

# 基于RhB@ZIF-8比率型荧光传感器的制备及其在环境检测方面的应用研究

郭玉洁<sup>1</sup>, 蔡博文<sup>2</sup>, 徐环<sup>3</sup>, 张茂峰<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥

<sup>2</sup>中国科学技术大学苏州高等研究院, 江苏 苏州

<sup>3</sup>中国科学院合肥物质科学研究院固体物理研究所, 安徽 合肥

收稿日期: 2024年2月26日; 录用日期: 2024年5月6日; 发布日期: 2024年5月14日

## 摘要

本文通过一种在MOF晶体形成过程中将染料封装的方法, 合成了一种单波长下单发射的比率荧光材料RhB@ZIF-8。基于RhB@ZIF-8构建的荧光传感器能够对盐酸多西环素(Dox)快速响应, 检测限低至0.026  $\mu\text{M}$ 。将该方法应用到实际样品中Dox的测定, 加标回收率在91%~103%范围内, 相对标准偏差为0.59%~1.34%。此外, 利用RhB@ZIF-8制备的荧光传感试纸, 对实际样品中Dox的检测适用性良好。该传感器具有操作简单、灵敏度高、选择性好、可视化检测等优点, 有望实现对实际环境中Dox的快速目视化检测。

## 关键词

ZIF-8, 主-客体复合, 配位螯合, 分子内氢键, 抗生素检测

# Preparation of Ratio Fluorescence Sensor Based on RhB@ZIF-8 and Its Application in Environmental Detection

Yujie Guo<sup>1</sup>, Bowen Cai<sup>2</sup>, Huan Xu<sup>3</sup>, Maofeng Zhang<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei Anhui

<sup>2</sup>Suzhou Institute for Advanced Study, University of Science and Technology of China, Suzhou Jiangsu

<sup>3</sup>Institute of Solid State Physics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei Anhui

Received: Feb. 26<sup>th</sup>, 2024; accepted: May 6<sup>th</sup>, 2024; published: May 14<sup>th</sup>, 2024

\*通讯作者。

文章引用: 郭玉洁, 蔡博文, 徐环, 张茂峰. 基于 RhB@ZIF-8 比率型荧光传感器的制备及其在环境检测方面的应用研究[J]. 化学工程与技术, 2024, 14(3): 147-156. DOI: 10.12677/hjcet.2024.143017

## Abstract

In this work, dyes were easily encapsulated during the production of MOF crystals to create the single wavelength, single emission ratio fluorescent material RhB@ZIF-8. The fluorescence sensor based on RhB@ZIF-8 can respond quickly to doxycycline hydrochloride (Dox) with a detection limit as low as 0.026  $\mu\text{M}$ . The technique was applied to the determination of Dox in real samples and the relative standard deviations were 0.59%~1.34%, and the recoveries ranged from 91% to 103%. Furthermore, there is good applicability of the fluorescence sensing paper made by RhB@ZIF-8 for the detection of Dox in real samples. The sensor has the advantages of simple operation, high sensitivity, good selectivity, visual detection, etc., and is expected to achieve rapid visual detection of Dox in the actual environment.

## Keywords

ZIF-8, Host-Object Composite, Coordination Chelation, Intramolecular Hydrogen Bond, Antibiotic Detection

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

抗生素是由微生物(细菌、真菌、放线菌等)或高等动植物在生理过程中产生的具有抗病原体活性和干扰细胞正常发育的一类化学物质,包括人们通过化学或生物等手段制得的同类化合物或结构修饰物。近几十年来,抗生素作为抗菌药物,普遍应用于治疗由细菌感染引发的各类生物体疾病,大幅降低了细菌感染导致的疾病发病率和死亡率,成为人和动物健康的重要保障[1][2]。随着抗生素在养殖业、畜牧业、制造业和城市公共卫生等领域的广泛使用,其弊端也不断暴露。抗生素滥用的最大问题就是会导致抗性基因和细菌耐药性的增强,原有的抗生素一旦失效,用药形势必然会越来越严峻[3][4]。与此同时,由于缺乏清除抗生素的废水处理基础设施,抗生素使用后会随废水排放进入水环境和土壤中,导致在环境中大量积累,严重威胁到人类的饮用水和食品安全[5][6]。盐酸多西环素是一种四环素类广谱抑菌性抗生素,其抗菌谱与四环素基本相同,但抗菌力较四环素更强,被广泛应用于治疗多种需氧革兰阳性和革兰阴性菌感染[7]。目前,已在诸多动物源性食品(如水产品、猪肉、乳制品等)中检测到包括四环素类抗生素在内的多种抗生素残留,由于抗生素不易被分解吸收,可经由食物链不断在生物体内富集,对人类健康构成极大威胁[8][9][10][11]。因此,我们有必要开发有效的技术来检测、控制和消除抗生素残留带来的风险。

