生成强吸电子性腈基,不仅扩展了 BODIPY 核心的 π 共轭体系,更显著增强分子内电荷转移(ICT)效应,从而实现强烈的荧光“开启”响应。探针对光气表现出快速响应动力学(10 s)、优异的选择性以及超低气相检测限(0.09 ppb)。将探针 40 均匀负载于硅胶薄层色谱(TLC)板后可同步呈现肉眼可辨的比色变化与高对比度荧光响应,验证了其在便携式现场检测中的实用性。

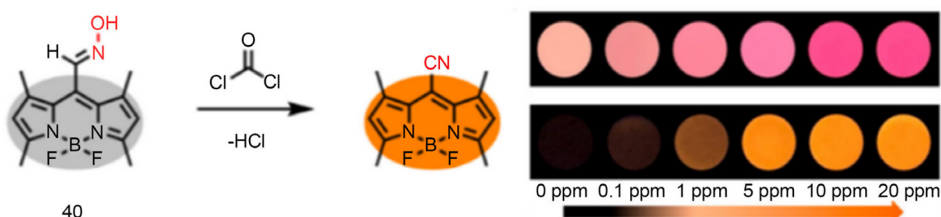


Figure 8. Fluorescent probe 40 for phosgene
图 8. 光气荧光探针 40

含有肟或酮肟识别单元的探针依赖于肟基团与光气之间特有的 O-酰化或脱水反应,相较于基于胺类的探针,提供了独特的传感途径。水杨醛肟衍生物的一个显著优点是其良好的可逆性,从而大幅降低了长期现场监测的成本。肟基团可方便地与多种荧光染料(如水杨醛和 BODIPY)结合,在固定于滤纸或薄层色谱板上时,可产生双信号响应,即比色和荧光响应信号,实现裸眼可视化检测。这类探针对常见干扰物表现出优异的选择性,并具有超高灵敏度。此外,脱水型 BODIPY 探针可实现超快速响应,满足快速应急预警的需求。

肟基团存在两种竞争性的反应路径(可逆的 O-酰化和不可逆的脱水生成腈),其反应过程高度依赖于荧光团骨架结构及取代基效应。目前结构与反应机制之间的关系尚不明确,阻碍了兼具快速响应性和可重复使用性的探针的合理设计。通过 O-酰化反应的水杨醛肟探针动力学极慢(需 30 分钟),难以满足实时应急检测需求。此外,高湿度会破坏肟基团的分子内氢键,并与光气争夺结合位点,严重削弱其在潮湿工业废气中的传感性能。脱水触发的 BODIPY 探针发生不可逆的共价转化,无法重复使用。而大多数肟类探针仅在水相有机介质中保持最佳性能,限制了其在含水复杂体系中的应用。

3.3. 基于苯并咪唑为识别基团的光气荧光探针

2018 年, Feng 课题组[29]以亚胺香豆素为荧光发色团,引入含双活性 N-H 基团的苯并咪唑基作为特异性识别单元,设计并合成了一种比率型荧光分子探针(图 9)。该探针在乙腈溶液中呈现强蓝绿色荧光,

加入光气后, 双 N-H 位点发生协同环化反应, 原位生成刚性五元环状氨基甲酸酯产物, 导致 ICT 效应显著增强, 荧光发射峰红移至 550 nm, 比率荧光信号(F_{550}/F_{482})提升达 268 倍。该探针的环境耐受性良好、响应动力学快速(2 min)、荧光检测限低至 27 nM。进一步地, 将探针负载于滤纸构建便携式传感试纸, 在 0.1 mg/L 光气蒸气暴露下, 可实现肉眼可辨的比色响应与比率荧光响应, 兼具双模可视化与定量分析能力, 实用价值突出。

