

MXene QDs-Eu³⁺双发射荧光传感构建及其对强力霉素的分析应用

汤子怡, 武会芳*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2024年6月12日; 录用日期: 2024年8月14日; 发布日期: 2024年8月28日

摘要

鉴于四环素类抗生素大量使用造成的环境污染以及人体肝损伤、肠道功能紊乱和过敏等不良反应, 亟需开发一种灵敏度高、操作简便、价格低廉的四环素类抗生素残留检测方法。荧光法具有操作简单、成本低廉、可视化等优点, 因此, 本工作基于MXene QDs和铕离子构建了可选择性检测强力霉素(DOX)的比率荧光探针。以尿酸和单层Ti₃CN为原料通过水热法制备得MXene QDs, MXene QDs与Eu³⁺通过自组装构建得到MXene QDs-Eu³⁺双发射荧光探针, 用于DOX的选择性检测。并通过优化探针体系中的MXene QDs浓度、Eu³⁺浓度、pH和响应时间等实验条件, 探究该双发射荧光探针对于强力霉素的定量和选择性检测性能。结果表明, 该荧光探针对DOX具有特异性识别能力, 且荧光强度比(F₆₁₅/F₄₂₁)与不同浓度DOX (0~30 μM)之间存在良好的线性关系, 表明其在TCs残留检测中具有良好应用前景。

关键词

荧光探针, MXene QDs, 强力霉素, 镧系元素

Construction of MXene QDs-Eu³⁺ Dual-Emission Fluorescence Sensor and Its Analytical Application to Doxycycline

Ziyi Tang, Huifang Wu*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Jun. 12th, 2024; accepted: Aug. 14th, 2024; published: Aug. 28th, 2024

Abstract

Given the environmental pollution, liver damage, intestinal dysfunction, and allergic reactions

*通讯作者。

caused by the extensive use of tetracycline antibiotics, there is an urgent need to develop a sensitive, simple, and cost-effective method for detecting residual tetracycline antibiotics. The fluorescence method possesses advantages such as simple operation, low cost, and visualizability. Therefore, this work constructs a ratio fluorescence probe for the selective detection of doxycycline based on MXene QDs and rare earth ions. We prepared MXene QDs using uric acid and single-layer Ti_3CN as raw materials through a hydrothermal method. The MXene QDs- Eu^{3+} dual-emission fluorescent probe was constructed by self-assembly of MXene QDs and Eu^{3+} , which was used for the selective detection of streptomycin. By optimizing the experimental conditions such as the concentration of MXene QDs, Eu^{3+} , pH, and response time in the probe system, this dual-emission fluorescent probe was explored for quantitative and selective detection of streptomycin. Findings show that the fluorescent probe uniquely identifies gentamicin, with a strong linear correlation between the fluorescence intensity ratio (F_{615}/F_{421}) and different gentamicin concentrations (0~30 μM), hinting at its potential use in identifying tetracycline residues.

Keywords

Fluorescence Probe, MXene Quantum Dots, Doxycycline, Lanthanide

Copyright © 2024 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

四环素类抗生素是 20 世纪 40 年代发现的广谱抗生素, 主要用于治疗革兰阳性与阴性细菌、细胞内支原体、衣原体以及立克次氏体所导致的感染[1] [2]。DOX 作为四环素族的半合成抗生素, 不仅抗菌作用好, 还对金黄色葡萄球菌有效, 因此在国内外都应用广泛[3]。随着抗生素在临床上广泛应用以及耐药菌株的不断出现, 人们开始关注四环素类抗菌剂的不良影响, 大量使用抗生素除了会造成严重的环境污染, 还会导致人体肝损伤、肠道功能紊乱和过敏反应等。目前, 用于检测四环素类抗生素的常用方法包括高效液相色谱法[4] [5]、毛细管电泳法[6] [7]、酶联免疫法[8] [9]和电化学分析法[10]等。这些测定技术能够对四环素类药物进行快速检测, 但是大多都有费时、重复性差和费用高的不足, 所以迫切需要开发灵敏度高, 操作简单且价格低廉的新型四环素类残留检测方法。

DOX 的常用检测方法有高效液相色谱法、酶联免疫法、电化学分析法和荧光分析法[11] [12]。荧光分析法基于荧光物质的发光特性, 通过测量荧光物质发出的荧光强度、波长等参数, 实现对目标物质的定性和定量分析。此法灵敏度高、选择性强而且耗费样品量少, 在临床诊断、环境监测以及生物成像等领域都有广泛应用。荧光探针是一种能够通过荧光信号的强度、波长和寿命等来检测生物分子、细胞环境或化学变化的工具, 广泛应用于生物学、医学、化学和环境科学等领域[13]。它的优点包括高灵敏度, 高选择性, 实时监测和成像能力。近年来研究的荧光探针主要包括小分子有机染料荧光探针[14]、镧系配位金属聚合物探针[15]和金属络合物探针[16]等。常见的荧光材料包括有机荧光材料和无机荧光材料两大类, 其中, 无机荧光材料包括半导体量子点、金属纳米簇、碳点和 MXene QDs [17]等。

