

## 检测有机磷的聚合物负载荧光探针的研究进展

张红兴<sup>1</sup>, 危仁波<sup>1</sup>, 陈传治<sup>2</sup>, 虞新林<sup>1</sup>, 王晓工<sup>1\*</sup>

(1. 清华大学化工系高分子研究所 教育部先进材料重点实验室, 北京 100084;

2. 防化学院三系, 北京 102205)

**摘要:**有机磷农药在农业生产中被广泛使用, 由于其对生物体内乙酰胆碱酶的活性具有抑制作用, 造成组织中神经递质乙酰胆碱的积累, 从而阻断神经信号的传递过程, 严重时将导致机体死亡。因此, 对环境中的有机磷农药进行快速准确的检测具有十分重要的意义。荧光化学传感器对有机磷酸酯类化合物的检测具有灵敏度高、响应速度快和检出限低的优点。本文综述了国内外聚合物负载的有机磷荧光探针最新研究进展, 对其在有机磷检测中的优势进行了讨论和小结, 并对该类研究的趋势和未来前景进行了展望。

**关键词:**聚合物负载; 荧光探针; 有机磷酸酯; 研究进展

### 引言

有机磷农药的产量约占我国目前农药总产量的 50%~60%<sup>[1]</sup>, 对保障农业生产持续发展有着极为重要的地位, 但其对人、畜的毒性较大。这些有机磷酸酯类化合物(OPs)属于难逆性抗胆碱酯酶药, 能够抑制生物体内的乙酰胆碱酶(AChE)的活性, 导致组织中的乙酰胆碱(ACh)这种神经递质的积累和代谢紊乱, 产生迟发性神经毒性, 从而出现一系列的症状和体征, 严重时将导致死亡<sup>[2,3]</sup>。因此, 对环境中的有机磷农药进行定性定量检测具有十分重要的意义<sup>[4~7]</sup>。目前检测有机磷的方法有很多, 如液相色谱法<sup>[8]</sup>、气相色谱法<sup>[9]</sup>、免疫分析法<sup>[10]</sup>、酶抑制法<sup>[11]</sup>、毛细管电泳法<sup>[12]</sup>、薄层色谱法<sup>[13]</sup>、声表面波传感器<sup>[14,15]</sup>、生物传感器法<sup>[16]</sup>等。其中高效液相色谱法、气相色谱法等仪器方法是最为常用, 方法成熟、可靠性强, 但主要缺点是设备要求高, 不利于野外使用和普及; 免疫分析法和酶抑制法等基于生物的方法灵敏度较高, 但是相对比较复杂, 需要合成对应的抗体和选择酶, 费时费力。近年来, 荧光化学传感器因其具有检测灵敏度高、选择性好、方法简便等特点<sup>[17]</sup>, 在有机磷检测领域的应用受到广泛的关注并迅速得到发展和应用。

荧光探针是指对于某个特定的分子或离子在存在各种干扰的物种条件下都具有独特的光谱响应从而可以被用来检测或标记特定目标物的一类物质, 其检测结果通常具有很高的灵敏度和选择性<sup>[18,19]</sup>, 近年来在环境危害检测<sup>[20,21]</sup>、疾病诊断<sup>[22]</sup>、数字信号处理<sup>[23~25]</sup>等多学科领域中已经显示出巨大的应用潜力, 相关的研究日益增多<sup>[26,27]</sup>, 可对 OPs 进行高灵敏度、实时检测的有机磷荧光分子探针也开始受到研究人员的关注<sup>[28~30]</sup>。荧光探针的固定化是荧光化学传感器研究中的核心之一, 其固定方式的选择会直接对传感器的灵敏度、寿命、可逆性、重现性、响应时间等性能产生重要的影响。其固定化方法主要有吸附、物理包埋和共价键合三种方式, 其中物理包埋是最为常用的固定化方法, 即以简单物理混合的形式将探针分子掺杂于聚合物基质中, 然后将聚合物沉积在如光纤或波导器件的表面上制备工作传感器。然而物理包埋会由于探针分子在材料中的不均匀性造成稳定性差、荧光探针浸出等问题, 导致传感器的寿命和重现性降低<sup>[31]</sup>。为了提高荧光敏感材料的稳定性, 将荧光探针与聚合物基体采用共价键合制备的聚

收稿: 2013-03-13; 修回: 2013-04-15;

基金项目: 中国人民解放军总装备部陆装科订部 2008 CD 012;

作者简介: 张红兴(1972—), 男, 博士研究生, 主要从事化学传感器的研究;

\* 通讯联系人, E-mail: wxg-dce@mail. tsinghua. edu. cn.

合物基功能材料已逐渐成为传感器敏感材料研究的主要方向<sup>[32]</sup>。另外,将荧光探针以共价键固定在如二氧化硅<sup>[33]</sup>、量子点<sup>[34]</sup>、Langmuir-Blodgett 膜<sup>[35]</sup>、囊泡<sup>[36]</sup>、脂质体<sup>[37]</sup>等基质表面创建新型荧光敏感材料也成为人们关注的研究课题<sup>[38,39]</sup>。

本文综述了近年来以吸附、物理包埋或共价键合方式固定于聚合物基质上的荧光增强型和荧光猝灭型有机磷荧光探针的研究进展,并展望这一领域的发展趋势。有机磷荧光化学传感器的应用研究及相关工作的开展,必将为发展具备实用性的有机磷检测器材、提高应对化学威胁和突发性化学事故的能力提供有力的技术支撑。

