

基于H₂L-ZnTb的OTC-HCl传感器的合成与荧光传感性能

刘艾静

兰州交通大学化学化工学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2025年9月5日; 录用日期: 2025年9月30日; 发布日期: 2025年10月17日

摘 要

本文系统研究了稀土配合物H₂L-ZnTb溶液的发光性质及其对盐酸土霉素(OTC-HCl)的荧光传感性能。实验表明, H₂L-ZnTb在DMSO溶液中经355 nm激发产生Tb³⁺的特征发射峰, 显示出优异的稀土发光特性和良好的相纯度。进一步的传感实验发现, H₂L-ZnTb对多种抗生素表现出特异性响应, 仅OTC-HCl能显著猝灭其荧光。滴定实验结果表明, 其对OTC-HCl的检测限(LOD)为14.63 nM。机理研究表明, OTC-HCl的紫外吸收与H₂L-ZnTb激发光谱的显著重叠导致内过滤效应(IFE), 从而引起荧光猝灭。作为最有前途的化学传感器之一, H₂L-ZnTb可以有效地应用于OTC-HCl的检测。

关键词

稀土配合物, 荧光猝灭, 抗生素检测

Synthesis and Fluorescence Sensing Performance of H₂L-ZnTb-Based Sensors toward OTC-HCl

Aijing Liu

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

Received: September 5, 2025; accepted: September 30, 2025; published: October 17, 2025

Abstract

This study systematically investigates the luminescent properties of the rare-earth complex H₂L-ZnTb solution and its fluorescence sensing performance toward oxytetracycline hydrochloride (OTC-HCl). Experiments demonstrate that H₂L-ZnTb exhibits characteristic Tb³⁺ emission peaks upon 355 nm

excitation in DMSO solution, thus revealing excellent rare-earth luminescence characteristics and good phase purity. Further sensing experiments reveal that H₂L-ZnTb exhibits specific responses to multiple antibiotics, with only OTC-HCl significantly quenching its fluorescence. Titration results indicate a limit of detection (LOD) of 14.63 nM for OTC-HCl. Mechanistic studies indicate that the significant overlap between OTC-HCl's UV absorption and H₂L-ZnTb excitation spectrum induces an inner filter effect (IFE), leading to fluorescence quenching. As one of the most promising chemical sensors, H₂L-ZnTb can be effectively applied to the detection of OTC-HCl.

Keywords

Lanthanide Complex, Fluorescence Quenching, Antibiotic Detection

Copyright © 2025 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(TCs), 包括四环素(TC)、盐酸土霉素(OTC-HCl)、金霉素(CTC)及其衍生物, 是一类具有广谱抗菌活性、低毒性和具有较高经济性的抗生素, 广泛应用于人类和动物细菌感染的治疗, 还可以作为亚治疗剂量的饲料添加剂促进畜禽生长[1]。它们通过抑制细菌蛋白质合成来阻止病原菌的生长和繁殖, 对革兰氏阳性菌和部分革兰氏阴性菌均具有良好的抑制效果。以 OTC-HCl 为例, 其因高效、便捷和性价比优势而在医疗和畜牧业中被广泛使用。然而, OTC-HCl 在体内代谢不完全, 大多以原形随尿液和粪便排出, 因而在环境中广泛残留, 此外, 医疗废物排放、畜牧业的过度使用、污水灌溉和化肥施用等途径使其在土壤、水体及农产品中累积[2]。过量残留的 OTC-HCl 通过食物链进入人体, 可能引发牙齿变色、过敏反应、肝损伤、胃肠道疾病等健康问题, 同时还可能诱导微生物耐药性, 甚至导致“超级细菌”的出现, 这无一不凸显了抗生素滥用的严重性[3]。鉴于其不良的生态毒理效应及对人类健康的潜在风险, 四环素类抗生素污染已成为全球关注的环境问题。欧盟与美国食品药品监督管理局(FDA)分别规定, 牛奶中四环素的最大残留量不得超过 225 nM 和 676 nM。这一严格标准进一步表明, 建立灵敏、准确且高选择性的检测与去除方法是十分迫切的。对四环素类抗生素残留的有效监测和控制有利于保障生态环境与公共健康安全[4]。

