

**✎青中多环芳烃荧光特征及其浓度梯度下的 响应机制研究**

Xiao, Yue; Wu, Rui; Chang, Xi Wen; Liu, Xue Yan; Leng, Zhen

**DOI**

[10.19721/j.cnki.1001-7372.2023.12.013](https://doi.org/10.19721/j.cnki.1001-7372.2023.12.013)

**Publication date**

2023

**Document Version**

Final published version

**Published in**

Zhongguo Gonglu Xuebao/China Journal of Highway and Transport

**Citation (APA)**

Xiao, Y., Wu, R., Chang, X. W., Liu, X. Y., & Leng, Z. (2023). ✎青中多环芳烃荧光特征及其浓度梯度下的 响应机制研究. *Zhongguo Gonglu Xuebao/China Journal of Highway and Transport*, 36(12), 171-182. <https://doi.org/10.19721/j.cnki.1001-7372.2023.12.013>

**Important note**

To cite this publication, please use the final published version (if applicable). Please check the document version above.

**Copyright**

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download, forward or distribute the text or part of it, without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license such as Creative Commons.

**Takedown policy**

Please contact us and provide details if you believe this document breaches copyrights. We will remove access to the work immediately and investigate your claim.

***Green Open Access added to TU Delft Institutional Repository***

***'You share, we take care!' - Taverne project***

**<https://www.openaccess.nl/en/you-share-we-take-care>**

Otherwise as indicated in the copyright section: the publisher is the copyright holder of this work and the author uses the Dutch legislation to make this work public.

文章编号:1001-7372(2023)12-0171-12

# 沥青中多环芳烃荧光特征及其浓度梯度下的 响应机制研究

肖月<sup>\*1,2</sup>, 吴锐<sup>2,3</sup>, 常郗文<sup>2</sup>, 刘学岩<sup>3</sup>, 冷真<sup>4</sup>

(1. 长安大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710061; 2. 武汉理工大学 硅酸盐建筑材料  
国家重点实验室, 湖北 武汉 430070; 3. 代尔夫特理工大学 土木工程与岩土科学  
学院, 代尔夫特 2628CN; 4. 香港理工大学 建筑与环境学院, 香港 99907)

**摘要:** 沥青材料中的多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)是一种严重的环境危害物,是公路工程路域环境污染物的重要来源。针对低环境负荷沥青路面建造对PAHs快速检测分析的需求,以PAHs稠环结构的荧光效应为基础,开展了多来源沥青材料PAHs含量、荧光特征、溶剂环境影响机制以及其荧光强度-浓度相关性研究。研究发现,煤焦油沥青具有典型的聚集诱导荧光猝灭现象,并具有更高的荧光量子效率。以极性、黏度、pH值3组溶剂环境参数为研究对象,探索并建立了沥青材料多环芳烃荧光现象的最佳溶剂环境,即二甲基亚砜、四氢呋喃、去离子水、甘油的体积比为1:1:1:2。在最佳溶剂环境下,3种沥青材料的荧光强度与浓度都展现出了明显的线性关系;而在相同浓度条件下,沥青材料的荧光强度与PAHs含量表现出正相关。研究结果证明了沥青材料荧光强度与PAHs浓度的线性关系,将为沥青材料中PAHs含量检测分析提供理论基础,有效支撑公路工程低环境负荷建造技术的发展。

**关键词:** 路面工程; 沥青材料; 荧光光谱; 多环芳烃; 浓度快速检测; 响应方程

**中图分类号:** U414 **文献标志码:** A

## Fluorescence Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Asphalt and Their Fluorescence Changes at Different Concentrations

XIAO Yue<sup>\*1,2</sup>, WU Rui<sup>2,3</sup>, CHANG Xi-wen<sup>2</sup>, LIU Xue-yan<sup>3</sup>, LENG Zhen<sup>4</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, Shaanxi, China;  
2. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology,  
Wuhan 430070, Hubei, China; 3. Civil Engineering and Geosciences, Delft University of  
Technology, Delft 2628CN, Netherlands; 4. School of Civil and Environmental  
Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong 999077, China)

**Abstract:** Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in asphalt materials is a type of serious environmental hazard, and the main pollution resource in road engineering. Aiming at the requirement of PAHs rapid detection method in asphalt pavement construction for low environmental hazard, this research concentrated in experiments about PAHs content, fluorescence characteristics, solvent environment impact mechanism and correlation between

收稿日期:2022-07-22

基金项目:国家自然科学基金项目(51878526)

\* 作者简介:肖月(1986-),男,江西吉安人,研究员,博士研究生导师,工学博士,E-mail:xiaoy@whut.edu.cn.

fluorescence intensity and concentration in different asphalt materials, based on the fluorescence effect of PAHs from condensed ring structure. It is found that coal tar asphalt has a typical aggregation-caused quenching phenomenon and higher fluorescence quantum efficiency. Taking the three solvent environment parameters polarity, viscosity and pH value as the research objects, the optimal solvent environment for the fluorescence phenomenon of PAHs in asphalt materials was explored and established as dimethyl sulfoxide: tetrahydrofuran: deionized water: glycerol = 1 : 1 : 1 : 2. Under the optimal solvent environment, fluorescence intensity and concentration of the three asphalt materials all showed obvious linear relationship. Under the same concentration condition, fluorescence intensity of asphalt material showed positive correlation with the PAHs content. This study proves that the asphalt material has the linear relationship between fluorescence intensity and PAHs concentration, which will provide theoretical basis for the detection of PAHs content in asphalt materials, and support the development of low environmental hazard in construction technology for road engineering.

**Keywords:** pavement engineering; asphalt material; fluorescence spectra; polycyclic aromatic hydrocarbons; rapid detection of concentration; response equation

**Received** 22 July 2022

**Funding:** National Natural Science Foundation of China (51878526)

\* Corresponding author. *E-mail address:* xiaoy@whut.edu.cn.

<https://doi.org/10.19721/j.cnki.1001-7372.2023.12.013>

## 0 引言

沥青混合料是高等级公路的主要筑路材料之一<sup>[1]</sup>,评估其在铺设和服役过程中的环境危害,是交通运输工程领域的重要需求。多环芳烃是沥青混合料中的主要环境危害物之一,具有强致癌性和难降解等特点<sup>[2-5]</sup>。在道路施工和服役过程中,PAHs会以挥发或者溶解于雨水等形式进入大气环境和地下水中,严重危害环境安全和人类健康。因此,开发出一种判定沥青材料中PAHs含量的检测方案有利于对沥青混合料环境危害性的评估。

沥青主要组成成分为复杂碳氢化合物,以及其与氧、硫、氮等元素构成的衍生物<sup>[6]</sup>。多环芳烃是指含有2个及以上苯环,并以稠环结构相连的化合物总称,属于芳香烃的分支。不同来源和加工过程的沥青材料中PAHs含量存在较大差异。焦油沥青源于陆地植物,而石油沥青源于海洋生物,因此焦油沥青中PAHs含量远高于石油沥青<sup>[7]</sup>。多环芳烃种类繁多,大多数法规、分析和数据报告只关注有限数量的PAHs<sup>[8]</sup>。这其中最为典型的是美国环保署提出的16种具有致癌致突变作用的PAHs<sup>[9]</sup>。这16种PAHs具体为:萘、苊、苊烯、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、苝、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-ed]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并

[g,h,i]芘,它们也是本次研究的关注种类。

PAHs常用化学分析方法有光谱分析(荧光、可见光)、色谱-质谱分析(气相、液相)、毛细管电泳分析等。这些检测方法在PAHs分子检测前都需经过提取、净化、检测等前处理步骤。它们具有精度高、灵敏度高、应用范围广、产物分离性好等优点,同时也存在仪器成本昂贵、前处理过程复杂、分析周期长、不可现场测试等缺点<sup>[10-15]</sup>。荧光分析技术作为在环境污染物的定性和定量分析中,由于其出色的灵敏度、选择性、操作简单等优势,被广泛应用于金属离子、有机分子、微生物等领域中<sup>[16-20]</sup>。