本论文工作基于 MXene QDs 和 Eu^{3+} 构建了可选择性检测 DOX 的比率荧光探针(图 1)。以尿酸和单层 Ti_3CN 作为原料, 通过一步水热法制备得到 MXene 量子点, 并通过高速离心和透析纯化, 得到 MXene QDs。将 MXene QDs 与 Eu^{3+} 自组装构建 MXene QDs- Eu^{3+} 双发射荧光探针。通过优化双发射荧光探针的传感条件, 包括 MXene QDs 浓度、pH、 Eu^{3+} 浓度和响应时间, 研究了该双发射荧光探针对于 DOX 的定量

和选择性检测。

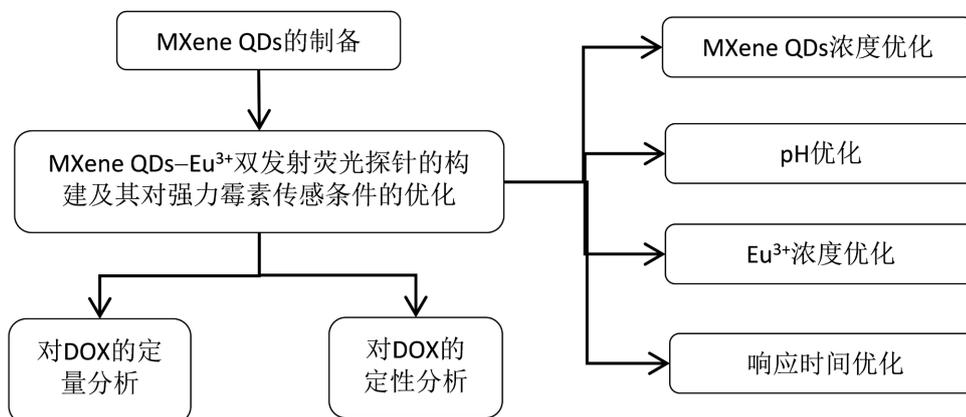


Figure 1. Technology road of the experiment
图 1. 技术路线图

2. 实验部分

2.1. 实验试剂与仪器

实验中使用的所有试剂至少是分析纯度。三羟甲基氨基甲烷盐酸(TrisHCl)、氢氧化钠、硝酸铕(III)六水合物(Europium nitrate hexahydrate)、D-丙氨酸(D-alanine)、L-亮氨酸(L-leucine)、L-半胱氨酸(L-Cysteine)、L-谷氨酸(L-glutamic acid)、葡萄糖, 一水(Glucose monohydrate)、烟酸(Nicotinic acid)、盐酸多巴胺(Dopamine hydrochloride)、诺氟沙星(Norfloxacin)、环丙沙星(Ciprofloxacin)均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。尿酸(Uric acid)、盐酸强力霉素(Doxycyclinehydrochloride)、盐酸土霉素(Oxytetracycline hydrochloride)、盐酸甲烯土霉素(Metacycline hydrochloride)、盐酸四环素(Tetracycline hydrochloride)、盐酸金霉素(Chlorotetracycline hydrochloride)均购自上海麦克林生化科技股份有限公司, Ti_3CN 分散液(5 mg/mL)为分析纯, 购自吉林省一一科技有限公司, 其他的无机金属盐类药品均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司。实验中使用的去离子水($18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)由 UPK/UPT 净水系统制备。

样品的荧光光谱由 F-7000 荧光光谱仪(日立, 日本)进行测定, 激发光源为氙灯, 激发和发射狭缝均为 5 nm, 激发波长为 365 nm。所有 pH 测量均在 FE28 标准 pH 计(Mettler Toledo, Switzerland)上进行。所有样品用移液枪(1~5 mL, DRAGONLAB)移取。样品称量用 ME104E 型电子天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司)。样品超声用超声波清洗器(KH2200E, 昆山禾创仪器有限公司)。样品高温加热用电热鼓风机干燥箱(DHG9075A, 上海一恒科学仪器有限公司)。样品的离心用高速离心机(HC-3018, 安徽中科中佳科技有限公司)进行在紫外灯下观察样品颜色用三用紫外分析仪(ZF-8ND, 上海嘉鹏科技有限公司)。

2.2. MXene QDs 的制备

用电子天平称量 0.2 g 尿酸颗粒转移至 100 mL 烧杯内加入 47.5 mL 纯水后超声 30 min 左右, 用 pH 计测量溶液 pH, 测得尿酸溶液初始 $\text{pH} = 5.54$, 逐滴加入 NaOH 溶液, 将 pH 调至碱性状态, 测得溶液 $\text{pH} = 10.16$ 。

从冰箱内取出已经超声 20 min 后的 Ti_3CN 分散液, 在溶液中加入 2.5 mL 的 Ti_3CN 分散液之后, 迅速盖紧分散液的盖子, 迅速放回冰箱内(防止 Ti_3CN 分散液挥发), 将调配好的溶液平均倒入 3 个反应釜内, 迅速盖好反应釜盖子放入不锈钢外壳内, 在 160°C 高温条件下反应 24 h, 冷却间隔 10 h 后取出反应

物, 全部转移至 3 个 50 mL 离心管内。

将离心管放入离心机之前需要进行称量、调平、再称量每个离心管内反应物的质量, 找到质量最大的离心管, 以最大质量的离心管为基准, 在其他管子内用胶头滴管逐滴加入乙醇溶液, 确保质量误差调整在 0.1 g 即可。将 4 个离心管对称放入离心机内, 前 3 个离心管加入反应物, 第 4 个离心管内加入超纯水。打开离心机, 调整离心转速为 8000 r/min, 离心 15 min, 离心完成后要保留上清液, 将上清液倒入另外新的 50 mL 离心管内, 制备完成 MXene QDs。