荧光检测法因具有简易便携、灵敏度高和可视化等优点,近年来在分析检测领域得到飞速发展[12][13][14]。其中,荧光金属有机骨架(Luminescent metal-organic frameworks, LMOFs)是由金属离子与有机配体自组装而成的一类多孔配位聚合物材料,具有孔隙率高、结晶度高、比表面积大和组成结构可调等优点,在荧光传感领域具有巨大的优势[15][16][17]。迄今为止,研究人员们已经研究制备出了诸多性能各异的 LMOFs,并用于环境中各类污染物质的荧光检测。例如,曲阜师范大学的朱课题组发现 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe)在催化氧化非荧光物质邻苯二胺产生荧光物质的同时能够猝灭 MOFs 的本征荧光,而甲

醛和邻苯二胺反应生成席夫碱可有效抑制邻苯二胺的催化氧化过程,从而恢复 MOFs 的本征荧光。他们利用  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$  与甲醛竞争性消耗邻苯二胺的原理,设计了一种比率荧光传感器用于甲醛的特异性检测[18];天津师范大学的杨等人制备了一种  $\text{Tb-MOF}$ ,并利用  $\text{Tb-MOF}$  与硝基咪唑类抗生素对激发能量的竞争性吸收,选择性的检测包括甲硝唑在内的部分硝基咪唑类抗生素,检测限低至  $10^{-6} \text{ M}$  [19]。在众多的 LMOFs 材料中,过渡金属基 LMOFs 因其低毒性、多用性、化学稳定性而备受关注[20] [21]。

基于此,我们提出了一种主客体封装的简单方法,将廉价易得的染料分子罗丹明 B(RhB)作为客体,原位封装在高稳定性的 ZIF-8 骨架中,得到了一种高灵敏度的比率型荧光传感器,用于盐酸多西环素(Dox)的可视化检测,检测限低至  $0.026 \mu\text{M}$ 。在  $\text{RhB@ZIF-8}$  体系中加入 Dox 后,  $\text{RhB@ZIF-8}$  在 576 nm 处的荧光发射峰不断增强,同时伴随着视觉荧光颜色由红色向黄色的转变。在这项工作中,ZIF-8 作为壳体既保证了染料光稳定性,其合适的孔径和高稳定性结构也阻止了染料的泄露。此外,ZIF-8 的多孔结构可起到富集作用,为 RhB 分子与 Dox 的特异性反应提供了更多的结合位点。这种比率型荧光传感器具有出色的稳定性以及良好的选择性和抗干扰能力,为现场视觉检测 Dox,保障人类健康和食品安全提供了新方法。

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验仪器

荧光分光光谱仪(PerkinElmer LS-55);紫外-可见分光光度计(岛津 UV-2550);傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR) (PerkinElmer);X 射线光电子能谱仪(Thermo Scientific ESCALAB 250);粉末 X 射线衍射仪(Philips X Pert Pro, 荷兰);Sigma-500 场发射扫描电子显微镜(ZEISS, 德国);所有荧光照片均使用佳能 EOS600D 数码相机在 UVC 便携式紫外线灯下,在 365 nm 范围内拍摄。

### 2.2. 实验药品

六水合硝酸锌( $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、2-甲基咪唑(2-MIM)均购自阿拉丁试剂有限公司;罗丹明 B(RhB)、盐酸多西环素(Dox)、洛美沙星(Lom)、司帕沙星(Spa)、阿莫西林(Amx)、硫酸卡那霉素(Kana)、四环素(Tet)、土霉素(Otc)、培氟沙星(Pef)、黄霉素(Fla)、环丙沙星(Cpl)、左氧氟沙星(Ofi)、依诺沙星(Eno)、氯化汞( $\text{HgCl}_2$ )、氯化镉( $\text{CdCl}_2$ )、氯化铅( $\text{PbCl}_2$ )均购自国药集团化学试剂有限公司。实验用水为超纯水( $>18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ )。

### 2.3. 样品制备与检测

ZIF-8 的制备:在文献报道的基础上稍作了修改[22] [23]。将六水合硝酸锌(0.2231 g, 0.75 mmol)、2-甲基咪唑(3.0788 g, 37.5 mmol)分别加入 4 ml 和 20 ml 去离子水中。搅拌溶解后,将硝酸锌溶液与 2-甲基咪唑溶液在常温条件下搅拌混合。持续搅拌 1 min,观察到溶液由澄清迅速变成乳白色,继续搅拌 5 min 后,将悬浮液在 11 000 rpm 下离心 10 min,将得到的产品用去离子水清洗 3 次,再在  $60^\circ\text{C}$  下真空干燥 12 h。