国内外研究学者开展了大量对PAHs浓度进行定量和定性的荧光检测方案设计。Adegoke等<sup>[21]</sup>设计了一种L-半胱氨酸封端的纳米复合荧光探针。该探针对4种多环芳烃(菲、蒽、芘和萘)都存在识别响应,4种PAHs组分的加入都会显著增强该探针的荧光强度。Ihde等<sup>[22]</sup>探究了阳离子聚(酰胺基胺)和多环芳烃蒽和芘的结合能力。与脂肪族相比,阳离子聚(酰胺基胺)对含有芳香族的客体表现出更高的亲和力。同时,树状大分子的加入也会显著改变多环芳烃化合物的荧光时长、荧光各向异性、荧光强度等性能。Ning等<sup>[23]</sup>设计了3种以四苯基芘为核心,具有不同拓扑结构的MOF材料,并将它们应用到苊、芘和荧蒽这3种典型的PAHs组

分的荧光响应中。3 种结构中,仅 NU-1000 对芘(猝灭)、芘(红移增强)和荧蒹(蓝移增强)产生敏感的荧光响应,NU-901 和 ROD-7 结构均不会影响 PAHs 的荧光。Siripanich 等<sup>[24]</sup>开发了一种亚 T8-SQ 笼型传感材料,考察了侧链的极性、空间位阻、给电子和吸电子基团等因素对 PAHs 的荧光传感效果。该传感材料在溶液中呈现深蓝色荧光,当吸电子 PAHs 加入时发生荧光猝灭,对于 1-硝基芘和 1-芘甲醛的检测限分别为 1.24、1.59  $\mu\text{M}$ 。Nsibandé<sup>[25]</sup>设计了 2 种不同来源的石墨烯量子点(GO-GQD、CA-GQD)荧光探针用于水中芘浓度的检测。将量子点与  $\text{Fe}^{3+}$  混合使其荧光猝灭,但当芘加入后量子点会通过芘的  $\pi$ - $\pi$  堆积作用而恢复荧光,进而实现芘的浓度检测,检测限分别为  $0.351 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (GO-GQD) 和  $0.242 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (CA-GQD)。

然而众多国内外 PAHs 荧光检测研究仅集中于部分 PAHs 组分,并在浓度检测的验证试验中不存在其他有机干扰物。在沥青材料中除 PAHs 外,仍存在大量含单个苯环的芳香烃结构,开展浓度检测需要面对复杂的实际情况。现有 PAHs 的化学分析方法因为流程复杂以及仪器依赖性等原因,不适用于道路工程的现场检测。因此,依据 PAHs 自身的结构特点设计基于荧光现象的沥青中 PAHs 检测方案,有利于快速准确地评估沥青中 PAHs 的浓度。

本文开展了沥青材料中 PAHs 的荧光特征及其在不同溶剂环境下的荧光响应机制研究。在荧光特征研究中,采用气相色谱-质谱(GC-MS),在定性与定量方面分析了不同沥青材料中的 PAHs 组成和含量,并以此为基础开展了对沥青材料的荧光量子效率和不同聚集态下的荧光表现的分析。在溶剂环境荧光影响研究中,考察了极性、黏度、pH 值 3 个参数对沥青 PAHs 荧光的作用模式。通过综合考虑 3 种溶剂环境参数选取最佳溶剂环境,研究了该环境下 PAHs 在不同沥青材料中荧光强度与浓度的相关性。

## 1 试验材料与研究方法

### 1.1 试验原材料

本研究选择 70 号基质沥青、SBS 改性沥青与煤焦油沥青开展分析。其中,PAHs 的定性与定量分析均以美国环保署提出的 16 种重点关注组分<sup>[9]</sup>为分析目标。本研究中涉及到的化学试剂均购买于国

药集团,16 种 PAHs 标样购买于安谱瑞世标准技术公司。

### 1.2 研究方案

以沥青材料基本荧光性能和 PAHs 在不同溶剂参数下荧光响应展开研究:荧光性能研究将探寻沥青材料中的其他有机物是否会干扰 PAHs 的荧光表现;溶剂参数下的荧光响应研究将探寻仅通过 PAHs 自身荧光表现完成沥青中 PAHs 浓度判定的理论可行性分析。

基本荧光性能分析包括组分分析和荧光表现 2 个部分。在组分分析中,利用 GC-MS,定性分析了沥青材料的化学组成,并定量计算了 16 种 PAHs 组分在沥青材料中的含量。在荧光表现分析中,利用荧光分光光度计测量了沥青材料的荧光表现,包括不同聚集度下的荧光强度变化以及沥青溶液的荧光量子效率。

溶剂参数下荧光响应研究包括最佳溶剂环境设置和荧光强度-浓度响应分析 2 个部分。最佳溶剂环境参数设置中,选取高 PAHs 含量的沥青材料,将其溶解在不同极性、黏度、pH 值的溶剂中,以探寻最有利于 PAHs 荧光表达的溶剂环境。在确定了最佳溶剂环境参数后,将 3 种沥青材料以浓度梯度溶解,探求荧光强度与 PAHs 浓度的相关关系。详细研究方案如图 1 所示。试验中的主要测试仪器型号如下:气相色谱-质谱联用仪(Agilent P&T-Agilent 7890B-5977B)、荧光分光光度计(爱丁堡 FLS980)、紫外可见分光光度计(AvaSpec-2048L)。

## 2 沥青中 PAHs 基本荧光性能分析

### 2.1 GC-MS 定性分析

GC-MS 分析对复杂混合物具有良好的分离效果,广泛应用于有机物的化学分析领域<sup>[26]</sup>。因为沥青中 PAHs 测定并未存在国标文件,本次试验升温设定按照《植物油中多环芳烃的测定》(GB/T 23213—2008)进行。本试验所用气相色谱质谱仪为美国 Agilent 公司生产,具体分析条件如下:色谱柱为 Agilent 19091S-433 毛细管柱( $30.0 \text{ m} \times 250 \mu\text{m} \times 0.25 \mu\text{m}$ ),高纯 He 气为载流气体,流量为  $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,分流进样(50:1)。

3 种沥青材料的组分信息如图 2 所示。为方便分析,将测得的化学物分为 3 个种类:烷烃及其衍生物(碳链为主体,不含苯环)、苯及其衍生物(单苯环和联苯结构)、PAHs 及其衍生物(16 种重点关注的

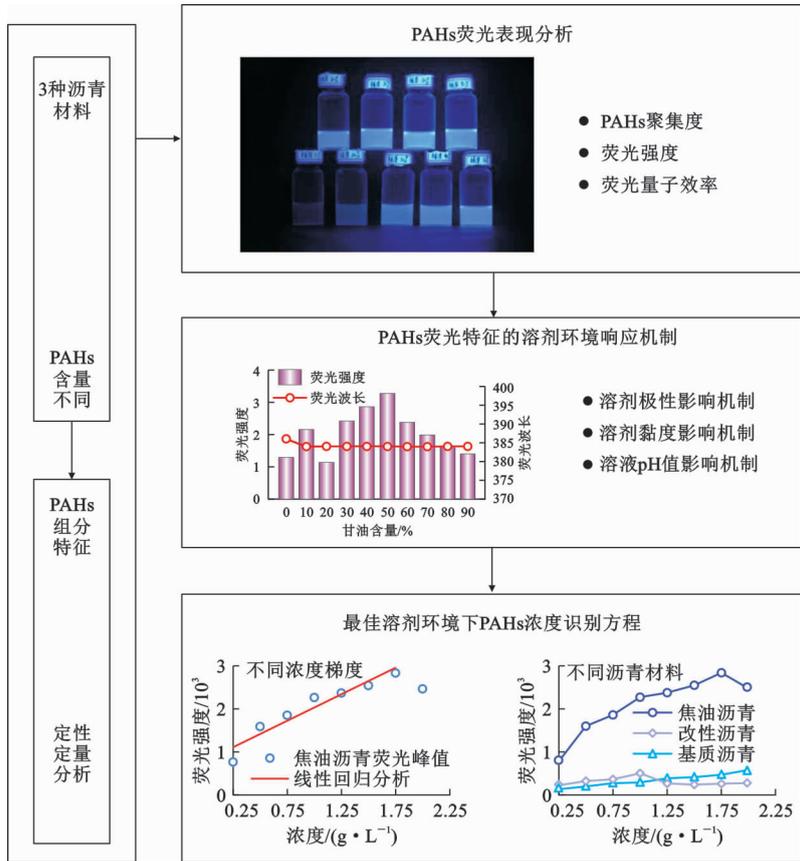


图1 本研究采用的技术路线图

Fig. 1 Research Flow Chart of This Study

PAHs 组分及其衍生物)。在图 2(a)中,焦油沥青中识别出了最多种类的有机物,共计 87 种。基质和改性沥青中有机物种类较少,仅为 17 和 16 种。焦油沥青中苯及其衍生物数量占比超过 50%,而基质和改性沥青中烷烃及其衍生物占主导。在图 2(b)峰面积总和分布中,焦油沥青中 PAHs 及其衍生物与苯及其衍生物的占比类似,皆为 40%左右,而烷烃及其衍生物仅占 20%。基质沥青和改性沥青则呈现与化合物种类相似的面积分布,烷烃及其衍生物仍占据主导地位。改性沥青中烷烃及其衍生物的面积略高于基质沥青。