传统的四环素类抗生素的检测方法包括高效液相色谱(HPLC)、液相色谱-质谱联用(LC-MS)、毛细管电泳(CE)、电化学法、紫外光谱法以及酶联免疫吸附测定(ELISA) [5]-[7]等。这些方法具有较高的灵敏度和选择性, 但普遍存在操作复杂、设备昂贵、样品前处理繁琐、耗时较长等问题, 从而限制了其在实际检测中的应用。近年来, 荧光分析法因其高灵敏度、良好选择性、操作简便、响应快速和适用于原位检测等优势受到广泛关注。基于荧光传感策略的四环素检测方法被多次报道, 例如量子点(QDs)、分子印迹聚合物(MIPs)、金属纳米簇及金属有机框架(MOFs) [8]-[10]等。其中, 碳量子点因来源丰富、制备简便和优异的荧光性能, 被广泛应用于 OTC-HCl 检测。然而, 碳量子点在荧光发射方面仍存在局限, 如发射强度低、光学稳定性差以及发射波长受限, 同时部分量子点含有重金属元素, 可能带来环境污染和生物毒性风险。因此, 开发一种简便、廉价且高选择性的荧光检测方法, 对 OTC-HCl 的快速定量监测具有重要意义。

金属有机框架(MOFs)因其结构可设计性和优异的物理化学性能, 在荧光传感领域受到广泛关注[11]。与过渡金属 MOFs 相比, 镧系金属有机框架(LnMOFs)具有高量子产率、大斯托克斯位移、长寿命及锐线发射等独特光学特性, 其发光主要依赖于“天线效应”, 即有机配体吸收能量后将其转移至镧系离子,

显著增强其发射强度。凭借多孔结构和可调控的配位环境, LnMOFs 可被应用于金属离子、阴离子、有机小分子及硝基芳香化合物的荧光检测, 展现出快速、灵敏和选择性优异的优势[12] [13]。

综上所述, $\text{H}_2\text{L-ZnTb}$ 兼具优异的稀土发光特性和良好的相纯度, 为在荧光探针和功能材料中的应用提供了可能。基于此, 本研究系统评估了 $\text{H}_2\text{L-ZnTb}$ 在 DMSO 介质中对 OTC-HCl 的选择性识别与超灵敏检测性能, 并进一步探讨了其猝灭机理, 为抗生素检测和相关领域的应用提供新的思路。

2. 实验

2.1. 实验方法

(1) 以水杨酸甲酯、3-氨基苄胺为反应原料合成中间体 N-(3-氨基苄基)-2-羟基苯甲酰胺, 再使中间体与 5-硝基水杨醛发生胺醛缩合反应得到配体 H_2L : 2-羟基-N-(3-((2-羟基-5-硝基亚苄基)氨基)苄基)苯甲酰胺。

(2) 称取 0.05 mmol H_2L 加入到 50 ml 的烧瓶中, 加入一定量的乙腈和甲醇, 搅拌让其刚好溶解, 加入 15 μL 的三乙胺去除配体中的质子氢, 搅拌 0.5 h 后, 称取 0.0149 g (0.05 mmol) 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 加入到上述溶液中, 观察到立即出现黄绿色沉淀, 搅拌 2 h 后接着称取 0.0227 g (0.05 mmol) 的 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到悬浊液中, 继续搅拌 2 h。过滤收集沉淀, 即得到了一种杂金属化合物 $\text{H}_2\text{L-ZnTb}$ 。

2.2. 测试与表征

使用 Hitachi F-7000 荧光光谱仪和 Cary 系列紫外-可见-近红外分光光度计对 $\text{H}_2\text{L-ZnTb}$ 的荧光性能和传感性能进行测试, 使用粉末 X 射线衍射仪(Rigaku D/Max 2200 PC)对 $\text{H}_2\text{L-ZnTb}$ 进行表征。