2.3. 荧光探针的构建及其对 DOX 的定量分析与选择性检测

Eu^{3+} (80 μM)与 MXene QDs(0.04 g/L)在 100 μL 的 TrisHCl 缓冲溶液(pH = 7.0, 200 mM)中混合, 构建 MXene QDs- Eu^{3+} 荧光探针。然后, 分别依次添加 0 μM 、0.5 μM 、1 μM 、2 μM 、5 μM 、10 μM 、15 μM 、20 μM 、25 μM 、30 μM 的 DOX 溶液, 用去离子水定容到 2 mL。室温充分反应 10 min 后, 在 365 nm 激发波长下, 测量样品溶液从 380 nm 到 700 nm 的荧光光谱, 并记录荧光强度。

对于选择性测试, 将实际样品中的其他抗生素和其他有机干扰物等潜在共存物质(25 μM)以及 DOX (25 μM)添加到 MXene QDs- Eu^{3+} 荧光探针中, 用超纯水定容到 2 mL。室温反应 10 min 后, 在 365 nm 的激发波长下, 测量样品溶液从 380 nm 到 700 nm 的荧光光谱, 并记录荧光强度。

3. 结果分析与讨论

3.1. MXene QDs 光谱特性及 MXene QDs- Eu^{3+} 荧光探针的构建

通过荧光光谱仪对 MXene QDs 的激发光谱和发射光谱进行了测定。结果如图 2 所示, 在 414 nm 发射波长下, 激发光谱位于 300~400 nm 范围内, 在 341 nm 处取得最大值。利用 341 nm 作为激发波长测定发射光谱, 得到发射光谱位于 351~600 nm 范围内, 在 414 nm 处取得最大值。

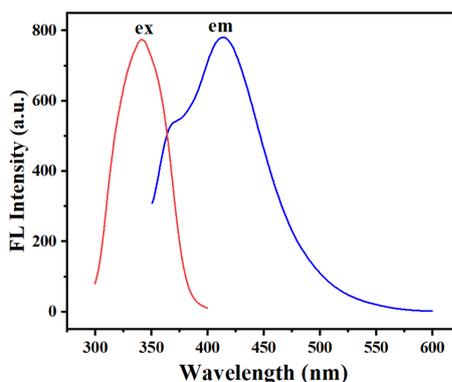


Figure 2. Excitation (ex) and emission (em) spectra of MXene QDs

图 2. MXene QDs 的激发光谱图(ex)和发射光谱图(em)

将 MXene QDs 和 Eu^{3+} 通过自组装配位得到 MXene QDs- Eu^{3+} 荧光探针, 通过荧光光谱仪对 MXene QDs- Eu^{3+} 的荧光光谱进行了测定。如图 3(a), MXene QDs 与 Eu^{3+} 配位前后其荧光强度未发生显著变化, 说明 Eu^{3+} 的加入未对 MXene QDs 荧光产生明显影响。此外, 在 MXene QDs- Eu^{3+} 中没有观察到 Eu^{3+} 的显著特征荧光, 这是由于 Eu^{3+} 相对较低的吸收系数以及 H_2O 分子震动引起的淬灭效应。然后, 探究了 MXene QDs- Eu^{3+} 荧光探针对 DOX 的荧光响应。结果表明, 当 MXene QDs- Eu^{3+} 探针加入 DOX 后, MXene QDs 在 425 nm 波长处的荧光减弱, 这是由于 DOX 与 MXene QDs 之间存在内滤效应, 如图 3(b)所示, MXene

QDs 的激发光谱和 DOX 的吸收光谱存在重叠, 二者对激发光的竞争性吸收导致 MXene QDs 荧光减弱。此外, 该探针在 615 nm 波长处的荧光显著增强, 这是由于 DOX 与 Eu^{3+} 的配位结合导致其向 Eu^{3+} 进行了能量转移, 敏化其特征荧光。所以基于该双发射探针可以实现对 DOX 的比率检测。

此外, 在 365 nm 紫外灯下观察得到不同荧光体系的图片, 如图 3(a) 中插图所示, MXene QDs 和 MXene QDs- Eu^{3+} 荧光探针均呈现蓝色荧光, 在 MXene QDs- Eu^{3+} 荧光探针中加入 DOX 后, 呈现紫色荧光, 在 Eu^{3+} 中加入 DOX 后, 呈现红色荧光。