## 1 荧光增强型有机磷探针

### 1.1 分子内电荷转移 (ICT) 型荧光探针

Pilato 课题组<sup>[40]</sup>最早报道了用于有机磷酸酯检测的反应型荧光探针,他们设计了一种无荧光的带有伯醇基的 1,2-硫代双烯型铂配合物,如图 1 所示,当其与含有活化剂(三唑)的亲电子性有机磷酸酯/二氯甲烷溶液反应时,醇转变成磷酸酯,该中间体随即进行快速的分子内环化反应,磷酸盐阴离子离去后形成能够发出荧光的环化产物,研究发现总反应速率取决于有机磷酸酯对配合物分子的亲核进攻。他们将该配合物采用物理包埋方式固定在纤维素乙酸酯/柠檬酸三乙酯膜上对  $N_2$  中的  $PO(OEt)_2X$  ( $X$  为 Cl、F 和 CN) 进行检测,最快的响应时间是 15s。但该类探针分子的主要缺点是容易被  $O_2$  猝灭,从而限制了其在环境中的使用。

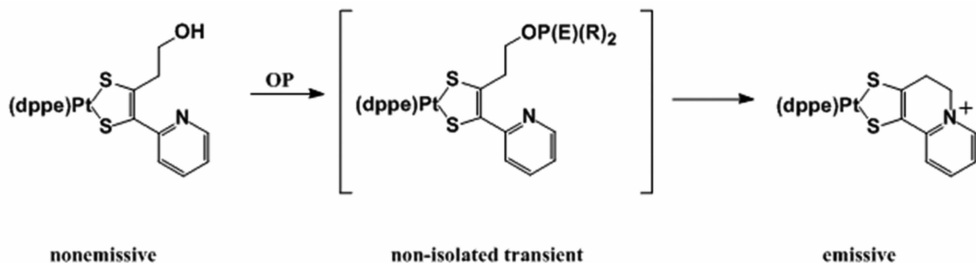


图 1 荧光探针分子结构和检测机理示意图

Figure 1 Schematic representation of the molecular structure of probe and the mechanism of detection

Swager 课题组<sup>[41]</sup>采用了类似的方法研制出能够在环境中使用的有机磷探针,设计了在与有机磷酸酯化合物反应后能够使吸收带产生红移并具有荧光响应的新型指示剂,其母体分别为噻吩基取代的吡啶、苯取代的吡啶和萘取代的吡啶。他们主要利用分子内环化反应,将弯曲的、非平面的弱共轭发色团分子转化成为具有刚性平面结构高度离域的体系,显著地增强其发射效率。从图 2 中可以看出,被芳环取代的吡啶化合物能够与某些有机磷酸酯发生分子内亲核取代反应,而 HCl 对吡啶的氮原子进行质子化作用只能产生很小的荧光响应,这种特异性是由于取代的吡啶化合物中的芳环在激发态经历由振动到旋转的几何学变化而促进非辐射过程,从而显著降低量子产率所造成的。通过设计环化反应消除芳基-吡啶基化学键的旋转可以获得高效的荧光响应。他们发现萘取代的吡啶分子在  $CH_2Cl_2$  中与某些有机磷酸酯的反应遵循准一级反应动力学,表观反应速率常数  $k_{obs} > 0.024s^{-1}$ ,采用物理包埋方式将其浸渗在纤维素乙酸酯所制成的膜对浓度为  $82mg \cdot m^{-3}$  的氟磷酸二异丙酯 (DFP) 有迅速的响应。

### 1.2 光诱导电子转移 (PET) 型荧光探针

光诱导电子转移机制已被广泛用于设计荧光探针和荧光分子开关<sup>[42]</sup>,以此机制开发出的能够识别  $H^+$ <sup>[43]</sup>、碱金属离子<sup>[44,45]</sup>、葡萄糖<sup>[46]</sup>和  $HPO_4^{2-}$ <sup>[47]</sup>等物质的 PET 型荧光探针已有多种。近年来人们开始将该机制用于有机磷荧光探针的设计研究,通过对带有特定结合位点的荧光发色团进行修饰,合成了多种荧光发射强度可以调制的受体。

能够识别如氟磷酸二异丙酯 (DFP) 和氯磷酸二乙酯 (DCP) 等有机磷酸酯化合物的荧光探针通常的化学结构一般由带有两个官能团子单元的刚性骨架构成<sup>[28]</sup>;其中一个子单元是容易与磷发生反应的

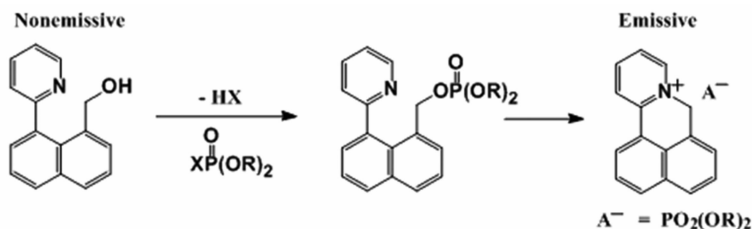


图 2 荧光探针分子结构和检测机理示意图

Figure 2 Schematic representation of the molecular structure of probe and the mechanism of detection

亲核试剂 (如羟基), 另外一个子单元是通过亚甲基与荧光团相联的叔胺, 如图 3 所示。由于叔胺 N 原子上的孤对电子能够向激发态荧光团转移, 发生 PET 过程, 从而猝灭体系的荧光; 而当有机磷酸酯与伯醇发生酰化反应, 随后进行快速的分子内 *N*-烷化反应导致季铵盐的形成, 阻断了 N 原子上孤对电子向荧光团的转移, 季铵化作用导致 PET 过程禁阻, 荧光团的发射恢复。