2.3. 发光传感实验

为了在 DMSO 体系下检测 OTC-HCl, 制备 1.0 mg/ml 的 LZnEu DMSO 溶液, 将 2.0 mg 晶体加入 2 ml 的 DMSO 溶液中, 超声处理得到澄清溶液。在 DMSO 中配置 1×10^{-2} M 的抗生素溶液, 分别称取 4.97 mg、3.73 mg、1.71 mg、7.34 mg、4.07 mg、2.25 mg、1.98 mg 和 2.38 mg 的盐酸土霉素(OTC-HCl)、青霉素钾(PG)、MDZ(甲硝唑)、EM(红霉素)、HY(林可霉素)、FZD(呋喃唑酮)、NFZ(呋喃西林)以及 NFT(呋喃妥英)溶解于 1 ml 的 DMSO 中, 在激发波长为 355 nm 下记录荧光光谱。

3. 结果与讨论

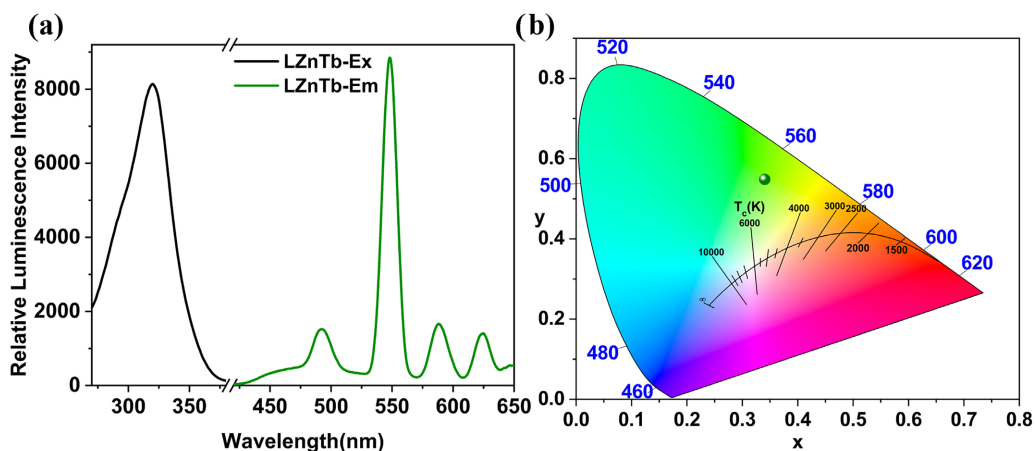


Figure 1. (a) Excitation and emission spectra of $\text{H}_2\text{L-ZnTb}$; (b) CIE chromaticity coordinates corresponding to the emission peaks of $\text{H}_2\text{L-ZnTb}$

图 1. (a) $\text{H}_2\text{L-ZnTb}$ 的激发和发射光谱; (b) $\text{H}_2\text{L-ZnTb}$ 发射峰对应的 CIE 色度坐标图

对稀土配合物 $\text{H}_2\text{L-ZnTb}$ 溶液的荧光性能进行了系统研究。如图 1 所示, 在 355 nm 激发下, 样品呈现出 Tb^{3+} 的特征发射峰, 分别位于 492 nm、548 nm、588 nm 和 624 nm, 对应于 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 6, 5, 4, 3$) 的跃迁, 且未观察到配体本身的发射, 说明 DMSO 能有效敏化 Tb^{3+} 的发光。此外, 在 365 nm 紫外灯照射下, $\text{H}_2\text{L-ZnTb}$ 溶液展现出明亮的绿色发光, 其 CIE 坐标为 (0.3405, 0.5484)。这些结果表明 $\text{H}_2\text{L-ZnTb}$ 具有优异的稀土发光特性, 在发光材料方面具有较大的应用潜力。