通过 GC-MS 分析结果可知:焦油沥青中含苯环的物质(苯及其衍生物、PAHs 及其衍生物)占主要部分,而基质沥青和改性沥青中无苯环的链烃及其衍生物占主导地位。焦油沥青中 PAHs 及其衍生物的平均峰面积表现优于其余 2 类化合物。

## 2.2 GC-MS 定量分析

定量分析采用外标法,以 16 种 PAHs 标样配置不同浓度的标定溶液,通过测定不同浓度下峰面积与得到 PAHs 峰面积-浓度关系式。以选择离子定位每种 PAHs 对应的峰位置,通过关系式可以推

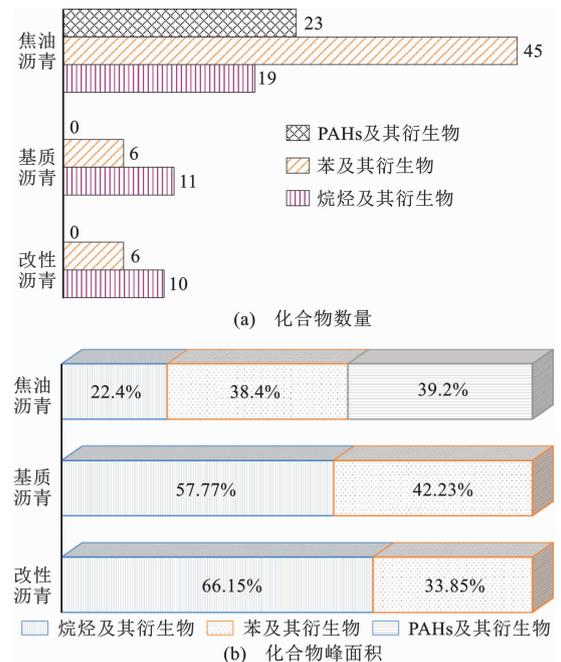


图2 三种沥青材料的化学组分信息

Fig. 2 Chemical Composition Information of Three Studied Asphalt Materials

算出每种 PAHs 成分的精确含量。

3 种沥青材料中 PAHs 的质量分数如表 1 所

表 1 沥青中 16 种 PAHs 的质量分数  
Table 1 Mass Percentage of the Detected 16 PAHs in Asphalt Materials %

序号	名称	焦油沥青	基质沥青	改性沥青
1	萘	0.289	0.000 1	0.001
2	蒽	0.006	-	-
3	蒽烯	0.030	-	-
4	芴	0.108	-	-
5	菲	0.148	0.000 1	0.003
6	蒽	0.186	0.000 1	0.003
7	荧蒽	0.086	-	0.001
8	芘	0.090	-	0.002
9	苯并[a]蒽	0.045	-	0.004
10	屈	0.053	-	0.006
11	苯并[b]荧蒽	0.096	0.001 4	0.011
12	苯并[k]荧蒽	0.087	0.001 0	0.012
13	苯并[a]芘	0.054	0.002 4	0.006
14	茚并[1,2,3-ed]芘	0.011	-	0.003
15	二苯并[a,h]蒽	0.001	-	0.005
16	苯并[g,h,i]芘	0.049	0.011 7	0.018
总计		1.339	0.016 8	0.074

示。在焦油沥青中检测到了所有 16 种 PAHs 组分,其总和占 1.339%,萘为最高百分含量。在基质沥青和改性沥青中仅检测到了部分 PAHs 组分。基质沥青中存在 8 种 PAHs 成分,总和占 0.016 8%,苯并[g,h,i]芘为最高百分含量;改性沥青中存在 13 种沥青组分,其质量总和占 0.074%,略高于基质沥青,苯并[g,h,i]芘为最高百分含量。焦油沥青的 PAHs 质量分数远高于基质和改性沥青,这也印证了前文的定性分析结果。

### 2.3 PAHs 聚集度与荧光猝灭

有机荧光分子存在聚集诱导发光和聚集荧光猝灭 2 种典型的发光特征。聚集诱导发光现象(AIE),是指随荧光分子聚集度增加,荧光强度呈梯次上升的一种现象。聚集荧光猝灭现象(ACQ)是指随荧光分子聚集度的增加,荧光强度呈现梯次下降的一种现象(分散态发光,聚集态猝灭)。不同荧光特征的分子在由分散态到聚集态的转变过程中,会带来不同的荧光变化趋势。极性、黏度、pH 值等环境因素可以通过影响荧光分子的聚集状态,从而影响其荧光强度。PAHs 因为具有稠环结构,是一种典型的 ACQ 分子<sup>[27]</sup>。本节将通过分析在不同聚集度下的荧光变化趋势,判断不同 PAHs 含量沥青材料的荧光特征。

不同聚集度通过配置浓度相同,但有着不同良溶剂/不良溶剂比值的溶液实现。在本次研究中,选

取四氢呋喃(THF)作为良溶剂,去离子水作为不良溶剂。具体试验过程如下:取 3 种沥青材料溶解于 THF 中配置成母液,浓度为  $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。选择 9 个玻璃瓶作为容器,在其中分别加入 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6 mL 四氢呋喃,以及 1.8、1.6、1.4、1.2、1.0、0.8、0.6、0.4、0.2 mL 的去离子水,之后在每个玻璃瓶中加入 0.2 mL 母液,混合均匀。

3 种沥青材料在不同聚集度下的荧光光谱图(激发波长 340 nm)如图 3 所示,其中的百分数为 THF 体积分数。图 3(a)、(b)中,在荧光强度上,PAHs 在焦油沥青中表现出非常明显的 ACQ 特征。随着 THF 的浓度逐渐升高,PAHs 从聚集态向分散态转移,荧光强度逐渐增强。图 3(c)、(d)中,PAHs 在基质沥青中荧光表现较为无序。基质沥青中 PAHs 具有分散态出现荧光,然后聚集态猝灭的 ACQ 特征。但在 THF 体积分数梯次增加的过程中,荧光强度并未呈现梯次上升,在 THF 体积分数增加至 20%和 90%处出现了反常的下降趋势。图 3(e)、(f)中,PAHs 在改性沥青中的荧光表现与基质沥青相似,改性沥青中荧光强度存在更大幅度的反常下降。

在荧光波长方面,焦油沥青中 PAHs 荧光峰位置保持在 382 nm 附近。而基质沥青和改性沥青的荧光峰在 THF 体积分数 50%~90%范围内存在向长波长处位移的趋势,10%~50%处荧光曲线则近似于一条直线,无法辨认出明显的峰值。

图 4 展示了 PAHs 在不同聚集度下的荧光实物,从左到右,从下到上,THF 的体积分数依次增加,聚集度下降。图 4(a)中,PAHs 在焦油沥青中呈现规律的荧光增强,荧光颜色呈现相似的蓝色。图 4(b)、(c)中,基质沥青和改性沥青中 PAHs 组分,在 THF 体积分数 50%及以上展示出明显的荧光,并且荧光颜色存在明显的区分。因此,图 4 补充验证了荧光光谱图的分析内容,荧光强度和荧光峰波长位置的偏移都可以在实物图中被观察到。