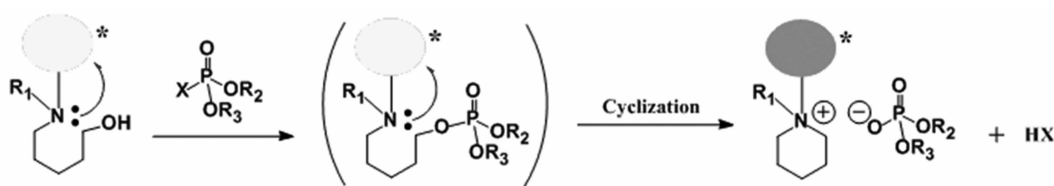


图 3 用于有机磷酸酯检测的 PET 荧光探针分子结构示意图

Figure 3 General scheme of PET indicator molecules for the fluorogenic detection of organophosphate

Rebek 课题组<sup>[48]</sup>对 Pilato 和 Swager 课题组报道的荧光探针作了进一步的拓展, 设计了一类利用 PET 过程禁阻而触发荧光响应的敏感探针。他们将对某些有机磷酸酯具有良好结合能力的 Kemp 酸衍生物作为 PET 型荧光分子开关的受体部分, 设计了同时具备伯醇和叔胺两种官能团并通过亚甲基与荧光团相连接的探针分子, 如图 4 所示。体系中未引入有机磷酸酯 (自由状态) 时, N 原子上的孤对电子能够向激发态荧光团转移, 发生 PET 过程, 猝灭体系的荧光; 而有机磷酸酯会引发伯醇的磷酸化, 胺替换生成的磷酸盐进行快速的分子内取代反应, 通过该成环反应生成的季铵盐没有孤对电子, 使胺基质子化, 阻断了 N 上孤对电子向荧光团的转移, PET 过程禁阻, 荧光恢复。他们将其吸附于滤纸上制备了简单的固态探针, 研究发现, 当探针暴露在浓度约为  $77\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$  的 DCP 中几乎立即发出荧光。

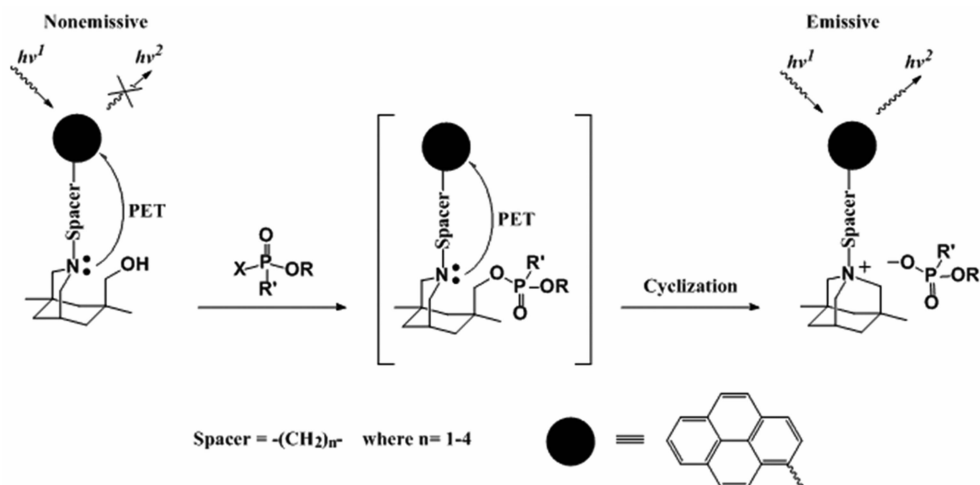


图 4 荧光探针分子结构和检测机理示意图

Figure 4 Schematic representation of the molecular structure of probe and the mechanism of detection

将胺基引入荧光发射团的结构中, 利用其与有机磷发生磷酸化反应可以设计出不同的 PET 荧光探

针。Meador 研究组<sup>[49]</sup>使用所合成的含有多取代基的葱双酰亚胺(ABI-NH<sub>2</sub>)作为荧光探针对乙酰氯、亚硫酸氯、二氯硫代磷酸酯(DCTP)、二氯甲基膦(MPDC)、二甲基磷酰氯(DMPC)和甲基膦酸二甲酯(DMMP)进行检测,ABI-NH<sub>2</sub>的结构式如图5所示。该物质的DMF溶液显示有葱的特征吸收,由于从胺部分向受光激发的发色团葱上发生了分子内PET过程,425nm紫外光激发时观察不到发射光;而当其与乙酰氯和亚硫酸氯发生反应后在490nm处的荧光发射强度显著增强,胺与酰卤化物反应生成酰胺,导致PET过程被抑制,荧光得以恢复。研究还发现,将该物质吸附于硅胶载体上也具有良好的传感功能。将DCTP、MPDC和DMPC加入到该物质的DMF溶液中也会引起荧光发射强度增强,但加入DMMP后荧光发射强度无明显变化。