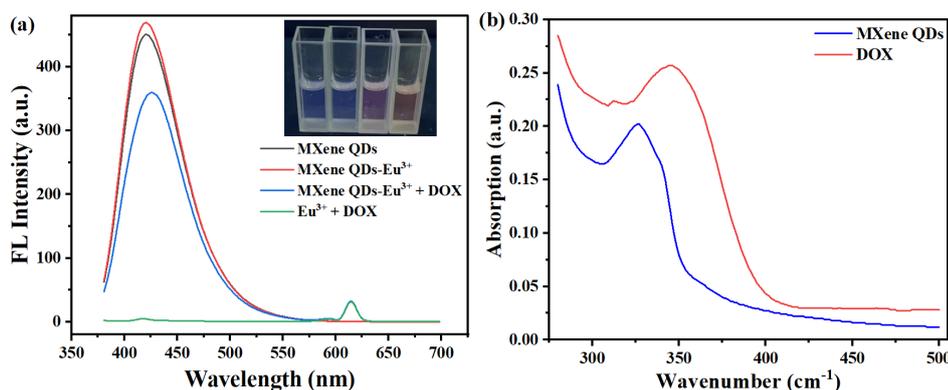


Figure 3. Fluorescence spectra of MXene QDs before and after coordination with Eu^{3+} and MXene QDs- Eu^{3+} fluorescence probe before and after DOX addition (a); UV absorption spectra of MXene QDs and DOX (b)

图 3. MXene QDs 与 Eu^{3+} 配位前后和 MXene QDs- Eu^{3+} 荧光探针加入 DOX 前后的荧光光谱图(a); MXene QDs 和 DOX 的紫外吸收光谱图(b)

3.2. 实验条件的优化

3.2.1. MXene QDs 浓度的优化

如图 4(a) 和 (b) 所示, MXene QDs 浓度的变化对该探针荧光强度及其对 DOX 的荧光响应都有显著的影响。在图 4(c) 中, MXene QDs 浓度在 0.004~0.08 g/L 范围内时, MXene QDs- Eu^{3+} 荧光探针的荧光强度未产生明显荧光变化。加入 DOX 后, 荧光探针在 615 nm 处的荧光显著增强, 且在 MXene QDs 浓度为 0.01 g/L 时, 荧光探针在 615 nm 处的荧光达到最大值。综合考虑 MXene QDs- Eu^{3+} 的荧光强度和 Eu^{3+} 对 DOX 的荧光效率, 选择 MXene QDs 浓度为 0.04 g/L 为优化条件。

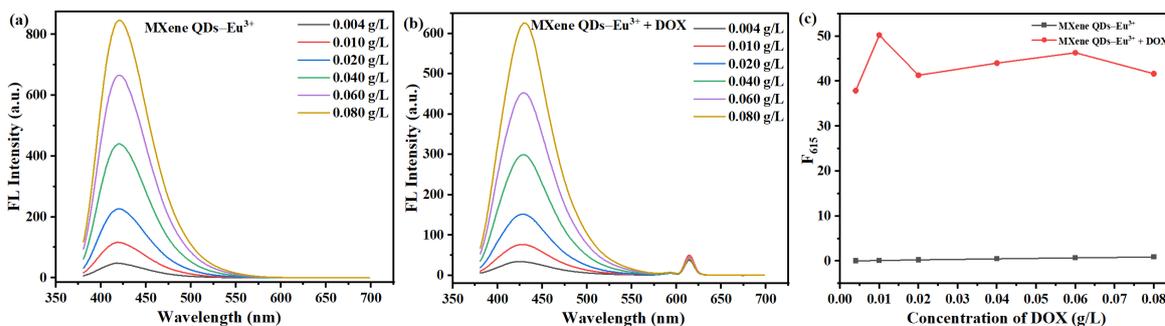


Figure 4. Effects of different concentrations of MXene QDs on the fluorescence spectra of MXene QDs- Eu^{3+} before (a) and after (b) addition of DOX. Effect of different concentrations of MXene QDs on the fluorescence intensity at 615 nm (c) before and after adding MXene QDs- Eu^{3+} to DOX

图 4. 不同 MXene QDs 浓度对 MXene QDs- Eu^{3+} 加入 DOX 前(a)和后(b)荧光光谱的影响; 不同 MXene QDs 浓度对 MXene QDs- Eu^{3+} 加入 DOX 前与后 615 nm (c) 处荧光强度的影响

3.2.2. pH 的优化

如图 5(a)和(b)所示, pH 的变化对该探针荧光强度及其对 DOX 的荧光响应都有显著的影响。在图 5(c)中, pH 在 6.0~9.0 范围内时, MXene QDs-Eu³⁺ 荧光探针的荧光强度未产生明显荧光变化。加入 DOX 后, 荧光探针在 615 nm 处的荧光显著增强, 且在 pH = 7.0 时, 荧光探针在 615 nm 处的荧光达到最大值。且对 MXene QDs 的淬灭效率显著, 因此, 选择 pH = 7.0 为优化条件。

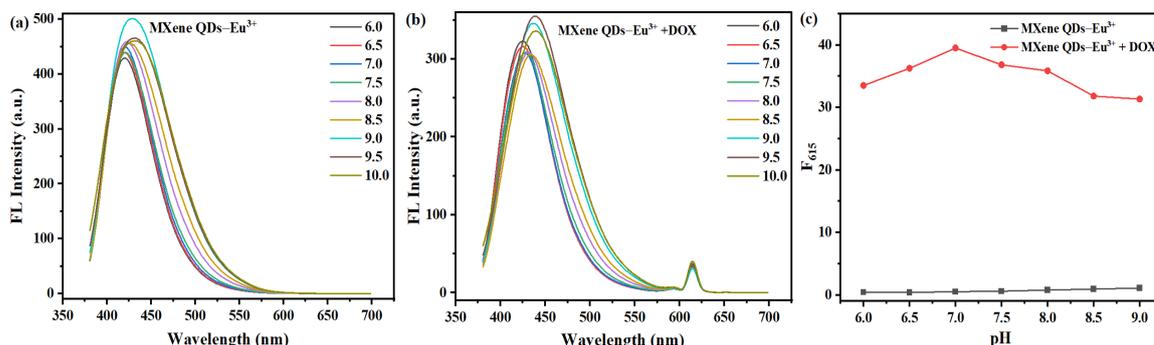


Figure 5. Effects of different pH on the fluorescence spectra of MXene QD-Eu³⁺ before (a) and after (b) addition of DOX; Effect of different pH on the fluorescence intensity at 615 nm (c) before and after addition of MXene QD-Eu³⁺ to DOX