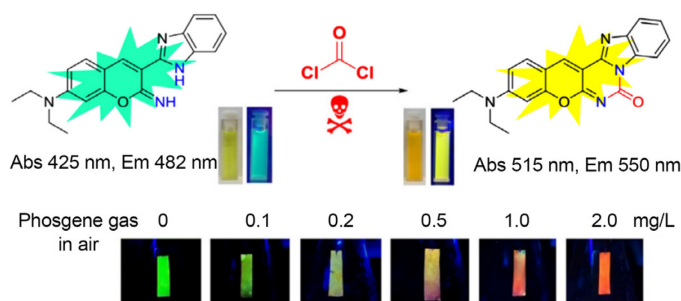


Figure 9. Fluorescent probe for phosgene
图 9. 光气荧光探针

Wang 等[30]设计并报道了一种适用于溶液与气相双介质的比色 - 比率型荧光探针 **DPA-CI** (图 10), 用于高选择性检测光气。该探针在溶液中主要通过分子内电荷转移(ICT)机制响应光气, 在气相中则协同激活聚集诱导发光(AIE)与扭曲分子内电荷转移(TICT)效应, 从而在两相中分别呈现可区分的比色与比率荧光信号变化。此差异化响应行为源于其固有的 D- π -A 型推拉电子结构, 并受相态依赖的分子构象与聚集状态调控。此外, DPA-CI 展现出优异的识别性能, 气相响应时间短于 2 min, 气相荧光检测限可低至 0.11 ppm。

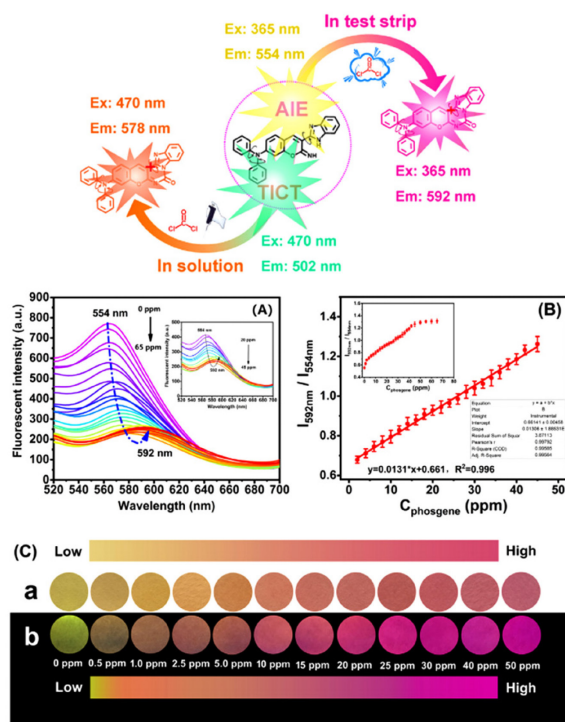


Figure 10. Fluorescent probe DPA-CI for phosgene
图 10. 光气荧光探针 DPA-CI

此类探针可同时用于液态和气态光气检测，在两相中产生可区分的颜色变化和比率荧光信号。这些探针对于气体样品响应迅速，可在 2 分钟内完成反应，溶液中检出限低至纳摩尔级。香豆素、二苯胺和苯并咪唑单元的模块化组合为构建多机制双相传感器提供了通用策略。

以 TICT 主导的气相响应易受环境极性和温度波动影响，导致基线漂移和定量误差增大。同时，相关研究主要集中在环境监测方面，缺乏对细胞内生物成像性能及生物相容性的系统评估。

3.4. 基于苯并噻吩为识别基团的光气荧光探针

PyB 是一种基于双重光物理调控机制(光诱导电子转移(PET)衰减与分子内电荷转移(ICT)反转)的比色-荧光双模光气传感器，由 Gangopadhyay [31]课题组于 2019 年设计并报道(图 11)。该探针以苯并噻唑氮原子为反应中心，通过与光气发生特异性季铵化反应，原位构建刚性三元环结构。该结构重构不仅彻底阻断 PET 通道，同时逆转原有供体-受体极性分布，引发 ICT 方向反转，从而同步驱动吸收红移与荧光发射蓝移。在气相检测中，可肉眼清晰识别光气，荧光发射由蓝光转变为绿光。将 PyB 涂覆于硅胶薄层色谱(TLC)棒构建固相传感平台，在 5 ppm 光气蒸气暴露下即可实现稳定的双模响应，展现出作为现场快速筛查工具的良好应用前景。

基于季铵化的识别位点区别于胺类、脒类及双 N-H 苯并咪唑单元，赋予其对多种干扰分析物优异的选择性，而双光物理调控策略为构建高对比度比率型传感器提供了新的设计思路。