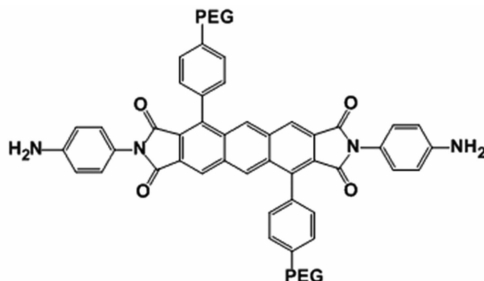


图5 ABI-NH<sub>2</sub>的结构式

Figure 5 Chemical structure of compound ABI-NH<sub>2</sub>

Walt 研究组<sup>[50]</sup>制备了一种含有荧光素胺的荧光微球材料用于有机磷化合物的检测,荧光素胺的结构及与DCP反应如图6所示。由于氮原子的孤对电子向受光激发的荧光团上转移发生了分子内PET过程,荧光素胺在pH为7.5的水溶液中没有荧光,但与DCP反应后引起芳胺的磷酰化,抑制了PET过程,荧光发射强度增强。研究发现磷酰化的荧光素胺(FLPA)对体系中pH值敏感,pH值为7.5~11时的荧光比酸性条件下要强得多。将荧光素胺吸附在羧基官能化的聚合物微球上再与聚2-乙烯基吡啶涂膜制备得到荧光功能微球,该微球接触到DCP气体后能够迅速(数秒内)发出与溶液中一致的强烈荧光,这是由于荧光素胺转变为磷酰胺。聚2-乙烯基吡啶提供的高密度可接受质子的吡啶氮原子反应位点能够中和反应过程中生成的HCl,从而在与DCP蒸气接触后也能够维持强烈的荧光。该荧光微球对DMMP、DIMP、水杨酸甲酯以及乙醇、庚烷和甲苯等挥发性有机物无响应,其尺寸小、灵敏度高和响应快等优势在有机磷传感器微球阵列的研究中具有良好的前景。

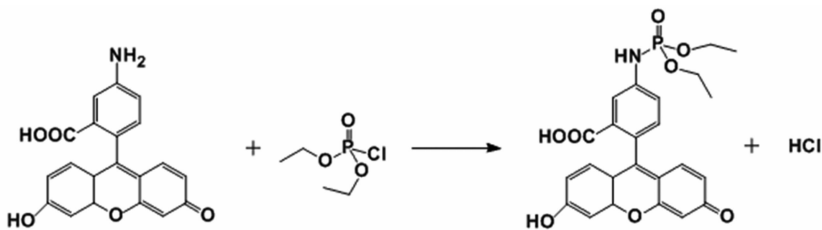


图6 磷酰化的荧光素胺(FLPA)的形成及检测机理

Figure 6 Schematic representation of the FLPA formation and the mechanism of detection

Anslyn 课题组<sup>[51]</sup>设计了用脞阴离子替换羟基的荧光分子探针,研究表明采用香豆素作为荧光发色团、脞部分作为亲核试剂的探针分子能够显著提高PET型探针的响应速度<sup>[52]</sup>,见图7。脞部分上的孤对电子通过PET机制抑制探针分子在DMSO中的荧光发射,DFP加入体系后,发色团香豆素的荧光迅速得到恢复,荧光强度的增加遵循伪一级反应动力学规律,表观速率常数 $k_{obs}$ 为 $1410s^{-1}$ ,与相应的含羟基探针相比其反应速率常数要高出5个数量级,从缩短探针检测时间方面显示出巨大的应用前景。同时当这种无荧光的脞类衍生物与DCP和DFP蒸气接触后,其UV/Vis吸收性能也发生明显的变化,该方法也被成功地用于有机磷显色探针的研究中。

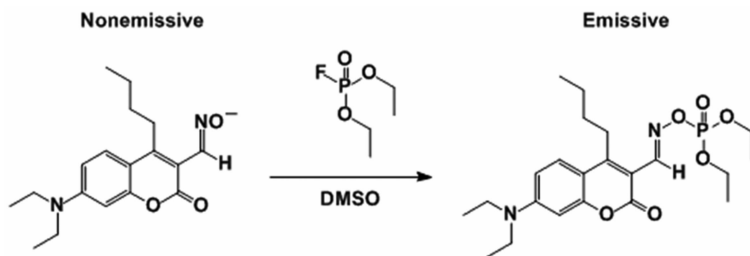


图7 荧光探针分子结构和反应机理示意图

Figure 7 Schematic representation of the molecular structure of probe and the mechanism of detection

### 1.3 基于分子印迹聚合物(MIP)的荧光探针

把分子印迹的高选择性和光学检测的高灵敏性结合起来,开发基于分子印迹聚合物(MIP)的荧光探针是有机磷检测的另一种有效途径。分子印迹聚合物是一种可以模仿生物受体功能的、性能稳定的新型合成材料,通常MIP传感器采用发光的镧系元素(通常为铕)配合物作为信号传递器,根据有机磷与 $\text{Eu}^{3+}$ 配位前后光谱发生的变化来进行对被分析物的检测,该方法具有很高的选择性和灵敏度。

Murray 研究组<sup>[53,54]</sup>合成 $\text{Eu}(\text{DVMB})_3(\text{PMP})(\text{NO}_3)_2$ (DVMB为二乙烯基苯甲酸,PMP为甲基磷酸片呐酯)并以此制备了分子印迹聚合物,以氩离子激光器为光源在465.8nm下激发,可以在610nm和613nm处观察到两个发射谱带,610nm处的发射谱带归属于PMP与 $\text{Eu}^{3+}$ 中心的结合,而613nm处发射谱带为 $\text{Eu}^{3+}$ 的特征发射峰,将分子印迹聚合物涂覆于光纤的末端通过配位作用引起的 $\text{Eu}^{3+}$ 的发射增强,对pH为13.0下含有PMP的水溶液进行检测。探针检测结果表明在610nm和613nm处的发射强度随PMP浓度的增大而增强,这是由于PMP与 $\text{Eu}^{3+}$ 的键合后替换了阳离子的配位外壳中的水分子所造成的。对于其它常见的杀虫剂和除草剂进行选择实验表明,这些干扰物不会导致610nm处的出现发射峰,但会引起612~620nm之间一定程度的荧光增强现象。Jenkins 研究组<sup>[55]</sup>以苯甲酸乙烯酯为单体、二乙烯基苯甲酸为交联剂、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 以及相应的有机磷制备了新型分子印迹聚合物,用 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$ 洗涤去除有机磷分子后涂覆于光纤上在pH为9.5的水溶液中对相应的有机磷进行检测,所制备的探针随有机磷成分的增加出现镧系金属离子特征发射增强的现象(468nm激发后在610~630nm之间产生宽的发射峰)。