图 5. 不同 pH 对 MXene QDs-Eu³⁺ 加入 DOX 前(a)和后(b)荧光光谱的影响; 不同 pH 对 MXene QDs-Eu³⁺ 加入 DOX 前与后 615 nm (c)处荧光强度的影响

3.2.3. Eu³⁺浓度的优化

如图 6(a)和(b)所示, Eu³⁺浓度的变化对该探针荧光强度及其对 DOX 的荧光响应都有显著的影响。在图 6(c)中, Eu³⁺浓度在 10~80 μM 范围内时, MXene QDs-Eu³⁺ 荧光探针的荧光强度未产生明显荧光变化。加入 DOX 后, 荧光探针在 615 nm 处的荧光显著增强, 且在 Eu³⁺浓度为 20 μM 时, 荧光探针在 615 nm 处的荧光达到最大值, 且对 MXene QDs 的淬灭效率显著。因此, 选择 Eu³⁺浓度为 20 μM 为优化条件。

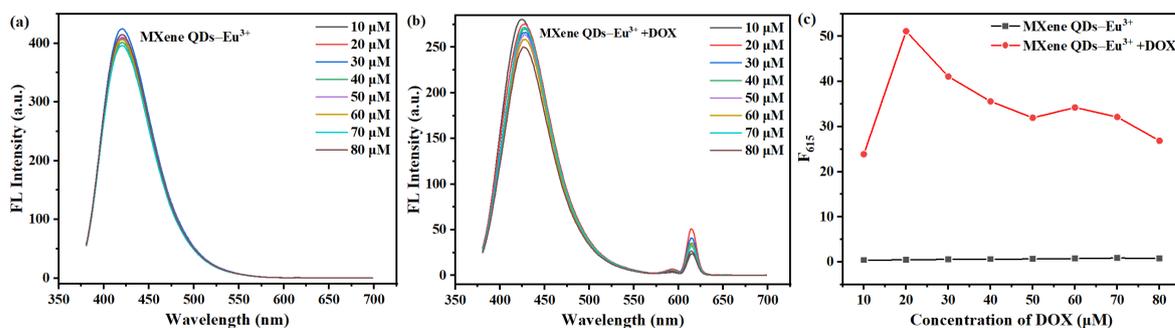


Figure 6. Effects of different Eu³⁺ concentrations on the fluorescence spectra of MXene QD-Eu³⁺ before (a) and after (b) addition of DOX. Effect of different Eu³⁺ concentrations on the fluorescence intensity at 615 nm (c) before and after addition of MXene QD-Eu³⁺ to DOX

图 6. 不同 Eu³⁺浓度对 MXene QDs-Eu³⁺ 加入 DOX 前(a)和后(b)荧光光谱的影响; 不同 Eu³⁺浓度对 MXene QDs-Eu³⁺ 加入 DOX 前与后 615 nm (c)处荧光强度的影响

3.2.4. 响应时间的优化

如图 7(a)所示: 响应时间的变化对 MXene QDs-Eu³⁺ 加入 DOX 后的荧光响应有显著影响。如图 7(b)中所示, 我们可以明显发现 MXene QDs-Eu³⁺ 加入 DOX 后在 615 nm 处的荧光强度伴随着响应时间的增大会迅速提高, 当 MXene QDs-Eu³⁺ 和 DOX 反应至 10 min 时, MXene QDs-Eu³⁺ 对 DOX 在 615 nm 处的特

征发光强度达到最大值,在此时间点往后至 60 min 内荧光强度都维持相对稳定。因此选择响应时间 10 min 为优化条件。

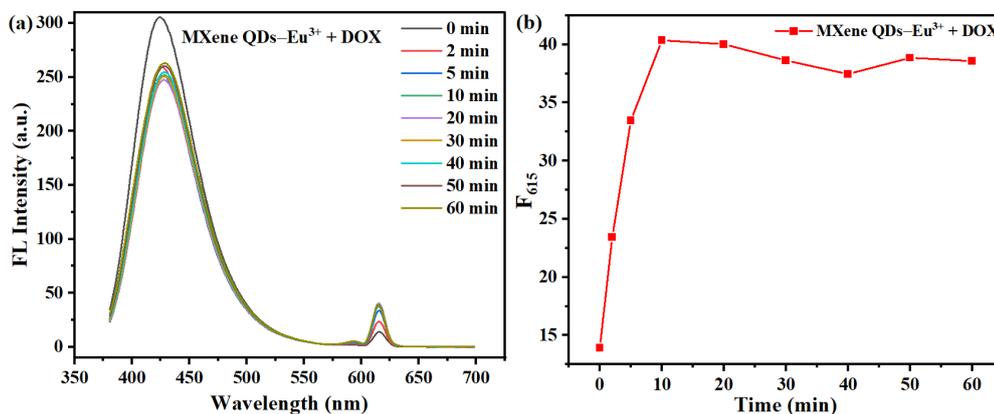


Figure 7. Different response time on MXene QDs-Eu³⁺ after joining DOX (a) the influence of the fluorescence spectrum. Effect of different response times on the fluorescence intensity at 615 nm (b) after addition of MXene QDs-Eu³⁺ to DOX