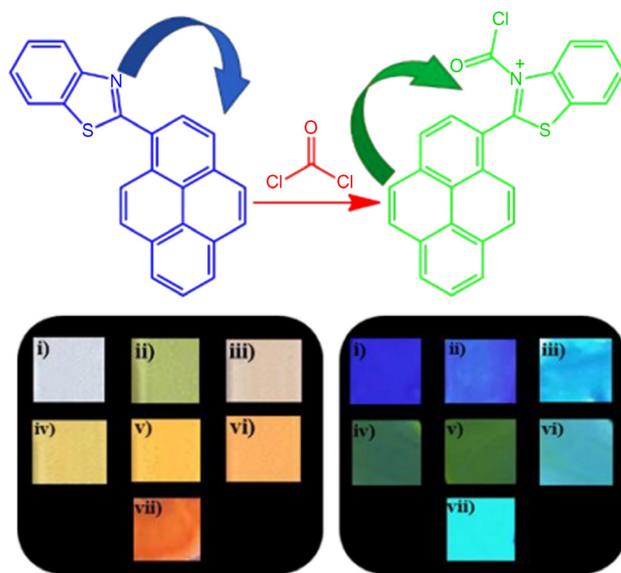


Figure 11. Fluorescent probe PyB for phosgene

图 11. 光气荧光探针 PyB

3.5. 基于酰胺或酰肼为识别基团的光气荧光探针

酰胺基团可与光气发生特异性脱水反应生成脒基，该转化被确立为一类有效的光气识别位点。基于此设计原理，Du 课题组[32]以硅-罗丹明为近红外荧光骨架，引入酰胺基团作为特异性识别单元，构建了荧光探针 48(图 12)。该探针在未结合光气时呈现极弱荧光，光气诱导脱水后，原位生成刚性且强吸电子的脒基，不仅有效抑制分子内转动与振动耗散，同时增强 ICT 效应，从而实现强烈的近红外荧光“开启”响应。探针的气相响应时间为 4 min，荧光检测限低至 8.9 nM。进一步地，将探针负载于滤纸制备成便携式传感试纸，可实现肉眼可辨的比色变化及同步增强的近红外荧光，验证了其现场适用性。

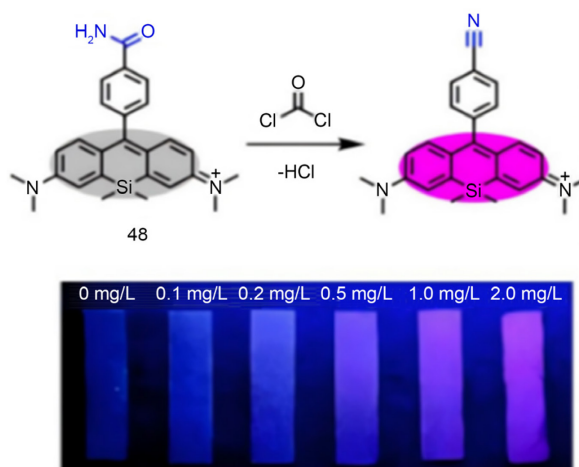


Figure 12. Fluorescent probe **48** for phosgene
图 12. 光气荧光探针 **48**

Song 课题组[33]基于吡咯硼 BODIPY 的荧光骨架,引入胍基作为特异性识别单元,设计并合成了一种光气荧光探针 **51** (图 13)。该探针中胍基氮原子的孤对电子通过光诱导电子转移(PET)过程高效猝灭 BODIPY 荧光。当光气触发胍基发生环化反应,原位生成刚性恶二唑酮结构,可使氮孤对电子参与成键从而彻底阻断 PET 通道,从而引发强烈的荧光“开启”响应。探针 **51** 对光气表现出超低荧光检测限(0.15 nM)及快速气相响应动力学(1.5 s)。进一步地,将探针制成试纸,在光气蒸气暴露下可实现肉眼可辨的比色响应与同步增强的荧光信号,适用于现场的可视化检测。基于相同胍基识别策略,Yang 等[34]发展了罗丹明类探针 **52**,其通过光气诱导的螺环内酯开环-异构化级联反应实现荧光信号放大,拓展了胍基在光气传感中的结构适配性。