Van Houten 研究组<sup>[56]</sup>采用可逆加成断裂链转移聚合(RAFT)方法制备了基于二硫代苯甲酸取代的三( $\beta$ -二酮) $\text{Eu}(\text{III})$ 配合物的分子印迹聚合物,用于对PMP的检测,其结构如图8所示。将该分子与PMP的配合物与乙二醇二甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸甲酯(EGDMA/MMA)或二乙烯基苯/苯乙烯(DVB/STY)基体进行共聚,所得的聚合物能够检测出浓度低至 $0.01\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 的PMP,类似化合物对检测结果无干扰。随着PMP加入量的增大,在612nm处可以观察到相应荧光发射强度也随之增强,这是由于PMP与 $\text{Eu}^{3+}$ 中心发生了键合作用。该类探针具有良好的灵敏度和很好的选择性。

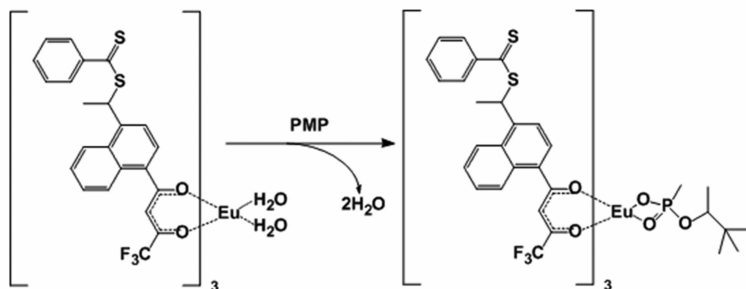


图8 分子印迹聚合物及其复合物的分子结构

Figure 8 Chemical structure of MIP and its PMP complex

## 2 荧光猝灭型有机磷探针

Eu(III)与具有适当紫外吸收的配体形成有机金属配合物,通过所谓的“天线效应”能发出 Eu(III)离子独特的荧光<sup>[57]</sup>,该过程包含配体对光的吸收过程和随即配体向金属的能量转移。作为超分子化学最为活跃的研究领域之一,基于镧系配合物的荧光探针以及固载化的荧光传感材料在环境科学、工业生产和生物医学等领域的应用引起人们广泛的研究兴趣,该类材料具有荧光量子产率高、Stokes 位移大、光物理和光化学性质可调以及光稳定性好、发射峰窄、荧光寿命长等优点<sup>[58]</sup>。

Menzel 研究组<sup>[59,60]</sup>采用 1,10-菲咯啉(OP)和噻吩甲酰三氟丙酮(TTFA)作为镧系离子的敏感配体,如图 9 所示。将所得的配合物吸附于滤纸上,对氟代磷酸二异丙酯(DFP)和对氧磷进行检测,结果发现响应速度很快(对 DFP 的响应时间仅为 2s),而且在手持式紫外灯照射下能够肉眼观察到荧光猝灭的现象。

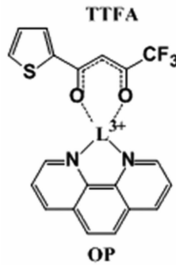


图 9 敏化配体与三价镧系离子的配合作用

Figure 9 Binding of sensitizing ligands to lanthanides ( $L^{3+}$ )

由于镧系金属离子能够与有机磷酸酯结合,将某些镧系配合物作为有机磷荧光探针的研究随之开展起来<sup>[61]</sup>。与配体相比,有机磷酸酯与  $Eu^{3+}$  的结合常数更大,能够“关闭”基于  $Eu^{3+}$  的发射,而恢复自由配体的发射。在这些情况下,配体的荧光可能会猝灭或者由于配位作用的影响发生转移。Rowan 课题组<sup>[62]</sup>充分利用配体和有机磷酸酯对镧系离子的竞争配位效应,建立一种对有机磷酸酯具有高选择性和高灵敏度的荧光检测方法。他们设计了对  $Eu^{3+}$  离子有一定的配合能力的 2,6-二(1'-甲基-苯并咪唑)-4-吡啶(Mebip)配体作为  $Eu^{3+}$  离子的天线分子,如图 10 所示,配体与镧系离子之间的亲和力比与有机磷酸酯的要低。研究还发现通过对荧光配体的设计以及金属配合物的筛选,将可能进一步提高该体系的灵敏度并且改善对不同的有机磷酸酯的选择性。他们将其吸附于固相载体上对液态和气态的脂肪族磷酸酯进行了检测,所制备的  $Eu^{3+}$  配合物吸附在疏水的二氧化硅颗粒上后得到粉红色的荧光粉,当其遇到液态磷酸三乙酯时立即变成蓝色,激发波长为 365nm。

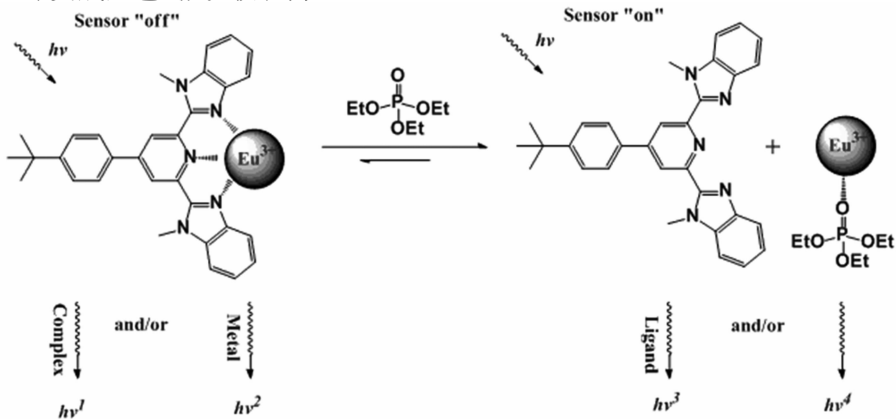
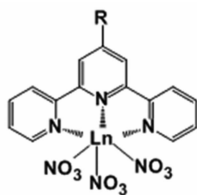