$\text{RhB@ZIF-8}$  的制备:将六水合硝酸锌(0.2231 g, 0.75 mmol)、2-甲基咪唑(3.0788 g, 37.5 mmol)分别加入 4 ml 和 20 ml 去离子水中,搅拌形成均匀溶液。在 2-甲基咪唑溶液中加入罗丹明 B (2 ml, 1 mM)溶液,室温下搅拌 5 min 后,再将硝酸锌溶液加入混匀。继续搅拌 5 min 后,将悬浮液在 11,000 rpm 下离心 10 min,将得到的产品用去离子水清洗 3 次,再在  $60^\circ\text{C}$  下真空干燥 12 h。

Dox 的荧光检测:将一定量的  $\text{RhB@ZIF-8}$  粉末超声分散到去离子水中,得到浓度为  $1 \text{ mg/ml}$  的均匀探针溶液备用。比色皿中加入 2 ml 探针溶液,每次加入  $10 \mu\text{L}$  浓度为  $0.25 \text{ mM}$  的 Dox 溶液,用荧光分光光度计记录比例荧光探针在 365 nm 单波长下的荧光光谱,并在紫外灯下观察溶液颜色变化。每组实验均经过三次测量后取平均值。此外,利用其它 14 种抗生素和重金属离子对传感器系统在 365 nm 激发下的

选择性和抗干扰性进行了评价。

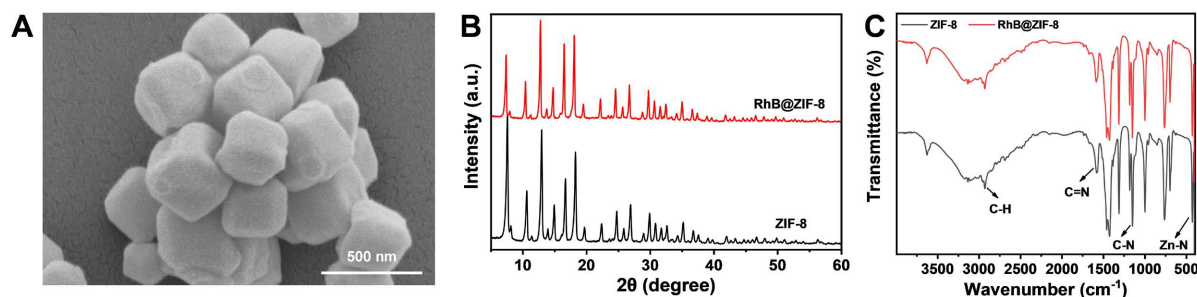
基于 RhB@ZIF-8 荧光试纸的制备及其在实样检测中的应用：首先，用超纯水将商用喷墨打印机使用的普通墨水盒清洗干净，放入 60℃ 烘箱中干燥。然后，将制备的 1 mg/ml 均匀探针溶液注入墨盒中，并将滤纸粘在 A4 纸上。最后，将探针溶液作为墨水反复打印在准备好的纸上，自然干燥后，将滤纸切成等大小的矩形滤纸条作为 Dox 检测试纸备用。

为了确定比率荧光探针在实际样品中的适用性，在处理后的自来水样品和鸡肉提取物中加入不同浓度的 Dox，然后分别利用上述试纸和荧光光谱仪进行实际样品中 Dox 的检测。

### 3. 实验结果与讨论

#### 3.1. 材料的表征

首先，利用扫描电镜、XRD 和红外光谱对材料的形貌和结构进行了表征。由图 1(A)可以看出 MOFs 呈现规则光滑的六面体结构，粒径约 400 nm，聚集状态表明可能存在分子间作用力。ZIF-8 和 RhB@ZIF-8 的 XRD 谱图如图 1(B)所示，在  $2\theta = 7.30^\circ$ 、 $10.35^\circ$ 、 $12.70^\circ$ 、 $14.80^\circ$ 、 $16.40^\circ$  和  $18.00^\circ$  处存在强峰，分别对应于(011)、(002)、(112)、(022)、(013)和(222)面，说明 ZIF-8 和 RhB@ZIF-8 都具有较高的结晶度，且 RhB@ZIF-8 与 ZIF-8 具有相似的衍射峰，表明经过 RhB 掺杂后的 ZIF-8 晶体结构没有发生任何变化。图 1(C)所示 ZIF-8 的红外光谱图中，位于  $2924\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰归属于咪唑中 C-H 键的伸缩振动峰，位于  $1575\text{ cm}^{-1}$  和  $1143\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰分别归属于 C=N 和 C-N 键的伸缩振动峰，而  $422\text{ cm}^{-1}$  处归属于 Zn-N 键的伸缩振动峰说明了  $\text{Zn}^{2+}$  与咪唑中的 C=N 配位构建 MOFs 骨架结构。与此同时，RhB@ZIF-8 和 ZIF-8 的红外光谱几乎相同，说明 RhB 对 ZIF-8 的结构基本没有影响。