图 7. 不同响应时间对 MXene QDs-Eu³⁺加入 DOX 后(a)荧光光谱的影响;不同响应时间对 MXene QDs-Eu³⁺加入 DOX 后 615 nm (b)处荧光强度的影响

3.3. MXene QDs-Eu³⁺荧光探针对 DOX 的定量分析

利用荧光光谱仪测定了加入不同浓度 DOX 后 MXene QDs-Eu³⁺探针体系的荧光光谱变化, MXene QDs-Eu³⁺对 DOX 的荧光响应结果具体如下: 如图 8(a)所示, 在添加 DOX 前, MXene QDs-Eu³⁺荧光探针只有 MXene QDs 的特征荧光, 未出现 Eu³⁺的特征荧光。添加 DOX 后, 随着 DOX 浓度增加, MXene QDs-Eu³⁺中 MXene QDs 的特征荧光强度降低, 而 Eu³⁺在 615 nm 处的特征荧光显著增强。此外, 如图 8(b)所示: F₆₁₅/F₄₂₁ 随着 DOX 浓度的增加而逐渐增大。对于 DOX, 获得了 F₆₁₅/F₄₂₁ 对 DOX 浓度(C_{DOX})在 0~30 μM 范围内的良好线性相关性, 线性方程为 F₆₁₅/F₄₂₁ = 0.0073C_{DOX} - 0.0041, 相关系数 R² = 0.9877。

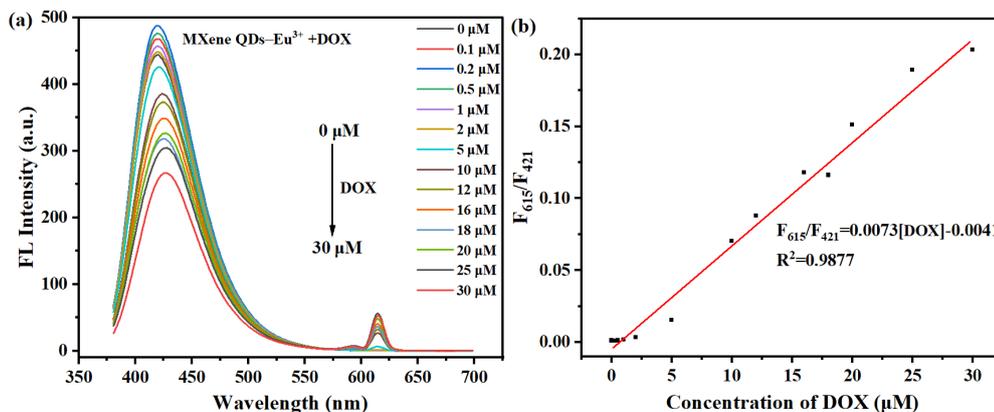


Figure 8. (a) Fluorescence response spectra of the probe in the presence of DOX at different concentrations. (b) Linear relationship between F₆₁₅/F₄₂₁ and DOX concentration

图 8. (a) 不同浓度 DOX 存在下探针的荧光响应光谱; (b) F₆₁₅/F₄₂₁ 与 DOX 浓度的线性关系图

3.4. MXene QDs-Eu³⁺荧光探针对 DOX 的选择性检测

实际样品应用中通常存在一些离子会影响到实验结果。为了考察 MXene QDs-Eu³⁺对 DOX 的选择性,

探究了环境样品中可能共存阳离子(Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+})、阴离子(F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CH_3COO^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-})对 DOX 荧光探针响应的影响。结果表明,把 DOX 加到 MXene QDs-Eu³⁺ 荧光探针中,观察到明显的荧光淬灭,而加入其他离子时,没有发生明显的荧光减弱,如图 9(a) 所示,这表明 MXene QDs-Eu³⁺ 荧光探针对于 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CH_3COO^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 的响应较弱,对 DOX 的响应明显。图 9(b) 中,当探针与 25 μM 常见阴阳离子干扰物反应时,观察到 F_{615}/F_{421} 没有显著得到信号变化。因此, MXene QDs-Eu³⁺ 对 DOX 具有选择性荧光响应。