图 10 荧光探针分子结构和反应机理示意图

Figure 10 Schematic representation of the molecular structure of probe and the mechanism of detection

Tew 课题组<sup>[63]</sup>基于三联吡啶与镧系金属离子之间的亲和作用开发出另外一类超分子荧光探针,如图 11 所示。由于三联吡啶与镧系金属离子之间的结合常数比某些有机磷酸酯与镧系金属离子之间的结合常数小,三联吡啶与镧系金属离子形成的配合物在 620nm 处的荧光发射能够被 PMP 或 DCP 所猝灭,而许多其它的有机磷酸酯几乎没有这种效应,显示出优异的选择性。最近该课题组<sup>[64]</sup>采用物理包埋方式将苝亚胺衍生物加入聚苯乙烯膜中,研制出能够检测有机磷酸酯的光学膜和光纤。



1a: R=H; 1b: R=O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>; 1c: R=MMA based polymer

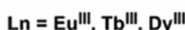


图 11 荧光探针分子结构

Figure 11 Schematic representation of the molecular structure of probe

本课题组<sup>[65]</sup>将三联吡啶共价键合到聚乙二醇上,合成了三联吡啶封端的遥爪型聚乙二醇及其与 Eu<sup>3+</sup> 离子的配合物。该稀土配合物中 Eu<sup>3+</sup> 的特征发射能够被 DCP 所猝灭,593nm 和 616nm 处荧光猝灭常数分别为  $0.568 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$  和  $0.89 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$ 。另外还将 2,6-双(1'-甲基苯并咪唑)吡啶配体共价键合到 TentaGel 树脂上,通过与 Eu<sup>3+</sup> 离子配位制备了一种荧光微球<sup>[66]</sup>,研究发现,该微球及其在非水溶剂的悬浮液在手持式紫外灯照射下均发射出 Eu<sup>3+</sup> 的特征红色荧光,DCP 可以迅速、有效地猝灭其荧光。该种微球有望在有机磷农药检测用的化学探针中得到实际应用。

此外,Simonian 课题组<sup>[67]</sup>报道了一种基于香豆素的荧光探针用于有机磷农药检测,其结构如图 12 所示,该探针接触到对硝基苯酚取代的有机磷化合物时由于发生荧光能量共振转移(FRET)而导致体系的荧光猝灭现象,对于硝基苯酚取代的有机磷农药如甲基对硫磷[O,O-二甲基-O-(3-甲基-4-硝基苯基)硫代磷酸酯]和杀螟松[O,O-二甲基-O-(3-甲基-4-硝基苯基)硫代磷酸酯]的检测效果比较好。

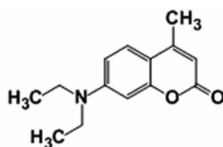


图 12 香豆素荧光分子结构

Figure 12 Chemical structure of Coumarin fluorescent molecular

Delattre 课题组<sup>[68]</sup>报道了一种基于环糊精的用于检测水中杀虫剂的荧光探针,由 D-吡喃葡萄糖单元形成的截顶圆锥体具有能够包容客体分子的疏水空腔,大分子体系的偶极随进入空腔的客体分子改变,如图 13 所示。使用改性的 β-环糊精和吡啶氮苝-β-环糊精对林丹、对硫磷、马拉硫磷、蚜虱净、莠去津、西玛津等杀虫剂和除草剂进行检测,该反应会导致荧光团的荧光猝灭,通过对荧光强度的浓度依赖性进行分析可以实现浓度的定量检测。

Kumar 研究组<sup>[69]</sup>合成一种基于二苯乙烯荧光团的 3,4-二羟基-4'-二氨基芪(DHAS)化合物,其结构如图 14 所示,发现 DCP 能够使其荧光发生猝灭,可能是由于荧光基团与分析物分子通过之间的氢键相互作用和造成的<sup>[70]</sup>,将 DHAS 采用共价键合方式接枝到静电纺丝的纳米聚甲基丙烯酸羟丁酯(PHBMA)纤维上,可以用于检测 DCP 气体。

### 3 结束语

正是由于荧光化学传感器在有机磷检测实际应用中的重要意义,以及它在科学研究中的价值,近年

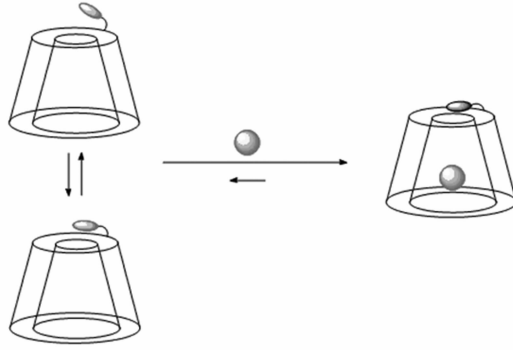


图 13 环糊精对客体分子的包络作用示意图

Figure 13 Inclusion phenomena of a guest in CDs molecules

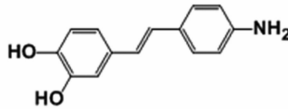


图 14 DHAS 的结构示意图

Figure 14 Chemical structure of DHAS

来有机磷荧光探针的相关研究不断见诸报道。一些具有高灵敏度、良好的选择性等优良性能的荧光探针已经合成出来,但实用化的有机磷荧光检测器件尚在研究过程中。展望未来,作者认为以下方面对推进有机磷荧光传感器的研究具有重要意义:首先,为获得高灵敏度以及进行现场在线检测,应该进一步加强对荧光分子探针的固定化和化学修饰方法研究;其次,为获得更高的检测效率,还应加强新型荧光探针的研究,尤其是开发由可见光照射激发的荧光探针;此外,应该加强化学、光物理、材料及其相关领域的研究人员的协同工作,尽早将有机磷荧光探针的研究成果应用于实际检测工作中。