沥青材料中 PAHs 在不同聚集度下的荧光光谱结果表明,沥青中其他有机物对 PAHs 的荧光表现存在有限的影响。该影响在低 PAHs 含量的沥青材料中表现较为明显,但在高 PAHs 含量的沥青材料中则无显著作用。PAHs 在 3 种沥青材料中均表现出分散态下明显荧光,聚集态下荧光猝灭。

### 2.4 PAHs 荧光量子产率

荧光量子产率被用来衡量物质的发光能力,量

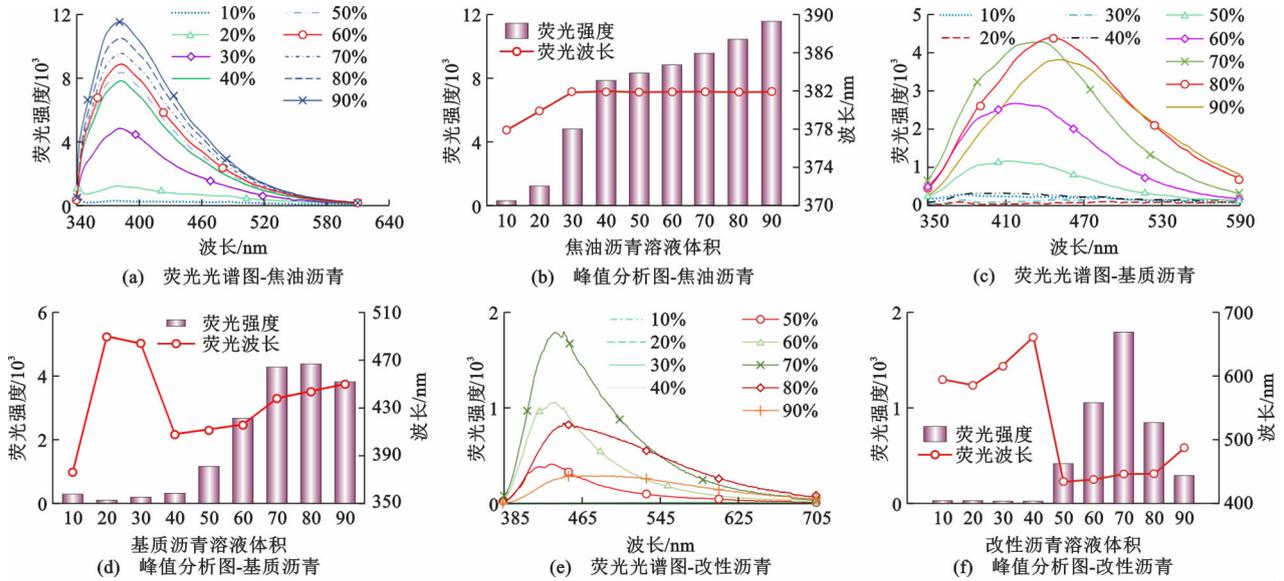


图3 PAHs在不同聚集度下的荧光光谱图及其分析图

Fig. 3 Fluorescence Spectra and Its Analysis Diagrams of PAHs in Different Aggregation

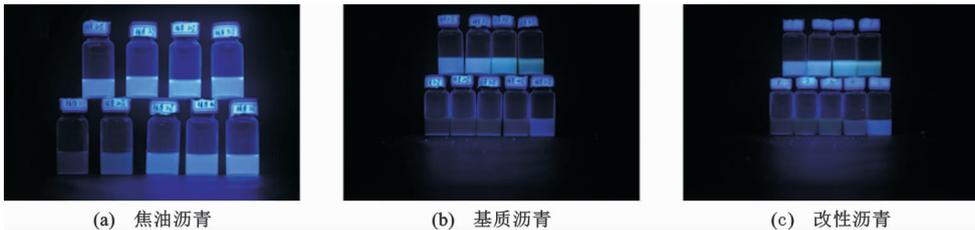


图4 PAHs在不同聚集度下的荧光实物

Fig. 4 Photographs of PAHs at Different Aggregation Degrees

子产率越高,则荧光能力越强<sup>[28]</sup>。将焦油沥青、基质沥青、改性沥青以  $0.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的浓度溶解于 THF 中,溶液样品放入滨松 C9920-02G 进行荧光量子产率测试。3 种沥青溶液的荧光量子产率信息如表 2 所示。

表2 三种沥青材料的荧光量子产率

Table 2 Fluorescence Quantum Yields of Three Asphalt Materials

编号	焦油沥青	基质沥青	改性沥青
测试 1	0.310	0.032	0.152
测试 2	0.308	0.033	0.151
测试 3	0.306	0.033	0.148
平均值	0.308	0.033	0.150

焦油沥青因为其高 PAHs 含量,具有最高的荧光量子产率,约为 0.308。基质沥青因为其 PAHs 含量远低于焦油沥青,因此荧光量子产率仅为 0.033,为焦油沥青的 10%。而改性沥青因为 SBS 改性剂在激发光照射下也有荧光特性<sup>[29]</sup>,因此其荧光量子效率较高,为 0.150。3 种沥青材料的荧光量子效率与前文的定量分析与聚集度分析内容吻合,

可以认为 PAHs 为沥青材料中的荧光主体。

### 3 沥青中 PAHs 荧光特征的溶剂环境响应机制

物理环境参数(极性、黏度、温度、压力等)改变会带来分子荧光性能的变化<sup>[30-33]</sup>。因此,本研究通过配置不同极性、黏度、pH 值的溶剂环境,并考虑到对沥青材料的溶解度关系,综合分析并建立最有利于 PAHs 对外荧光表现的溶剂环境。在最佳溶剂环境中,探求不同沥青材料在浓度梯度下的荧光变化,确立荧光强度与 PAHs 浓度的关系式,为 PAHs 的荧光检测方案提供参考。

#### 3.1 极性变量

研究中共选取了 7 组不同极性的溶剂,分别为:二甲基亚砜(DMSO)-极性 7.2、丙酮(Acetone)-极性 5.4、四氢呋喃(THF)-极性 4.2、二氯甲烷(DCM)-极性 3.4、甲苯(PhMe)-极性 2.4、环己烷(CYH)-极性 0.1、石油醚(PE)-0.01。前 5 组有机溶剂都是单独使用,后 2 组为 DCM 和 CYH(体积

比为 1:1)DCM 和 PE(体积比为 1:1)混合使用。焦油沥青中 PAHs 含量远高于基质和改性沥青,并且有着更贴合 PAHs 特性的荧光表现。因此选取焦油沥青作为本小节的研究对象,取适量焦油沥青以  $0.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  浓度溶解于有机溶剂中,并用磁力搅拌器搅拌至混合均匀。

7 组不同极性环境的分析内容如图 5 所示,荧光光谱是在 376 nm 的激发环境下测量所得。由图 5(a)、(b)可知:PAHs 在 DMSO 和 THF 中的荧光强度表现最佳,比其余 5 组的荧光强度提升了约 50%。在其余 5 组试验中,荧光强度较为接近,其从大到小的顺序依次为:DCM + CYH、Acetone、PhMe、DCM、DCM+PE。荧光强度与环境极性并未展现出明显关联,不同极性下的荧光强度波动较大,在极性之外存在其他影响因素(元素构成、结构等)。在最强荧光峰对应的波长处,7 组试验都在 440 nm 左右。波长的稳定证明,环境极性变化不会改变 PAHs 发光机理。

图 5(c)展示了紫外可见光吸光度光谱。沥青材料中含有大量的有机分子,因此仅在 240~290 nm 处存在一个宽峰。在此节试验中,因为沥青材料的浓度相同,7 组有机溶剂中紫外可见光吸收峰形状接近。

### 3.2 黏度变量

甘油的黏度较高,且为极性分子,因此选择极性较强的 DMSO 与甘油共混(甘油室温下黏度  $\eta$  为 945.00 cP, DMSO 仅为 2.20 cP)。在对荧光现象的研究中,甘油因为其高黏度和无荧光干扰的优点,通常被用于黏度对有机物荧光效果影响的研究中<sup>[31-33]</sup>。本节研究选择甘油体积分数 0%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%,共 10 组样品。取焦油沥青以  $0.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的浓度溶解于 DMSO 中,加入相应体积的甘油,通过磁力搅拌器搅拌至混合均匀。黏度数值根据经验公式计算得来<sup>[34]</sup>。