两种典型的识别策略,即酰胺脱水生成脒和胍基环化反应,为可兼容多种荧光团(包括硅罗丹明、BODIPY 和传统罗丹明)的光气传感器提供了模块化构建途径。特定的脱水/环化反应赋予其对常见干扰物优异的选择性,其光物理信号机制(ICT 增强或 PET 消除)清晰明确,有利于分子结构的合理衍生设计。酰胺和胍基功能化光气探针的局限性表现为其最佳传感性能仅在水有机溶剂中保持。目前仅有硅罗丹明酰胺探针可在近红外区域工作,而近红外区的胍基衍生物种类匮乏。此外,相关研究主要集中于环境中的液态或气态检测,缺乏对细胞内生物成像性能的系统评估。

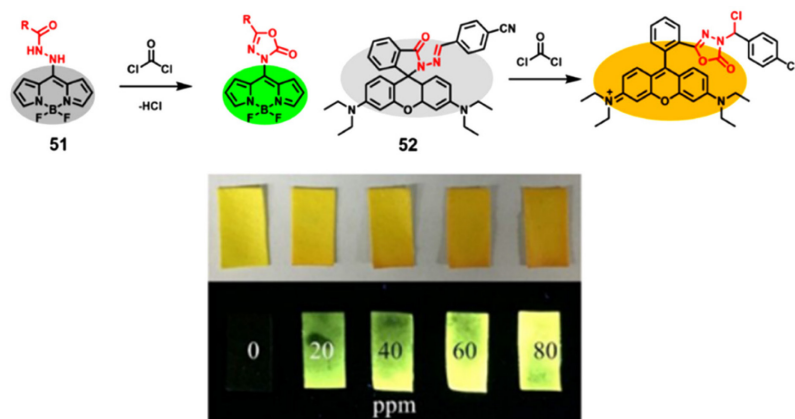


Figure 13. Fluorescent probe **51** and **52** for phosgene
图 13. 光气荧光探针 **51** 和 **52**

3.6. 其他光气荧光探针

2022 年, Sivan Velmathi 课题组[35]以花菁(Cyanine)骨架作为发色团, 设计合成了一个比色和比率双通道的荧光开启型光气探针 **CynCO** (图 14)。加入光气后, 该探针展现出显著的近红外(NIR)荧光开启响应, 同时溶液颜色从红色变为绿色, 实现了比色与荧光的双重信号输出。探针识别光气的检测限低至 0.08 ppb, 且可通过探针试纸实现环境中气态光气的可视化检测, 还能应用于土壤中光气残留分析及活细胞内光气的近红外荧光成像, 具有极高的实用价值。

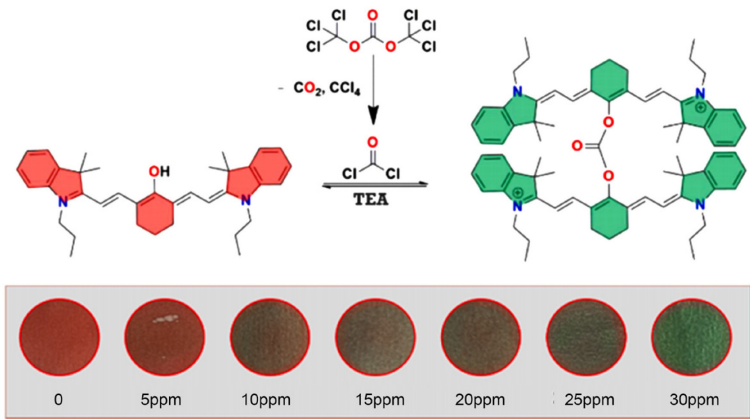


Figure 14. Fluorescent probe CynCO for phosgene
图 14. 光气荧光探针 CynCO

4. 各类光气荧光探针工作性能对比

为方便读者直观比较不同识别机制下各类荧光探针的关键性能参数, 现将上述各类探针的核心指标汇总于表 1。

Table 1. Comparison of the performance of various phosgene-based fluorescent probes
表 1. 各类光气荧光探针工作性能对比