## 参考文献:

- [1] 国家环境保护总局.《有机磷酸酯类农药工业污染物排放标准》(征求意见稿)编制说明.(2005-04-22). [http://www.zhb.gov.cn/info/gw/bgth/200504/t20050422\\_66220.htm](http://www.zhb.gov.cn/info/gw/bgth/200504/t20050422_66220.htm).
- [2] Miyazawa A, Fujiyoshi Y, Unwin N. *Nature*, 2003, 423(6943): 949~955.
- [3] Sussman J L, Harel M, Frolow F, Oefner C, Goldman A, Toker L, Silman I. *Science*, 1991, 253(5022): 872~879.
- [4] Liu G D, Lin Y H. *Anal Chem*, 2005, 77(18): 5894~5901.
- [5] Grate J W. *Chem Rev*, 2000, 100(7): 2627~2648.
- [6] Wang F, Gu H W, Swager T M. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(16): 5392~5393.
- [7] Eubanks L M, Dickerson T J, Janda K D. *Chem Soc Rev*, 2007, 36(3): 458~470.
- [8] Ross R T, Biros F J. *Analytica Chimica Acta*, 1970, 52: 139~141.
- [9] Steiner W E, Klopsch S J, English W A, Clowers B H, Hill H H. *Anal Chem*, 2005, 77: 4792~4799.
- [10] Trojanowicz, M. *Electroanal*, 2002, 14(19-20): 1311~1328.
- [11] Russell A J, Berberich J A, Drevon G F, Koepsel R R. *Annu Rev Biomed Eng*, 2003, 5 (1): 1~27.
- [12] Wang J, Chatrathi M P, Mulchandani A, Chen W. *Anal Chem*, 2001, 73(8): 1804~1808.
- [13] Futagami K, Narazaki C, Kataoka Y, Shuto H, Oishi R. *J Chromatogr B Biomed Sci Appl*, 1997, 704(1-2): 369~373.
- [14] Ngehnwainbi J, Foley P H, Kuan S S, Guilbault G G. 1986, 108(18): 5444~5447.
- [15] Nieuwenhuizen M S, Harteveld J L N. *Sens Actuators B Chem*, 1997, 40(2-3): 167~173.
- [16] Evtugyn G A, Budnikov H C, Nikolskaya E B. *Analyst*, 1996, 121: 1911~1915.
- [17] Obare S O, De C, Guo W, Haywood T L, Samuels T A, Adams C P, Masika N O, Murray D H, Anderson G A, Campbell K, Fletcher K. *Sensors (Basel)*, 2010, 10(7): 7018~7043.
- [18] Kramer R. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37: 772~773.
- [19] Callan J F, de Silva A P, Magri D C. *Tetrahedron*, 2005, 61(36): 8551~8588.
- [20] Nolan E M, Lippard S J. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(18): 5910~5918.