10 组不同黏度环境的分析内容如图 6 所示,荧光光谱在 340 nm 激发下测量所得。由图 6(a)、(b)可知,PAHs 的荧光强度随着甘油的体积分数增加呈现先上升后下降的趋势,在 50% 处达到峰值。甘油的加入对 PAHs 荧光的影响可以分为 2 个阶段:①在甘油掺量在 0~50% 的阶段,PAHs 荧光强度的变化决定因素是溶液黏度。因为甘油高黏度,加入后会抑制分子内旋转过程,辐射跃迁过程增强,提高了 PAHs 的荧光强度。②在甘油掺量在 50% 以上时,PAHs 的荧光强度变化主要为聚集度变化。

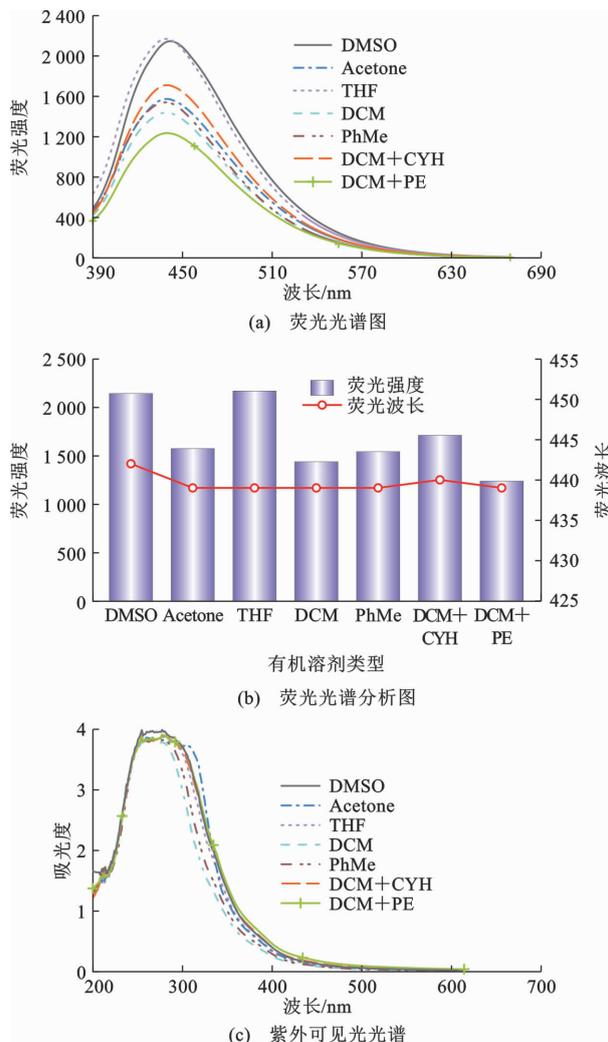


图 5 不同极性环境下的 PAHs

Fig. 5 PAHs in Different Polarity

因为 PAHs 与甘油的互溶性较差,甘油的加入使得 PAHs 分子自由活动的空间减小,分子间距离缩小。当甘油的掺量大于 50% 后,距离的不断缩小让本来在溶液中分散活动的 PAHs 分子逐渐转移聚集;而因为 PAHs 的 ACQ 效应,在分子转向聚集的过程中荧光强度会明显下降。在 Chen 的研究中<sup>[30]</sup>,黏度对有机荧光分子的影响也出现了 2 个明显的阶段,并且在黏度为决定因素的阶段荧光强度呈现了类似的增强趋势。在甘油掺量 20% 处出现了荧光强度降低的反常现象,其原因是焦油沥青中含有少量电负性强的极性分子,可以与甘油形成氢键。随着甘油的浓度增大,极性分子与甘油中的氧原子产生了更充分的接触,形成氢键的过程中消耗了本应该以光子形式对外释放的能量,从而使得整体荧光出现了反常降低。荧光峰位置相近,在 384 nm 附近。因为极性与黏度组激发波长不同,在数值上有所区别。

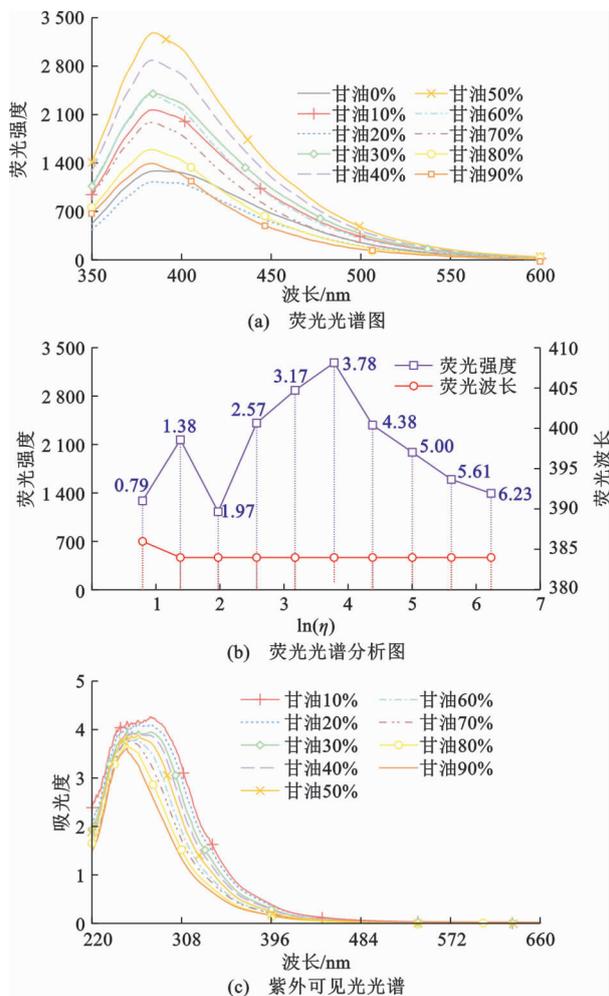


图6 不同黏度环境下的PAHs

Fig. 6 PAHs in Different Viscosity

在图6(c)部分,紫外可见光光谱曲线形状基本重叠,在240~290 nm处存在较宽的平台。随着甘油浓度的提高,平台逐渐变窄,并且吸光边左移。甘油的加入客观上对溶液存在稀释作用,使得溶液中的PAHs浓度下降,颜色变淡。

### 3.3 pH变量

本小节研究选取了13组pH溶液,具体操作如下:利用去离子水对酸碱溶液进行稀释,配置pH=1,2,3,4,5,6和pH=8,9,10,11,12,13的溶液,并用pH计进行验证(精确到0.1)。将沥青材料以 $0.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度溶解于THF中,将酸碱溶液与THF以体积比3:7混合,通过磁力搅拌器搅拌至混合均匀。

不同pH环境的分析内容如图7所示,荧光光谱是在376 nm激发下测量所得。由图7(a)、(b)可知:pH值在1~11中,PAHs荧光强度数值接近。弱酸性环境下与弱碱性环境下的荧光强度类似,略强于强酸性环境。荧光强度在pH=7处达到峰值。