实际样品应用中通常存在一些有机物会影响到实验结果。为了考察 MXene QDs-Eu³⁺ 对 DOX 的选择性,探究了环境样品中可能共存有机物(土霉素、甲烯土霉素、四环素、金霉素、环丙沙星、诺氟沙星、D-丙氨酸、L-亮氨酸、L-半胱氨酸、L-谷氨酸、烟酸、多巴胺)对荧光探针响应 DOX 的影响。结果表明,如图 9(c),只有在加入 DOX 后, Eu³⁺ 的特征荧光才明显增强。此外, MXene QDs-Eu³⁺ 探针对于土霉素、甲烯土霉素、四环素和金霉素具有轻微荧光响应,使 MXene QDs-Eu³⁺ 的荧光发生轻微淬灭,而 MXene QDs-Eu³⁺ 探针对于 D-丙氨酸、L-亮氨酸、L-半胱氨酸、L-谷氨酸、烟酸、多巴胺、环丙沙星和诺氟沙星几乎没有荧光响应。如图 9(d),当探针与 25 μM 其他抗生素以及常见氨基酸和葡萄糖等干扰物反应时,观察到 F_{615}/F_{421} 没有显著得到信号变化。以上结果表明 MXene QDs-Eu³⁺ 可以实现对 DOX 的选择性检测。

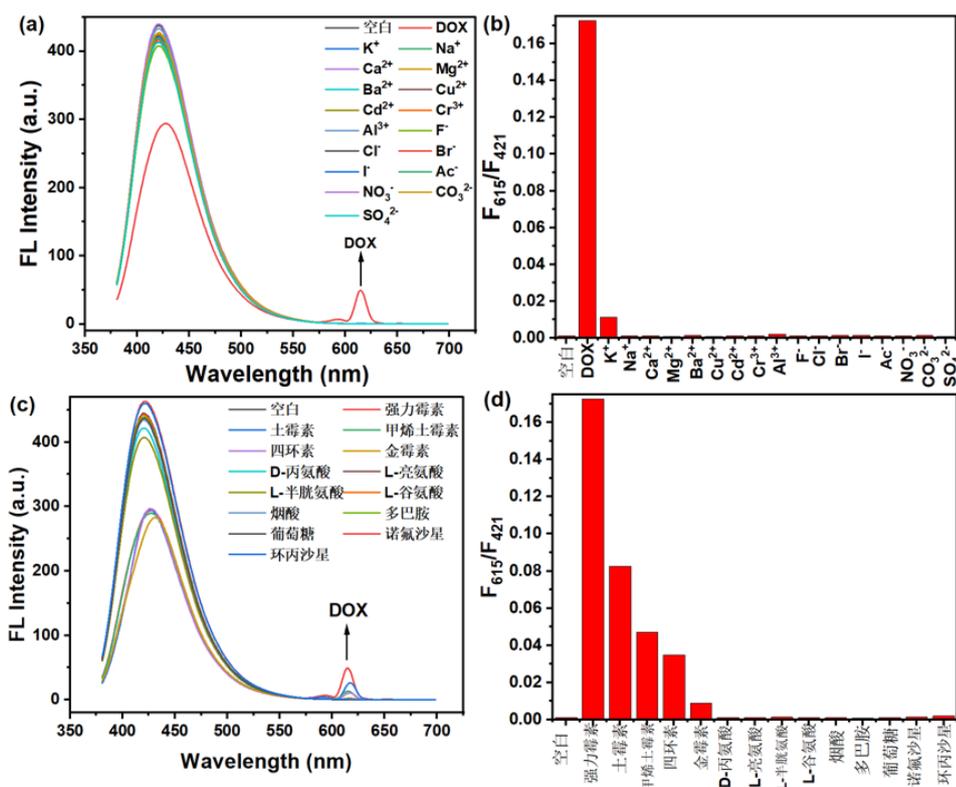


Figure 9. (a) Fluorescence response spectra of the probe after adding DOX or other cations; (b) The value of F_{615}/F_{421} after the addition of DOX or other anions to the probe; (c) Fluorescence response spectrum of the probe after addition of DOX or other antibiotics or organic disruptors; (d) F_{615}/F_{421} values after the addition of DOX or other antibiotics or organic disruptors to the probe

图 9. (a) 探针在加入 DOX 或其他阴阳离子后的荧光响应光谱; (b) 探针在加入 DOX 或其他阴阳离子后 F_{615}/F_{421} 的值; (c) 探针在加入 DOX 或其他抗生素或有机干扰物后的荧光响应光谱; (d) 探针在加入 DOX 或其他抗生素或有机干扰物后 F_{615}/F_{421} 的值

4. 结论

本工作成功开发了一个 MXene QDs-Eu³⁺双响应荧光体系, 作为荧光探针用于 DOX 的灵敏和可视化测定。主要结论如下:

(1) 以尿酸和单层 Ti₃CN 为原料, 采用水热法制备得到 MXene QDs, MXene QDs 可实现对不同 MXene QDs 浓度、不同 pH、不同 Eu³⁺浓度和不同响应时间的荧光响应。

(2) 通过 MXene QDs 与 Eu³⁺进行自组装配位制备得到 MXene QDs-Eu³⁺双发射荧光探针, DOX 的加入可以增强 Eu³⁺荧光, 归因于 DOX 与 MXene QDs 之间的内滤效应引起了 MXene QDs 发生静态荧光淬灭, 而 DOX 与探针中的 Eu³⁺的配位结合导致其向 Eu³⁺发生能量转移, 敏化 Eu³⁺发光, 此外, MXene QDs 可以通过有效消除由 H₂O 分子引起的淬灭效应, 进而进一步增强 Eu³⁺荧光。