	胺基、酚基	醛肟或酮肟	苯并咪唑	苯丙噻唑	酰胺或酰肼	花菁类
响应时长	快速	慢速	快速	快速	快速	快速
检测限 (溶液/气相)	0.09 nM/-	4 nM/0.09 ppb	27 nM/0.11 ppm	-/5 ppm	0.15 nM/-	0.08 ppb/-
激发/发射 波长	~420/501	~500/550	~480/550	~450/530	~500/560 (NIR 可选)	~600/750 (NIR)
信号模式	比率/开启	开启	比率	比色/荧光	开启	比色/比率开启
应用场景	溶液、试纸、细 胞成像	溶液、试纸、TLC 板	溶液、气相、 试纸	气相、TLC 棒	溶液、试纸	溶液、试纸、 细胞成像、土 壤分析
主要优势	响应快、LOD 低、荧光团选择 丰富	可逆性(O-酰化)、双 信号输出、高灵敏 度、优异的选择性	双相响应、比 率信号、裸眼 可视	双光物理调 控、选择性优 异	超快响应、超 低 LOD、NIR 可选	NIR 发射、组 织穿透深、多 场景适用
主要局限	水溶性差、试纸 稳定性有限、合 成步骤多	反应路径不可控、 动力学慢(O-酰化)、 湿度敏感	TICT 环境敏 感、生物成像 研究不足	LOD 较高、水 相/生物应用未 验证	水溶性差、 NIR 卟吩类探针 匮乏	光稳定性待提 高、合成复杂

5. 结论

本论文系统综述了近年来用于光气检测的小分子有机荧光探针的研究进展。目前已报道的多数探针可在数秒至数分钟内完成对光气的响应,溶液中的检测限可达纳摩尔级,气相中的检测限低至 ppb 级别,足以满足环境监测与安全预警的实际需求。此外,以胺基、酚基、醛肟或酮肟等为识别基团的探针体系不断拓展,为设计具有优异识别性能的探针提供了丰富的选择。另外检测形式也不断向便携化及实用化迈进。将荧光探针负载于试纸或薄膜基质后,可实现对气相光气的可视化检测。进一步结合智能手机成像系统及图像分析算法,光气探针有望拓展至现场快速、实时监测场景,展现出良好的应用潜力。

基金项目

辽宁省自然科学基金面上项目(项目编号: 2024LNYKJ27)、国家级大学生创新创业训练计划项目(项目编号: 202510146040)和辽宁省大学生创新创业训练计划项目(项目编号: 202610146026)资助。