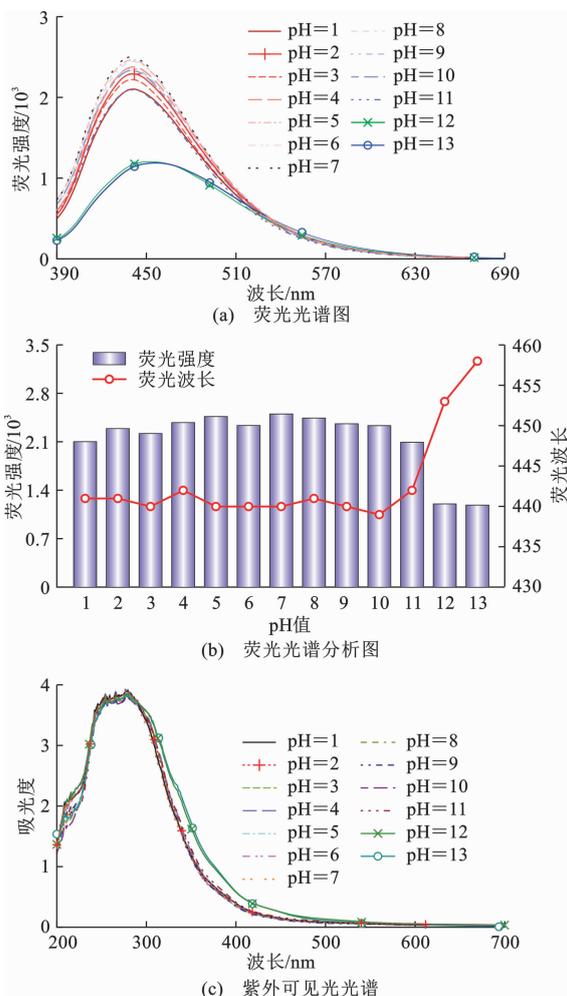


图7 不同pH值环境下的PAHs

Fig. 7 PAHs in Different pH

而在强碱性环境(pH=12,13)下,荧光强度会快速下降50%。在荧光波长方面,pH值1~11波长处在440 nm附近,而强碱性环境下波长偏移到455 nm。荧光强度的改变与有机分子中的酸性基团有关。在酸性环境下酸性基团更容易质子化消耗能量,从而降低荧光强度。在碱性环境下,PAHs分子中的部分给电子官能团(例如羟基)发生解离形成离子态。而羟基作为给电子基团,通过增加共轭电子云密度可以降低激发能,从而增强荧光效应。在碱性环境下脱去给电子基团后,分子荧光效率下降,整体强度降低。

在图7(c)部分,与极性组和黏度组类似,pH值在1~11间的样品紫外可见光光谱重叠,在240~290 nm处有宽平台。有所区分的是,在pH=12,13的强碱性组,吸光度曲线中右部分的吸光边有明显右移。这是由于2组物质的带隙变小,物质对外吸收光子能力变强,溶液颜色更深。

### 3.4 最佳溶剂环境 PAHs 浓度响应方程

根据前 3 小节的研究结论,最佳溶剂环境确认为 DMSO、THF、水、甘油体积比为 1:1:1:2。后续试验步骤如下:①选取焦油沥青、基质沥青、改性沥青 3 种沥青材料,以 0.25、0.50、0.75、1.00、1.25、1.50、1.75、2.00  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的浓度梯度溶解于 THF 中,搅拌至溶解均匀;②加入 DMSO,超声 2 min 并用玻璃棒搅拌均匀,后加入去离子水,搅拌至无明显分层;③加入相应比例的甘油成分,利于磁力搅拌器搅拌(20 min)至无分层现象,将溶液超声 5 min;④用注射器过滤器滤去溶液中的少部分黑色颗粒,最后获得棕黄色澄清溶液。

3 种沥青浓度梯度下的 PAHs 荧光表现如图 8 所示。图 8(a)、(c)、(e)为荧光光谱图(激发光 376 nm);图 8(b)、(d)、(f)为选取每组浓度梯度下的荧光极值点绘制的荧光强度-沥青浓度关系。由图 8(a)、(b)可以看出:浓度在 0.25~1.75  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  之间时,焦油沥青中 PAHs 荧光强度与浓度表现出良好的线性关系;而当浓度提高到 2.00  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  时,荧光强度出现反常的下降趋势。这是因为焦油沥青中具有高 PAHs 含量,在浓度较高时发生了聚集,导致荧光强度的下降。在荧光峰位置方面,焦油沥青中 PAHs 荧光峰位置稳定在 440 nm 附近。

图 8(c)、(d)中,基质沥青也展示出了类似的趋势,在 0.25~2.00  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的浓度区间下,PAHs 荧光强度与浓度都呈现了良好的线性关系,荧光峰位置稳定在 437 nm 附近。改性沥青则展示出比较反常的特征,荧光强度与浓度仅在 0.25~1.00  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的范围内呈线性相关。SBS 改性剂(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物)的加入,使得 PAHs 荧光小分子更容易团聚在其周围,在浓度增大后,与部分有机荧光分子互相吸引,消耗了本应该以光子形式释放的能量,减弱了荧光强度。改性沥青中,PAHs 的荧光峰也出现在 437 nm 附近。

3 种沥青部分浓度区间内的线性响应方程如下

$$y=1\ 226x+809(0.25 < x < 1.75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}),$$

$$R^2=0.915\ 7 \quad \text{焦油沥青} \quad (1)$$

$$y=239x+74(0.25 < x < 2.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}),$$

$$R^2=0.980\ 8 \quad \text{基质沥青} \quad (2)$$

$$y=352x+136(0.25 < x < 1.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}),$$

$$R^2=0.958\ 5 \quad \text{SBS 改性沥青} \quad (3)$$

根据本文第 2.2 节中的定量分析结果,该线性响应方程可以进一步转化为以 PAHs 浓度为变量,用于不同沥青中多环芳烃含量的判定方程

$$y=9.1 \times 10^4 x+809(3.3 \times 10^{-3} < x < 2.3 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}) \quad \text{焦油沥青} \quad (4)$$

$$y=1.4 \times 10^6 x+74(4.3 \times 10^{-5} < x < 3.4 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}) \quad \text{基质沥青} \quad (5)$$

$$y=4.7 \times 10^5 x+136(1.9 \times 10^{-4} < x < 7.4 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}) \quad \text{SBS 改性沥青} \quad (6)$$

以沥青浓度为变量时,焦油沥青因为高 PAHs 含量,浓度对荧光强度的影响更显著,在识别方程中则表现为斜率最高。以 PAHs 浓度为变量时,基质沥青的响应方程斜率最高。因此不同种类的沥青材料在荧光强度与 PAHs 浓度线性方程中存在较大区别。然而对于确定的沥青材料,可以通过该关系式估算 PAHs 含量。

图 9 展示了同等浓度下,3 种沥青材料间的荧光强度对比关系。图 9(a)中,在 0.25~1.00  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的浓度范围内,荧光强度与 PAHs 的含量呈正相关,从大到小排序为:焦油沥青、改性沥青、基质沥青。浓度范围超过 1.00  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  以后,因为 SBS 改性剂的影响,同等浓度下基质沥青的荧光强度略高于改性沥青。在 2.00  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  处,焦油沥青因为过高的 PAHs 浓度强度下降。CIE 色度图是一种表征物体颜色的方法,荧光光谱通过一定的计算转化可以得到 CIE 坐标点<sup>[35-37]</sup>。3 种沥青材料皆取 0.25  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的荧光数据绘制坐标点,具体位置如图 9(b)所示。因为 3 种沥青材料的荧光峰位置较为接近,计算所得的 CIE 坐标点集中于蓝色区,3 种沥青材料在外界激发光下都呈现蓝色的荧光。

试验表明,在 0.25~1.00  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的范围内,3 种沥青材料的荧光强度皆与 PAHs 含量呈现一种正相关的趋势。超过该范围后,沥青材料中其他有机物或自身过高的 PAHs 浓度会带来干扰,破坏正相关关系。同等浓度下,3 种沥青荧光颜色接近。

## 4 结 语

(1)研究了 3 种沥青材料的基础化学组分和荧光特征:焦油沥青主要由含苯环的芳香烃组成,而基质和改性沥青在测试温度下,主要成分以链烃为主。通过外标法测得焦油沥青中的 16 种 PAHs 总量占比为 1.34%,而基质和改性沥青中的 PAHs 含量仅为 0.017%和 0.074%。在荧光特征方面,焦油沥青因为其高 PAHs 含量,具有典型的 ACQ 特征,基质和改性沥青则无明显特征。荧光量子效率与 PAHs 含量呈正相关。