图 2 中所示的 $\text{H}_2\text{L-ZnTb}$ 的 cif 文件的模拟图案与实验所得的 PXRD 图案一致, 表明其样品具有良好的相纯度[14]。

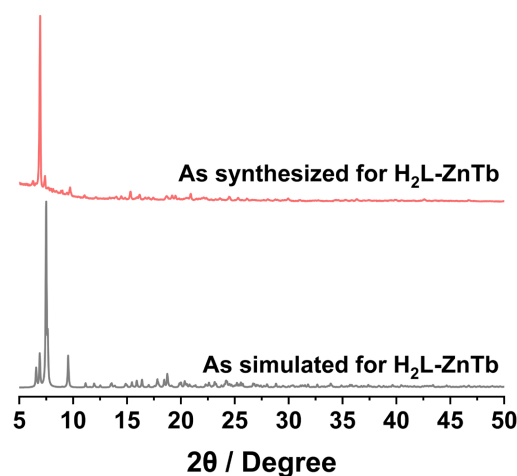


Figure 2. Simulated and experimental PXRD patterns of $\text{H}_2\text{L-ZnTb}$

图 2. $\text{H}_2\text{L-ZnTb}$ 的模拟与实验 PXRD 图谱

基于 $\text{H}_2\text{L-ZnTb}$ 的优异发光性能, 进一步研究了其在 DMSO 中对盐酸土霉素(OTC-HCl)的传感能力。将 2 mL $\text{H}_2\text{L-ZnTb}$ 溶液置于石英比色皿中, 逐步加入 1 μL 各抗生素溶液并记录荧光光谱。如图 3(a)所示, 虽然部分抗生素使荧光强度有所降低, 但仅有 OTC 引起了显著猝灭, 表明 $\text{H}_2\text{L-ZnTb}$ 对其具有良好的选择性。根据公式 $(1 - I/I_0) \times 100\%$ 计算猝灭效率 (I_0 与 I 分别为加样前后的 546 nm 发射强度), 结果显示 OTC-HCl 导致的猝灭效率高达 95.89%。由此可见, $\text{H}_2\text{L-ZnTb}$ 在 DMSO 介质中可作为对 OTC-HCl 灵敏响应且具有良好选择性的荧光传感器。

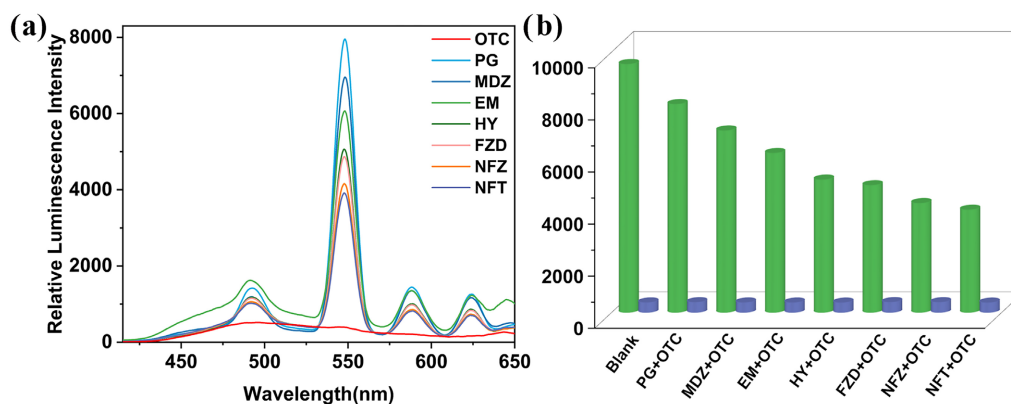


Figure 3. (a) Emission spectra of sensors after adding different antibiotics solution; (b) Competitive experiment for detecting OTC with sensors in the presence of different antibiotics solution