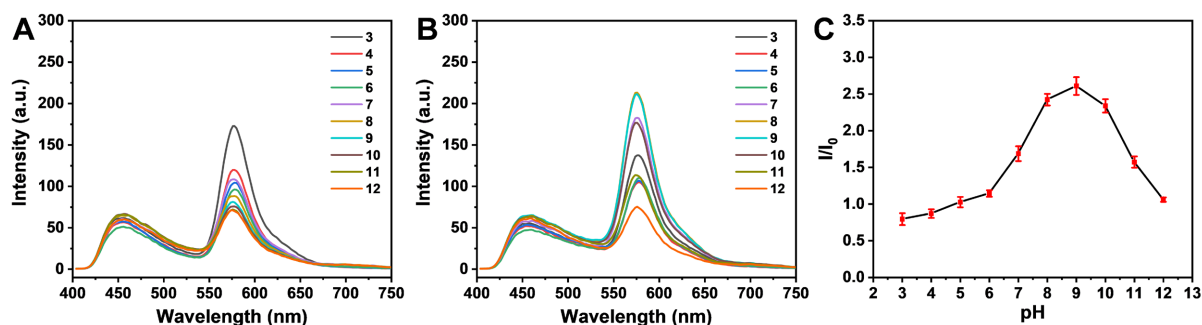


**Figure 1.** (A) SEM images of RhB@ZIF-8; XRD patterns (B) and infrared spectra (C) of ZIF-8 and RhB@ZIF-8  
**图 1.** RhB@ZIF-8 的扫描电镜图(A); ZIF-8 和 RhB@ZIF-8 的 XRD 谱图(B)和红外光谱图(C)

#### 3.2. 材料的荧光性能

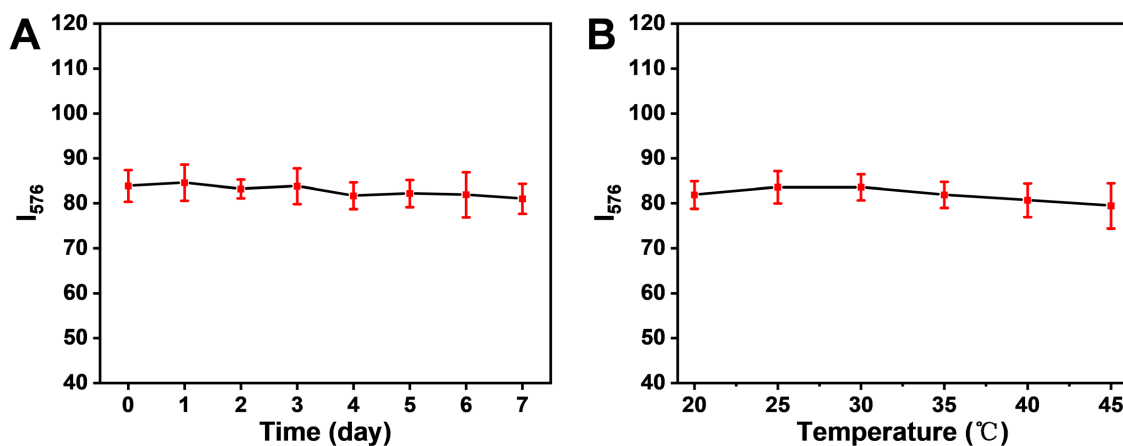
##### 3.2.1. 条件的优化

材料的荧光受时间、温度和 pH 等实验条件的影响，我们通过改变 pH 值、时间和温度来研究其对 RhB@ZIF-8 荧光发射和 Dox 检测的影响。图 2(A)和图 2(B)分别是在不同 pH 下，添加 Dox 前后 RhB@ZIF-8 的荧光光谱，图 2(C)展示的是 RhB@ZIF-8 在 576 nm 处荧光强度随 pH 的变化情况，可以看到荧光强度比值先增大后减小，当 pH 为 9 时变化最明显，荧光强度比也最大，故而选择 pH = 9 是最佳 pH 值。图 3(A)测试了一周之内 RhB@ZIF-8 溶液在 576 nm 处荧光强度的变化，可以看到荧光强度值基本保持不变，说明 RhB@ZIF-8 在水溶液中的光稳定性良好，有利于后续实验和实际样品测定。图 3(B)中 RhB@ZIF-8 在不同温度下的荧光强度相差不大，在 30℃ 时相对较高，因此选择 30℃ 为最佳实验温度。