参考文献

- [1] 刘耀宗, 李晓明, 李卫俊, 等. 光气在异氰酸酯工业中的应用及检测方法[J]. 聚氨酯工业, 2025, 40(5): 5-7+12.
- [2] 刘文静. 高效光气及神经毒剂荧光探针的设计合成及其传感性能研究[D]: [博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2025.
- [3] Chen, L., Wu, D. and Yoon, J. (2018) Recent Advances in the Development of Chromophore-Based Chemosensors for Nerve Agents and Phosgene. *ACS Sensors*, **3**, 27-43. <https://doi.org/10.1021/acssensors.7b00816>
- [4] 郑婕, 刘瑞姣, 樊雪鹏. 基于四苯基乙烯-罗丹明的荧光探针分子研究进展[J]. 山西化工, 2026, 46(3): 48-51.
- [5] 苗旭丽. 用于检测光气的有机小分子荧光探针的构建与应用[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2023.
- [6] Rossi, G.E., Winfield, J.M., Mitchell, C.J., van der Borden, W., van der Velde, K., Carr, R.H., *et al.* (2020) Phosgene Formation via Carbon Monoxide and Dichlorine Reaction over an Activated Carbon Catalyst: Reaction Testing Arrangements. *Applied Catalysis A: General*, **594**, Article ID: 117467. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117467>
- [7] Bessac, B.F. and Jordt, S. (2010) Sensory Detection and Responses to Toxic Gases: Mechanisms, Health Effects, and Countermeasures. *Proceedings of the American Thoracic Society*, **7**, 269-277. <https://doi.org/10.1513/pats.201001-004sm>
- [8] 宋雨飞. 光气荧光探针的合成与应用[D]: [硕士学位论文]. 焦作: 河南理工大学, 2023.
- [9] Gao, H., Wu, J., Zhu, Y., Guo, L. and Xie, J. (2016) On-Site Detection of Phosgene Agents by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Coupled with a Chemical Transformation Approach. *Journal of Raman Spectroscopy*, **47**, 233-239. <https://doi.org/10.1002/jrs.4780>
- [10] 李莹莹. 光气荧光探针的构建及检测器件研究[D]: [硕士学位论文]. 郑州: 郑州大学, 2022.
- [11] Beheshtian, J., Peyghan, A.A. and Bagheri, Z. (2012) Detection of Phosgene by Sc-Doped BN Nanotubes: A DFT Study. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **171**, 846-852. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.05.082>
- [12] 高义楷, 张海涛, 王术成, 等. 光气分析方法研究进展[J]. 浙江化工, 2023, 54(12): 50-54.
- [13] Dartar, S., Kaya, B.U., Yayak, Y.Ö., Vural, E. and Emrulloğlu, M. (2024) Tailored BODIPY-Based Fluorogenic Probes for Phosgene Detection: A Comparative Evaluation of Recognition Sites. *Journal of Materials Chemistry B*, **12**, 12282-12290. <https://doi.org/10.1039/d4tb02040e>
- [14] Tan, J., Li, Z., Lu, Z., Chang, R., Sun, Z. and You, J. (2021) Recent Progress in the Development of Chemodosimeters for Fluorescence Visualization of Phosgene. *Dyes and Pigments*, **193**, Article ID: 109540. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109540>
- [15] Xiao, H., Li, P. and Tang, B. (2021) Recent Progresses in Fluorescent Probes for Detection of Polarity. *Coordination Chemistry Reviews*, **427**, Article ID: 213582. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213582>
- [16] Park, S., Kwon, N., Lee, J., Yoon, J. and Shin, I. (2020) Synthetic Ratiometric Fluorescent Probes for Detection of Ions. *Chemical Society Reviews*, **49**, 143-179. <https://doi.org/10.1039/c9cs00243j>
- [17] Wang, C., Chi, W., Qiao, Q., Tan, D., Xu, Z. and Liu, X. (2021) Twisted Intramolecular Charge Transfer (TICT) and Twists beyond TICT: From Mechanisms to Rational Designs of Bright and Sensitive Fluorophores. *Chemical Society*