图 3. (a) 加入不同抗生素后传感器的发射光谱; (b) 传感器在不同抗生素存在下检测 OTC 的竞争实验

随后,通过荧光猝灭滴定实验进一步评估了 $\text{H}_2\text{L-ZnTb}$ 传感器对 OTC-HCl 的检测性能。如图 4(a)所示,随着 OTC-HCl 浓度由 0 增至 $225\ \mu\text{M}$, $548\ \text{nm}$ 处的荧光强度由 9539 逐渐下降至 385.2,之后继续加入 OTC-HCl 时荧光信号基本保持稳定。利用 Stern-Volmer (SV)方程进行线性拟合(图 4(b)),在浓度低于 $130\ \mu\text{M}$ 时呈现良好的线性关系($R^2 = 0.9941$),对应的 K_{sv} 值为 $6.562 \times 10^7\ \text{M}^{-1}$ 。根据公式 $\text{LOD} = 3\delta/K_{\text{sv}}$ 计算出检测限为 $14.63\ \text{nM}$ (其中 $3\delta = 0.0096$, 3δ 是取自 10 次平行测量的标准差)。结果表明, $\text{H}_2\text{L-ZnTb}$ 对 OTC-HCl 具有快速响应和显著信号变化的特性,可作为高效、灵敏的传感分子用于 DMSO 介质中 OTC-HCl 的检测。

基于上述光谱分析结果,本研究明确了荧光探针 $\text{H}_2\text{L-ZnTb}$ 对 OTC-HCl 的荧光响应机制。如图 5(a)所示,OTC-HCl 的紫外吸收光谱与 $\text{H}_2\text{L-ZnTb}$ 的激发光谱存在显著重叠。随着 OTC-HCl 的加入,其在激发波长处对入射光产生竞争性吸收,导致实际用于激发探针的光强减弱,从而引起荧光信号的降低。该过程主要源于激发光内滤效应(IFE)。此外,如图 5(b)所示,我们还通过计算得到 OTC-HCl 的紫外-可见吸收光谱和 $\text{H}_2\text{L-ZnTb}$ 的激发光谱的重叠积分为 34.922,进一步证明了内滤效应可以有效发生。基于此机理,建立了对 OTC-HCl 的定量检测方法。

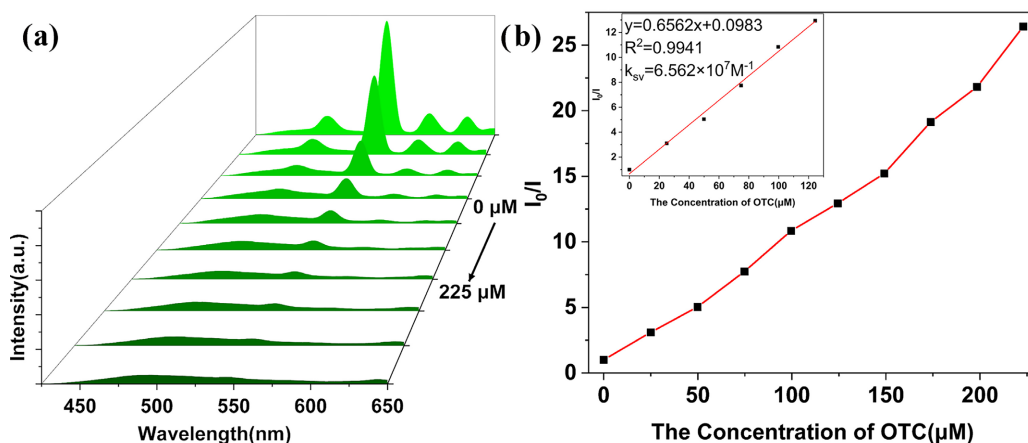


Figure 4. (a) Fluorescence titration diagram of sensors response to OTC ($0\sim 225\ \mu\text{M}$); (b) The relationship between the Stern-Volmer of sensors and the increase in OTC concentration.