(2)研究并建立了最有利于沥青材料 PAHs 荧

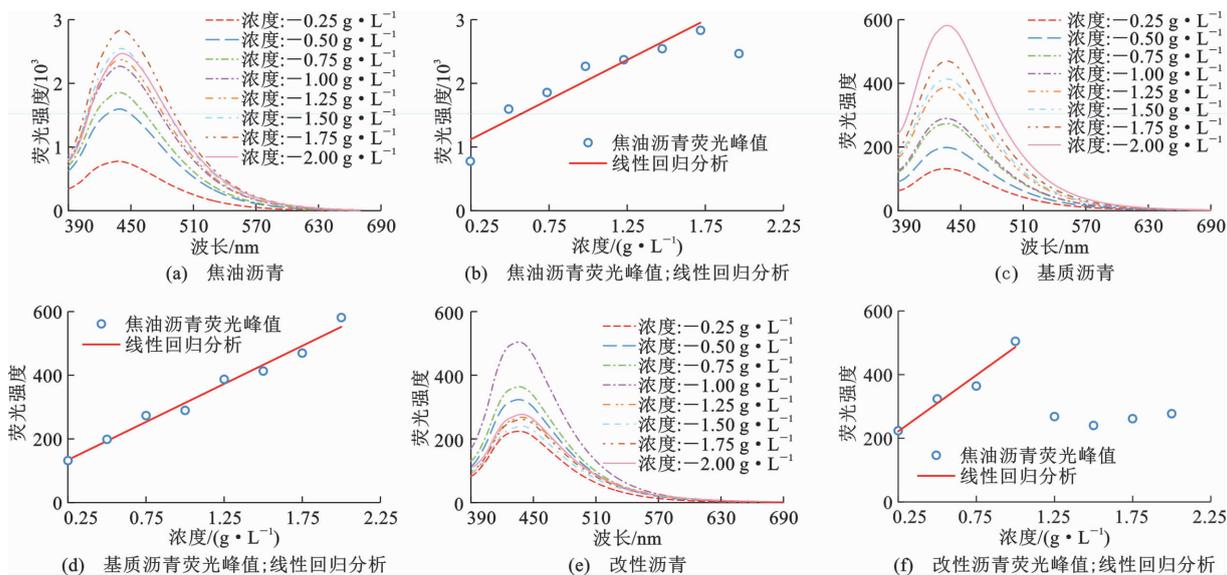


图8 三种沥青材料在浓度梯度下的荧光光谱图及其分析图

Fig. 8 Fluorescence Spectra and Its Analysis of Three Asphalt Materials Under Different Concentrations

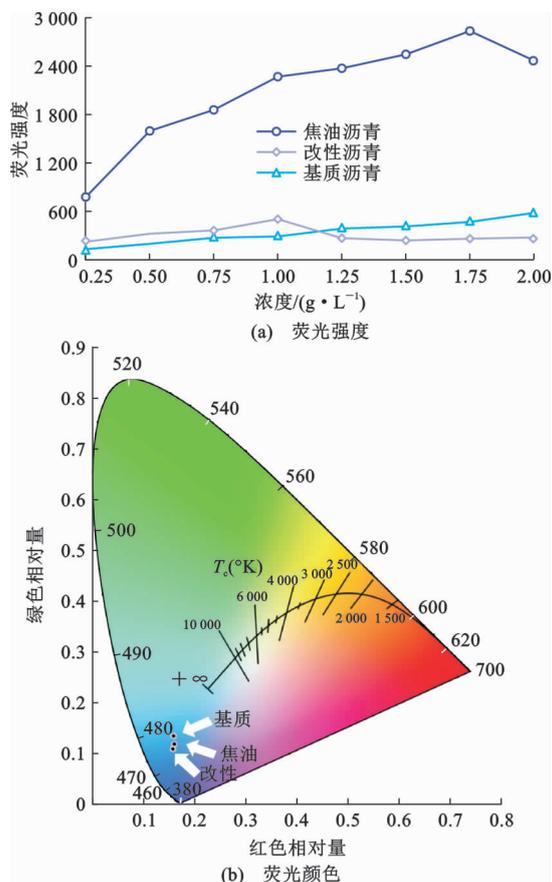


图9 同浓度下3种沥青材料荧光现象对比

Fig. 9 Comparison of Fluorescence Phenomena of Three Asphalt Materials at the Same Concentration

光表达的溶剂环境:不同极性溶剂对荧光强度存在影响,DMSO和THF有着最佳的荧光表现,但荧光强度与极性未表现出明显相关性。荧光强度随甘油

体积增加呈先上升后下降的趋势,适当的甘油加入会明显提升荧光强度,在50%的体积分数处达到峰值。除强碱环境外,荧光强度随pH值变化无较大波动,在pH=7处达到峰值。但是强碱环境会破坏PAHs中的发光基团,使其荧光快速下降,波长发生偏移。最佳溶剂环境为DMSO、THF、水、甘油的体积比=1:1:1:2。

(3)研究并解析了不同浓度和PAHs含量对沥青材料荧光表现的影响规律:不同浓度下,3种沥青材料中荧光强度与浓度都展示出良好的线性关系,但不同沥青的组构成导致该线性关系的适用浓度范围存在区别。相同浓度下,不同沥青材料荧光强度与它们的PAHs含量保持了正相关。对确定种类的沥青材料,可以通过适用于该种类沥青的线性关系式,依据荧光强度推算沥青材料中PAHs的含量。若选取2组不同的沥青材料,在相同浓度下可通过荧光强度的高低快速判定PAHs含量的相对大小。

(4)本研究从原材料表征、溶剂环境选取、多来源沥青材料和浓度梯度下荧光变化等方面开展了荧光响应机制研究,为道路工程沥青材料PAHs的荧光检测提供了理论支撑。然而,本研究仅能通过测试数据推算特定沥青中的PAHs浓度,并未提出一种可以完全摆脱仪器依赖的PAHs普适性荧光检测方案。后续研究将强化这种不同PAHs含量带来的荧光强度差异,实现设计一种安全、可靠、经济的检测试剂,达到沥青材料中PAHs浓度检测的目标。