(3) 其中, MXene QDs 浓度为 0.04 g/L, pH 为 7.0, Eu³⁺浓度为 20 μM, 响应时间为 10 min。

(4) 基于该荧光探针的双发射荧光响应信号, 可实现 DOX 的比率检测和可视化检测, 可用于 DOX 在 0~30 μmol/L 范围内的定量检测。MXene QDs-Eu³⁺体系可实现对 DOX 的良好选择性检测, 说明其在实际样品检测中具有良好应用潜力。

基金项目

本项目由江苏省大学生创新创业训练计划项目(No.202310304102Y)支持。

参考文献

- [1] 兰文波, 贺莉萍, 刘瑜, 等. 四环素类抗生素微观分子特性的理论研究[J]. 精细化工中间体, 2019, 49(2): 19-22, 25.
- [2] 孙广龙, 胡立宏. 四环素类抗生素的研究进展[J]. 药学研究, 2017, 36(1):1-5.
- [3] 刘长青, 廖楚健, 周素莲, 等. 基于 ZnSe-碳量子点荧光共振能量转移体系检测盐酸强力霉素[J]. 分析科学学报, 2022, 38(6): 705-710.
- [4] Dawre, S. (2022) Development and Validation of Stability Indicating RP-HPLC Method for Simultaneous Determination of Doxycycline and Rifampicin in Polymeric Nanoparticles. *Current Chromatography*, **9**, e070322201805. <https://doi.org/10.2174/2213240609666220307110010>
- [5] Mileva, R. (2019) Determination of Free Doxycycline Concentrations in the Plasma and Milk of Sheep and in the Plasma of Rabbits by Using the HPLC Method. *Macedonian Veterinary Review*, **42**, 123-130. <https://doi.org/10.2478/macvetrev-2019-0016>
- [6] Vera-Candioti, L., Olivieri, A.C. and Goicoechea, H.C. (2010) Development of a Novel Strategy for Preconcentration of Antibiotic Residues in Milk and Their Quantitation by Capillary Electrophoresis. *Talanta*, **82**, 213-221. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.04.023>
- [7] Moreno-González, D., Krulišová, M., Gámiz-Gracia, L. and García-Campaña, A.M. (2017) Determination of Tetracyclines in Human Urine Samples by Capillary Electrophoresis in Combination with Field Amplified Sample Injection. *Electrophoresis*, **39**, 608-615. <https://doi.org/10.1002/elps.201700288>
- [8] Tittlemier, S.A., Drul, D., Lake, B., Zirdum, T., Hammond, E., Sobering, D., *et al.* (2017) Evaluation of a Commercially Available Enzyme-Linked Immunosorbent Assay and a Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometric Method for the Analysis of Glyphosate in Wheat, Oats, Barley, Malt, and Lentils. *Cereal Chemistry*, **94**, 1028-1036. <https://doi.org/10.1094/cchem-01-17-0021-r>
- [9] An, L., Wang, Y., Pan, Y., Tao, Y., Chen, D., Liu, Z., *et al.* (2016) Development and Validation of a Sensitive Indirect Competitive Enzyme-Linked Immunosorbent Assay for the Screening of Florfenicol and Thiamphenicol in Edible Animal Tissue and Feed. *Food Analytical Methods*, **9**, 2434-2443. <https://doi.org/10.1007/s12161-016-0436-3>
- [10] 孙亚萍. 电化学分析法在测定水总硬度中的应用[J]. 化学工程与装备, 2023(11): 198-200.
- [11] 陈健, 刘木华, 袁海超, 等. 基于同步荧光光谱的鸡肉中抗生素残留量快速检测[J]. 农业机械学报, 2021, 52(10): 394-401.
- [12] Fu, Y., Liu, T., Zhang, Z., Li, H., Li, W. and Huang, M. (2022) The Crosstalk Fluorescence Spectroscopy Analysis

Principle and an Accurate Fluorescence Quantitative Method for Multi-Composition Fluorescence Substances. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **280**, Article ID: 121472. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121472>

- [13] 韩磊. 比率荧光和可视化传感器的构建及其在环境和食品分析中的应用研究[D]: [博士学位论文]. 重庆: 西南大学, 2021.
- [14] Lee, M.H., Kim, J.S. and Sessler, J.L. (2015) Small Molecule-Based Ratiometric Fluorescence Probes for Cations, Anions, and Biomolecules. *Chemical Society Reviews*, **44**, 4185-4191. <https://doi.org/10.1039/c4cs00280f>
- [15] Shi, X., Fan, Y., Xu, J., Qi, H., Chai, J., Sun, J., *et al.* (2018) Layer-Structured Lanthanide Coordination Polymers Constructed from 3, 5-Bis(3, 5-Dicarboxylphenyl)-Pyridine Ligand as Fluorescent Probe for Nitroaromatics and Metal Ions. *Inorganica Chimica Acta*, **483**, 473-479. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.08.050>
- [16] Wang, L., Zhang, J., An, X. and Duan, H. (2020) Recent Progress on the Organic and Metal Complex-Based Fluorescent Probes for Monitoring Nitric Oxide in Living Biological Systems. *Organic & Biomolecular Chemistry*, **18**, 1522-1549. <https://doi.org/10.1039/c9ob02561h>
- [17] 李红, 赵媛媛, 彭浩南. 多巴胺基纳米材料在生物医药中的应用[J]. 化学进展, 2018, 30(8): 1228-1241.