图 4. (a) 传感器对 OTC ($0\sim 225\ \mu\text{M}$) 的荧光滴定图; (b) 传感器的 Stern-Volmer 与 OTC 浓度增加的关系

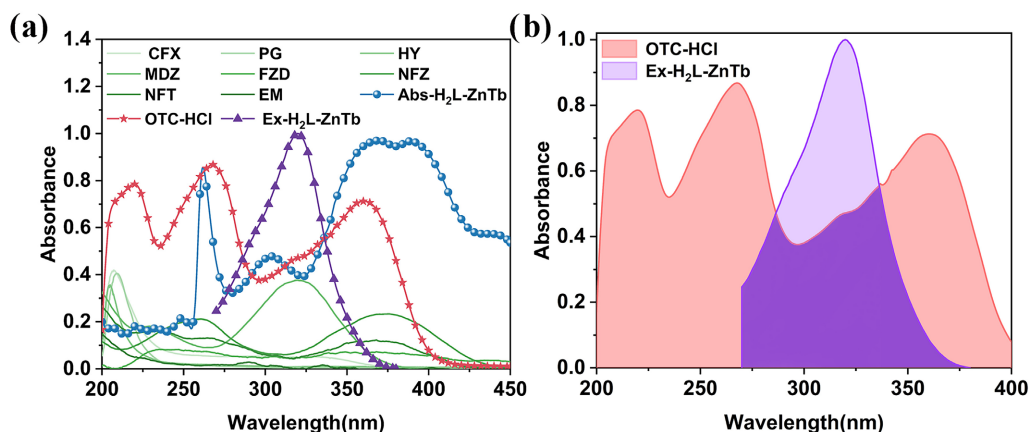


Figure 5. (a) Excitation of sensors and UV absorption spectra of antibiotics; (b) Overlapping integral area of the sensor excitation spectrum and OTC UV absorption spectrum