## 参考文献:

## References:

- [1] 《中国公路学报》编辑部. 中国路面工程学术研究综述·2020 [J]. 中国公路学报, 2020, 33(10): 1-66.  
Editorial Department of *China Journal of Highway and Transport*. Review on China's pavement engineering research: 2020 [J]. *China Journal of Highway and Transport*, 2020, 33 (10): 1-66.
- [2] 杨胜利, 王文科, 陈宇云, 等. 我国路面材料潜在污染物的环境影响研究[J]. 应用化工, 2015, 44(12): 2339-2342.  
YANG Sheng-ke, WANG Wen-ke, CHEN Yu-yun, et al. Research on the environmental impact of potential pavement materials contamination in China [J]. *Applied Chemical Industry*, 2015, 44 (12): 2339-2342.
- [3] 肖月, 常郁文, 董前坤, 等. 道路沥青材料 VOCs 的指纹组分及其定量分析[J]. 中国公路学报, 2020, 33(10): 276-287.  
XIAO Yue, CHANG Xi-wen, DONG Qian-kun, et al. Fingerprint components and quantitative analysis of volatile organic compounds of asphalt materials [J]. *China Journal of Highway and Transport*, 2020, 33 (10): 276-287.
- [4] 李婷婷, 郭送军, 黄礼海, 等. 沥青路面铺设 VOCs 排放特征及风险评估[J]. 中国环境科学, 2021, 41(1): 73-80.  
LI Ting-ting, GUO Song-jun, HUANG Li-hai, et al. Emission characteristics and health risk assessment of VOCs from asphalt pavement construction [J]. *China Environmental Science*, 2021, 41 (1): 73-80.
- [5] 樊小华. 煤沥青大分子多环芳烃的结构组成及其抽提分离和热聚合的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2019.  
FAN Xiao-hua. Study on large polycyclic aromatic hydrocarbons in coal tar pitch and its extracted fractionations and thermal condensations [D]. Changsha: Hunan University, 2019.
- [6] 邢超, 谭忆秋, 张凯, 等. 基于材料基因组方法的沥青混合料基因特性综述及展望[J]. 中国公路学报, 2020, 33(10): 76-90.  
XING Chao, TAN Yi-qiu, ZHANG Kai, et al. Review and prospect of genetic characteristics of asphalt mixture based on material genome method [J]. *China Journal of Highway and Transport*, 2020, 33 (10): 76-90.
- [7] 关德范. 论海相生油与陆相生油[J]. 中外能源, 2014, 19(10): 1-12.  
GUAN De-fan. Discuss on marine oil generation and terrestrial oil generation [J]. *Sino-global Energy*, 2014, 19 (10): 1-12.
- [8] ABDEL-SHAIFY H I, MANSOUR M S M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation [J]. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2016, 25 (1): 107-123.
- [9] 钟姣姣. 醛基化学改性煤沥青中毒性多环芳烃抑制作用的研究[D]. 西安: 西北大学, 2018.  
ZHONG Jiao-jiao. Inhibitory effect of aldehyde group chemically modified coal tar pitch on toxic polycyclic aromatic hydrocarbons [D]. Xi'an: Northwest University, 2018.
- [10] 李锡东, 丁华, 殷丽娜, 等. 多环芳烃检测方法研究进展[J]. 橡胶工业, 2017, 64(2): 123-127.  
LI Xi-dong, DING Hua, YIN Li-na, et al. Advances of detection of polycyclic aromatic hydrocarbon [J]. *China Rubber Industry*, 2017, 64 (2): 123-127.
- [11] PENA E A, RIDLEY L M, MURPHY W R, et al. Detection of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in raw menhaden fish oil using fluorescence spectroscopy: Method development [J]. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2015, 34(9): 1946-1958.
- [12] LEE Y, LEE S, KIM J, et al. Chemical analysis techniques and investigation of polycyclic aromatic hydrocarbons in fruit, vegetables and meats and their products [J]. *Food Chemistry*, 2019, 277: 156-161.
- [13] HUTZLER C, LUCH A, FILSER J G. Analysis of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in complex environmental mixtures by LC-APPI-MS/MS [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 702 (2): 218-224.
- [14] ZHANG Q Y, LIU P, LI S L, et al. Progress in the analytical research methods of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 2020, 43 (13): 425-444.
- [15] LUO R, SCHRADER W. Getting a better overview of a highly PAH contaminated soil: A non-targeted approach assessing the real environmental contamination [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 418: 126352.
- [16] QU B H, SUN J H, LI P, et al. Current advances on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based fluorescence detection for environmental contaminants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 425: 127990.
- [17] DUAN N, YANG S, TIAN H, et al. The recent advance of organic fluorescent probe rapid detection for common substances in beverages [J]. *Food Chemistry*, 2021, 358: 129839.
- [18] ZHOU Y B, MAHAPATRA C, CHEN H Z, et al. Recent developments in fluorescent aptasensors for detection of antibiotics [J]. *Current Opinion in Biomedical Engineering*, 2020, 13: 16-24.
- [19] 陈思鸿, 庞楚明, 陈孝云, 等. 多功能荧光探针的设计、合成与应用研究进展[J]. 有机化学, 2019, 39(7): 1846-1857.  
CHEN Si-hong, PANG Chu-ming, CHEN Xiao-yun, et al. Research progress in design, synthesis and application of multifunctional fluorescent probes [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2019, 39 (7): 1846-1857.
- [20] 吴庐陵, 黄楚森, 贾能勤. 有机小分子荧光探针检测核酸的研究进展[J]. 上海师范大学学报(自然科学版), 2016, 45(6): 742-747.  
WU Lu-ling, HUANG Chu-sen, JIA Neng-qin. Progress of fluorescent probes based on small organic molecules for pH value detection in biological systems [J]. *Journal of Shanghai Normal University (Natural Sciences)*, 2016, 45 (6): 742-

- 747.
- [21] ADEGOKE O, FORBES P B. l-Cysteine-capped core/shell/shell quantum dot-graphene oxide nanocomposite fluorescence probe for polycyclic aromatic hydrocarbon detection [J]. *Talanta*, 2016, 146: 780-788.
- [22] IHDE M H, STEELMAN A M, BONIZZONI M. Fluorescent probes for the supramolecular interactions responsible for binding of polycyclic aromatic hydrocarbons to hyperbranched polyelectrolytes in aqueous media [J]. *Israel Journal of Chemistry*, 2021, 61: 261-272.
- [23] NING D, LIU Q, WANG Q, et al. Pyrene-based MOFs as fluorescent sensors for PAHs; An energetic pathway of the backbone structure effect on response [J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48 (17): 5705-5712.
- [24] SIRIPANICH P, BUREERUG T, CHANMUNGKALAKUL S, et al. Mono and dumbbell silsesquioxane cages as dual-response fluorescent chemosensors for fluoride and polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Organometallics*, 2022, 41 (3): 201-210.
- [25] NSIBANDE S A, FORBES P B C. Development of a turn-on graphene quantum dot-based fluorescent probe for sensing of pyrene in water [J]. *RSC Advances*, 2020, 10 (21): 12119-12128.
- [26] 刘荔彬. 农药及多环芳烃的气相色谱-质谱分析方法研究[D]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心, 2007.
- LIU Li-bin. Study of persistent organic pollutants-pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons using gas chromatograph mass spectrometer [D]. Beijing: Research Center for Eco-Environmental Sciences (Chinese Academy of Sciences), 2007.
- [27] 彭 禄. 基于聚集诱导荧光机理的光激活荧光分子和荧光探针[D]. 北京: 清华大学, 2015.
- PENG Lu. Photoactivatable fluorescent molecules and fluorescent probes based on aggregation-induced emission mechanism [D]. Beijing: Tsinghua University, 2015.
- [28] 王 娜, 杨 洪, 王良臣, 等. 荧光量子效率测定的综合试验设计[J]. *试验科学与技术*, 2020, 18(3): 109-113, 139.
- WANG Na, YANG Hong, WANG Liang-chen, et al. Comprehensive experimental design for fluorescence quantum efficiency measurement [J]. *Experiment Science and Technology*, 2020, 18 (3): 109-113, 139.
- [29] XIAO Y, YUNUSA M, YAN B X, et al. Micro-morphologies of SBS modifier at mortar transition zone in asphalt mixture with thin sections and fluorescence analysis [J]. *Journal of Infrastructure Preservation and Resilience*, 2021, 2 (1): 23-35.
- [30] CHEN J W, LAW C C W, LAM J W Y, et al. Synthesis, light emission, nanoaggregation, and restricted intramolecular rotation of 1, 1-substituted 2, 3, 4, 5-tetraphenylsiloles [J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15 (7): 1535-1546.
- [31] LEI Y X, LIU Q W, DONG L C, et al. The dual-state luminescent mechanism of 2, 3, 4, 5-tetraphenyl-1H-pyrrole [J]. *Chemistry-a European Journal*, 2018, 24 (53): 14269-14274.
- [32] SHINDE S S, JADHAV A G, SEKAR N. Benzophenone based photostable fluorescent monoazo disperse dyes; Synthesis, AIE, viscosity, UPF and TD-DFT study [J]. *SN Applied Sciences*, 2020, 2 (12): 2136.
- [33] KUMBHAR H S, DESHPANDE S S, SHANKARLING G S. Aggregation induced emission (AIE) active carbazole styryl fluorescent molecular rotor as viscosity sensor [J]. *Chemistryselect*, 2016, 1 (9): 2058-2064.
- [34] 窦晓冬, 俞春芳, 于成峰, 等. 二元体系液体混合物粘度的工程应用预测模型[J]. *化学工业与工程技术*, 2001(6): 3-6, 1.
- DOU Xiao-dong, YU Chun-fang, YU Cheng-feng, et al. Engineering-oriented viscosity model of binary liquid mixtures [J]. *Journal of Chemical Industry & Engineering*, 2001 (6): 3-6, 1.
- [35] KUWIK M, GóRNY A, PISARSKI W A, et al. Influence of glass formers and glass modifiers on spectral properties and CIE coordinates of Dy<sup>3+</sup> ions in lead-free borate glasses [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2022, 268: 120693.
- [36] 袁 婕, 张 飞, 张海威, 等. 基于 CIE 色度图的博尔塔拉河与精河水体荧光峰发光性初探[J]. *发光学报*, 2017, 38(10): 1377-1383.
- YUAN Jie, ZHANG Fei, ZHANG Hai-wei, et al. Preliminary study on fluorescence peak of Bortala river and Jinghe river based on CIE chromaticity diagram [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2017, 38 (10): 1377-1383.
- [37] MARISELVAM K, LIU J. Up-conversion, energy transfer and CIE analysis of Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>: MCZBP glasses [J]. *Optik*, 2021, 242: 167324.