- [21] Andew T L, Swager T M. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(23): 7254~7255.
- [22] Kobayashi H, Ogawa M, Alford R, Choyke P L, Urano Y. *Chem Rev*, 2010, 110(5): 2620~2640.
- [23] Ball P. *Nature*, 2000, 406(6792): 118~120.
- [24] Jiang G Y, Song Y L, Guo X F, Zhang D Q, Zhu D B. *Adv Mater*, 2008, 20: 2888~2898.
- [25] Ballardini R, Ceroni P, Credi A, Gandolfi M T, Maestri M, Semararo M, Venturi M, Balzani V. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 740~750.
- [26] De Silva A P, Gunaratne H Q N, Gunnlaugsson T, Huxley A J M, McCoy C P, Rademacher J T, Rice T E. *Chem Rev*, 1997, 97: 1515~1566.
- [27] Moragues M E, Martínez-Máñez R, Sancenón F. *Chem Soc Rev*, 2011, 40(5): 2593~2643.
- [28] Royo S, Martínez-Máñez R, Sancenón F, Costero AM, Parra M, Gil S. *Chem Commun*, 2007, 46: 4839~4847.
- [29] Burnworth M, Rowan S J, Weder C. *Chem Eur J*, 2007, 13(28): 7828~7836.
- [30] Bai Y C, Zhang C, Xu C H, Yan C H. *Front Chem China*, 2010, 5(2): 123~133.
- [31] Yoshimura I, Miyahara Y, Kasagi N, Yamane H, Ojida A, Hamachi I. *J Am Chem Soc*, 2004, 126 (39): 12204~12205.
- [32] Zimmerman S C, Lemcoff N G. *Chem Commun*, 2004, (1): 5~14.
- [33] Arduini M, Marcuz S, Montolli M, Rampazzo E, Mancin F, Gross S, Armelao L, Tecilla P, Tonellato U. *Langmuir*, 2005, 21 (20): 9314~9321.
- [34] Gattas-Asfura K A, Leblanc R M. *Chem Commun*, 2003, (21): 2684~2685.
- [35] Zheng Y, Orbulescu J, Ji X, Andreopoulos F M, Pham S M, Leblanc R M. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(9): 2680~2686.
- [36] Kolusheva S, Molt O, Herm M, Schrader T, Jelinek R. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(28): 10000~10001.
- [37] McNamara K P, Rosenzweig N, Rosenzweig Z. *Mikrochim Acta*, 1999, 131(1-2): 57~64.
- [38] Aucejo R, Alarcón J, Soriano C, Guillén M C, García-España E, Torres F. *J Mater Chem*, 2005, 15(27-28): 2920~2927.
- [39] Basabe-Desmonts L, Reinhoudt D N, Crego-Calama M. *Chem Soc Rev*, 2007, 36(6): 993~1017.
- [40] Van Houten K A, Heath D C, Pilato R S. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(47): 12359~12360.
- [41] Zhang S W, Swager T M. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(12): 3420~3421.
- [42] de Silva A P, Moody T S, Wright G D. *Analyst*. 2009, 134(12): 2385~2393.
- [43] de Silva S A, Zavaleta A, Baron D E, Allam O, Isidor E V, Kashimura N, Percarpio J M. *Tetrahedron Lett*, 1997, 38 (13): 2237~2240.
- [44] de Silva, A P, Gunaratne H Q N, McCoy C P. *Nature*, 1993, 364(6432): 42~44.
- [45] de Silva A P, Gunaratne H Q N, McCoy C P. *J Am Chem Soc*, 1997, 119(33): 7891~7892.
- [46] James T D, Sandanayake K R A S, Shinkai S. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1994, (4): 477~478.
- [47] Martínez-Máñez R, Sancenón F. *Chem Rev*, 2003, 103(11): 4419~4476.
- [48] Dale T J, Rebek J Jr. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(14): 4500~4501.
- [49] Ilhan F, Tyson D S, Meador M A. *Chem Mater*, 2004, 16(16): 2978~2980.
- [50] Bencic-Nagale S, Sternfeld T, Walt D R. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(15): 5041~5048.
- [51] Wallace K J, Morey J, Lynch V M, Anslyn E V. *New J Chem*, 2005, 29(11): 1469~1474.
- [52] Wallace K J, Fagbemi R I, Folmer-Anderson F J, Morey J, Lynch V M, Anslyn E V. *Chem Commun*, 2006, 37: 3886~3888.
- [53] Jenkins A L, Uy O M, Murray G M. *Anal Commun*, 1997, 34(8): 221~224.
- [54] Jenkins A L, Uy O M, Murray G M. *Anal Chem*, 1999, 71(2): 373~378.
- [55] Jenkins A L, Bae S Y. *Anal Chim Acta*, 2005, 542(1): 32~37.
- [56] Southard G E, Van Houten K A, Ott E W Jr, Murray G M. *Anal Chim Acta*, 2007, 581(2): 202~207.
- [57] Sabbatini N, Guardigli M, Lehn J M. *Coord Chem Rev*, 1993, 123(1-2): 201~228.
- [58] Binnemans K. *Chem Rev*, 2009, 109(9): 4283~4374.
- [59] Schwierking J R, Menzel E R, Menzel L W. *The Sci World J*, 2004, 4: 948~955.
- [60] Menzel E R, Menzel L W, Schwierking J R. *Talanta*, 2005, 67: 383~387.
- [61] Baaden M, Berny F, Boehme C, Muzet N, Schurhammer R, Wipff G. *J Alloys Compd*, 2000, 303-304: 104~111.
- [62] Knapton D, Burnworth M, Rowan S J, Weder C. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45(35): 5825~5829.
- [63] Shunmugam R, Tew G N. *Chem Eur J*, 2008, 14(18): 5409~5412.
- [64] Rathfon J M, Al-Badri Z M, Shunmugam R, Berry S M, Pabba S, Keynton R S, Cohn R W, Tew G N. *Adv Funct Mater*, 2009, 19(5): 689~695.
- [65] Zhang H X, Hua X F, Tuo X L, Wang X G. *J Rare Earth*, 2012, 30(7): 705~708.
- [66] Zhang H X, Hua X F, Tuo X L, Chen C Z, Wang X G. *J Rare Earth*, 2012, 30(12): 1203~1207.
- [67] Paliwal S, Wales M, Good T, Grimsley J, Wild J, Simonian A. *Anal Chim Acta*, 2007, 596(1): 9~15.

- [68] Delattre F, Cazier F, Cazier F, Tine A. *Curr Anal Chem*, 2009, 5(1): 48~52.
- [69] Anandakathir R, Ojha U, Ada E T, Faust R, Kumar J. *J Macromol Sci Part A: Pure Appl Chem*, 2009, 46(12): 1217~1222.
- [70] Grate J W. 2008, *Chem Rev*, 108 (2): 726~745.

## Research Progress of Polymer-supported Fluorescent Probes for Detection of Organophosphates

ZHANG Hong-xing<sup>1</sup>, WEI Ren-bo<sup>1</sup>, CHEN Chuan-zhi<sup>2</sup>, TUO Xin-lin<sup>1</sup>, WANG Xiao-gong<sup>1\*</sup>

(1. *Polymer Research Institute, Department of Chemical Engineering, Laboratory of Advanced Materials, Tsinghua University, Beijing 100084, China;*

2. *Department of Chemical Defense, Institute of Chemical Defense, Beijing 102205, China*)

**Abstract:** Organophosphorus pesticides are widely used in agriculture production at present. Organophosphates can irreversibly combines acetylcholinesterase to inhibit the catalytic active sites of acetylcholinesterase in nerve-impulse transmission, which leads to nerve disease through accumulation of acetylcholine, even causes death. The serious threat of organophosphates to biological systems has stimulated intensive studies to develop sensitive and selective methods for detection of these compounds. Fluorescent chemosensor has attracted considerable attention due to its high sensitivity, rapid response and low detection limit to organophosphates. In this article, recent research progresses on the design and fabrication of polymer-supported fluorescent probes are reviewed, and their advantages in the detection of organophosphates are discussed and summarized. New trends and future perspectives of this research area are also proposed.

**Key words:** Polymer-supported; Fluorescent probes; Organophosphates; Research progress