图 5. (a) 传感器的激发光谱以及抗生素的紫外吸收光谱; (b) 传感器激发光谱和 OTC 的紫外吸收光谱重叠积分面积

4. 结论

本研究系统考察了稀土配合物 $\text{H}_2\text{L-ZnTb}$ 的发光性能及其在 DMSO 介质中对盐酸土霉素(OTC-HCl)的传感特性。结果显示, $\text{H}_2\text{L-ZnTb}$ 在 355 nm 激发下表现出典型的 Tb^{3+} 发射, 呈现明亮的绿色荧光, 且具有良好的相纯度。荧光猝灭实验表明, 该配合物能够实现对 OTC-HCl 的高效识别与超灵敏检测。其猝灭效率高达 95.89%, 检测限低至 14.63 nM, 且对多种抗生素表现出良好的抗干扰性。机理研究进一步揭示, 荧光猝灭主要来源于内过滤效应(IFE)。综上, $\text{H}_2\text{L-ZnTb}$ 可作为一种对 OTC-HCl 高效、灵敏响应的荧光探针, 在抗生素检测、环境监测及食品安全等领域展示出广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Wen, W., Ai, W., Yun, Z., Cai, Y., Si, F., Ulli, E., *et al.* (2025) A Multifunctional Fluorescent Probe Based on a Tb Coordination Polymer for the Efficient Detection of Phosphate Anions and Tetracycline Hydrochloride Antibiotics in Aqueous Media. *Journal of Luminescence*, **285**, Article 121320. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2025.121320>
- [2] Ran, J.M., Yang, L., Liu, C.T., Liu, Q.H., Liu, Y.L., Li, S.J., Fu, Y. and Ye, F. (2024) A Novel Fluorescence Platform for Specific Detection of Tetracycline Antibiotics Based on [MQDA-Eu³⁺] System. *Science of The Total Environment*, **931**, Article 172866. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.172866>
- [3] Guo, Y., He, Z., Chen, J., Chen, L., Xie, K., Zhang, T., Zhang, G., Dai, G., *et al.* (2021) Simultaneous Determination of Tetracyclines and Fluoroquinolones in Poultry Eggs by UPLC Integrated with Dual-Channel-Fluorescence Detection Method. *Molecules*, **26**, Article 5684. <https://doi.org/10.3390/molecules26185684>
- [4] Guo, X., Niu, J., Meng, Y., Ma, Y., Fu, R., Liu, J., Hai, X., Li, H., Zhang, Y. and Di, X. (2025) A Ratiometric Fluorescence Sensor Based on Eu³⁺ Doped LDH@Cmch Gel for Visual Detection and Effective Adsorption of Tetracycline Antibiotics. *Carbohydrate Polymers*, **360**, Article 123615. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2025.123615>
- [5] Campana, A.M. (2017) Evaluation of A Multiresidue Capillary Electrophoresis Quadrupole-Time-of-Flight Mass Spectrometry Method for the Determination of Antibiotics in Milk Samples. *Journal of Chromatography A*, **1510**, 100-107. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.06.055>
- [6] Al-Afy, N., Sereshti, H., Hijazi, A. and Rashidi Nodeh, H. (2018) Determination of Three Tetracyclines in Bovine Milk Using Magnetic Solid Phase Extraction in Tandem with Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Coupled with HPLC. *Journal of Chromatography B*, **1092**, 480-488. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2018.06.049>
- [7] Hao, J., Liu, P., Yuan, H., Peng, Y., Hong, Q. and Liu, M. (2016) Rapid Detection of Tetracycline Residues in Duck Meat Using Surface Enhanced Raman Spectroscopy. *Journal of Spectroscopy*, **1**, Article 1845237. <https://doi.org/10.1155/2016/1845237>
- [8] Liu, X., Hong, D., Zhang, D. and Jiang, Y. (2024) Carbon Dots-Functionalized Metal-Organic Framework for the Dual Detection of Tetracycline and Norfloxacin. *Journal of Molecular Structure*, **1312**, Article 138567. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.138567>
- [9] Guo, M., Wang, R., Jin, Z., Zhang, X., Jokerst, J. V., Sun, Y. and Sun, L. (2022) Hyperbranched Molecularly Imprinted Photoactive Polymers and Its Detection of Tetracycline Antibiotics. *ACS Applied Polymer Materials*, **4**, 1234-1242. <https://doi.org/10.1021/acsapm.1c01633>
- [10] Wang, C.Y., Wang, C.C., Zhang, X.W., Ren, X.Y., Yu, B., Wang, P., Zhao, Z.X. and Fu, H. (2022) A New Eu-MOF for Ratiometrically Fluorescent Detection Toward Quinolone Antibiotics and Selective Detection toward Tetracycline Antibiotics. *Chinese Chemical Letters*, **33**, 1353-1357. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2021.08.095>
- [11] Li, C., Zeng, C., Chen, Z., Jiang, Y., Yao, H., Yang, Y. and Wong, W.T. (2020) Luminescent Lanthanide Metal-Organic Framework Test Strip for Immediate Detection of Tetracycline Antibiotics in Water. *Journal of Hazardous Materials*, **384**, Article 121498. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121498>
- [12] Li, R., Wang, W., E.-S. M., Su, K., He, P. and Yuan, D. (2021) Ratiometric Fluorescence Detection of Tetracycline Antibiotic Based on A Polynuclear Lanthanide Metal-Organic Framework. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **330**, Article 129314. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.129314>
- [13] Zhang, C., Lu, K., Li, L., Lei, W., Xia, M. and Wang, F. (2024) A Water-Stabilized Tb-MOF can be Used as A Sensitive and Selective Fluorescence Sensor for the Detection of Oxytetracycline Hydrochloride. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **304**, Article 123379. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.123379>
- [14] Yan, J., Song, J., Yang, Y., Song, X. and Wang, L. (2025) Hydrogen-Bond-Regulated Tb³⁺-Centered Emission in a ZnII-TbIII Heterometallic Compound for Water Sensing in Ethanol and Gasoline. *Inorganic Chemistry*, **64**, 1939-1950. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c04678>