- Reviews*, **50**, 12656-12678. <https://doi.org/10.1039/d1cs00239b>
- [18] Sun, W., Li, M., Fan, J. and Peng, X. (2019) Activity-Based Sensing and Theranostic Probes Based on Photoinduced Electron Transfer. *Accounts of Chemical Research*, **52**, 2818-2831. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00340>
- [19] Niu, H., Liu, J., O'Connor, H.M., Gunnlaugsson, T., James, T.D. and Zhang, H. (2023) Photoinduced Electron Transfer (PeT) Based Fluorescent Probes for Cellular Imaging and Disease Therapy. *Chemical Society Reviews*, **52**, 2322-2357. <https://doi.org/10.1039/d1cs01097b>
- [20] Tang, W., Dai, Y., Gu, B., Liu, M., Yi, Z., Li, Z., *et al.* (2020) A Near Infrared Fluorescent Probe Based on ICT for Monitoring Mitophagy in Living Cells. *The Analyst*, **145**, 1427-1432. <https://doi.org/10.1039/c9an02053e>
- [21] Yuan, L., Lin, W., Zheng, K. and Zhu, S. (2013) FRET-Based Small-Molecule Fluorescent Probes: Rational Design and Bioimaging Applications. *Accounts of Chemical Research*, **46**, 1462-1473. <https://doi.org/10.1021/ar300273v>
- [22] Wu, L., Huang, C., Emery, B.P., Sedgwick, A.C., Bull, S.D., He, X., *et al.* (2020) Förster Resonance Energy Transfer (FRET)-Based Small-Molecule Sensors and Imaging Agents. *Chemical Society Reviews*, **49**, 5110-5139. <https://doi.org/10.1039/c9cs00318e>
- [23] Liu, P., Liu, N., Liu, C., Jia, Y., Huang, L., Zhou, G., *et al.* (2019) A Colorimetric and Ratiometric Fluorescent Probe with Ultralow Detection Limit and High Selectivity for Phosgene Sensing. *Dyes and Pigments*, **163**, 489-495. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.12.031>
- [24] Xu, Z., Luo, Y., Hong, Y., Liu, Z., Zhang, M., Gu, S., *et al.* (2022) A Naphthimide-Based Ratiometric Fluorescent Probe for Selective and Visual Detection of Phosgene in Solution and the Gas Phase. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **269**, Article ID: 120789. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120789>
- [25] Zhang, Y., Qiu, X., Sun, L., Wang, B., Rong, X., Liu, J., *et al.* (2024) Development of a Fluorescence-Based Sensor Based on 1,8-Naphthalimide for Highly Sensitive Detection of Phosgene. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **304**, Article ID: 123285. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.123285>
- [26] AbhijnaKrishna, R., Valoor, A., Wu, S. and Velmathi, S. (2024) Next-Generation Phosgene Detection: Convolutional Neural Network with Triphenylamine and *n*-Salicylaldehyde Probes for Enhanced Sensitivity and Bioimaging. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **64**, 1405-1415. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c03836>
- [27] Zhu, J., Mu, X., Zhang, S., Yan, L. and Wu, X. (2021) A Reusable Test Paper Based on a Simple Salicylaldehyde Derivate for the Real-Time Detection of Phosgene in Gas Phase. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **251**, Article ID: 119485. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.119485>
- [28] Kim, T., Hwang, B., Bouffard, J. and Kim, Y. (2017) Instantaneous Colorimetric and Fluorogenic Detection of Phosgene with a *meso*-Oxime-Bodipy. *Analytical Chemistry*, **89**, 12837-12842. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b03316>
- [29] Feng, W.Y., Gong, S.Y., Zhou, E.B., *et al.* (2018) Readily Prepared Iminocoumarin for Rapid, Colorimetric and Ratiometric Fluorescent Detection of Phosgene. *Analytica Chimica Acta*, **1029**, 97-103. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.04.048>
- [30] Hu, Q., Gong, T., Mao, Y., Yin, Q., Wang, Y. and Wang, H. (2021) Two-Phase Activated Colorimetric and Ratiometric Fluorescent Sensor for Visual Detection of Phosgene via AIE Coupled TICT Processes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **253**, Article ID: 119589. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.119589>
- [31] Gangopadhyay, A. and Mahapatra, A.K. (2019) A Potent Colorimetric and Fluorogenic Phosgene Probe Based on Dual Photophysical Processes: PET Attenuation and ICT Reversal. *New Journal of Chemistry*, **43**, 14991-14996. <https://doi.org/10.1039/c9nj03696b>
- [32] Du, M., Huo, B., Liu, J., Li, M., Shen, A., Bai, X., *et al.* (2018) A Turn-On Fluorescent Probe Based on Si-Rhodamine for Sensitive and Selective Detection of Phosgene in Solution and in the Gas Phase. *Journal of Materials Chemistry C*, **6**, 10472-10479. <https://doi.org/10.1039/c8tc03242d>
- [33] Wei, X.Z., Fu, Y.L. and Xue, M.J. (2019) Synthesis of Oxadiazolones with Hydrazides: The Mechanism and the Sensing Application as Sensitive, Rapid, and Visual Fluorescent Sensors for Phosgene. *Organic Letters*, **21**, 9497-9501. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b03688>
- [34] Li, Y., Zhang, J., Liang, Z., Yang, R., Qu, L., Li, Z., *et al.* (2023) A Fluorescent Detection Pen for Sensitive, Specific, and Real-Time Detection of Phosgene Based on a Novel Rhodamine Probe. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **376**, Article ID: 132971. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132971>
- [35] Vijay, N., Wu, S.P. and Velmathi, S. (2022) Cyanine Scaffold as Dual-Channel Colorimetric and Near-Infrared Emitting Probe for Sensitive Detection of Phosgene in Environment and Live Cell. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **371**, Article ID: 132567. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132567>