**Figure 2.** Fluorescence spectra of RhB@ZIF-8 without (A) and with (B) Dox added; (C) Changes of fluorescence intensity ratio of RhB@ZIF-8 at 576 nm before and after Dox

**图 2.** 加入 Dox 前(A)和加入 Dox 后(B) RhB@ZIF-8 的荧光光谱图; (C) 加入 Dox 前后 RhB@ZIF-8 在 576 nm 处荧光强度比的变化



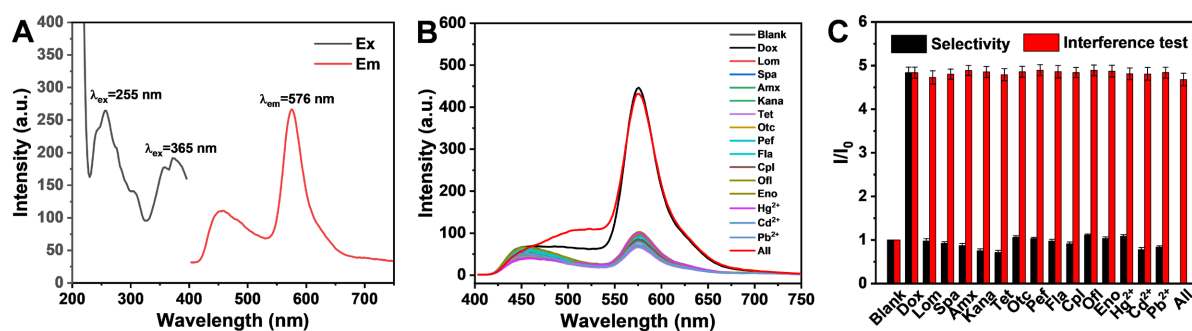
**Figure 3.** Effect of time (A) and temperature (B) on the fluorescence intensity of RhB@ZIF-8

**图 3.** 时间(A)和温度(B)对 RhB@ZIF-8 荧光强度的影响

### 3.2.2. RhB@ZIF-8 对抗生素的选择性和抗干扰性测定

在进行选择性实验之前, 先对 RhB@ZIF-8 的激发光谱和荧光发射光谱进行考察。图 4(A)中 RhB@ZIF-8 的激发光谱在 255 nm 和 365 nm 处分别有一个顶点, 考虑到 365 nm 为常用光源, 为了便于检测故而选择 365 nm 为最佳激发波长。在 365 nm 激发波长下, RhB@ZIF-8 在 576 nm 处有最大发射峰, 这归属于客体 RhB 的荧光发射。为了验证 RhB@ZIF-8 对环境中 Dox 的检测的应用性, 根据实际环境选取了不同种类的干扰物质来测定传感器的选择性。在 1 mg/ml 的 RhB@ZIF-8 溶液中加入相同浓度的盐酸多西环素(Dox)、洛美沙星(Lom)、司帕沙星(Spa)、阿莫西林(Amx)、硫酸卡那霉素(Kana)、四环素(Tet)、土霉素(Otc)、培氟沙星(Pef)、黄霉素(Fla)、环丙沙星(Cpl)、左氧氟沙星(OfI)、依诺沙星(Eno)、氯化汞(HgCl<sub>2</sub>)、氯化镉(CdCl<sub>2</sub>)、氯化铅(PbCl<sub>2</sub>)溶液, 测定其荧光光谱, 结果如图 4(B)所示。大多数组分对 RhB@ZIF-8 的荧光强度基本不构成影响, 而加入 Dox 后, RhB@ZIF-8 在 576 nm 处的荧光强度明显增强, 说明该探针溶液对 Dox 具有良好的选择性检测能力。此外, 进一步研究了其它干扰组分对 RhB@ZIF-8 检测 Dox 的影响, 如图 4(C)所示。结果表明在探针溶液中存在其它干扰组分的情况下, 继续加入 Dox 溶液, RhB@ZIF-8 的荧光强度基本保持不变, 说明 RhB@ZIF-8 对 Dox 的识别具有优异的抗干扰能力, 可以作为一种良好的探针用于 Dox 检测。



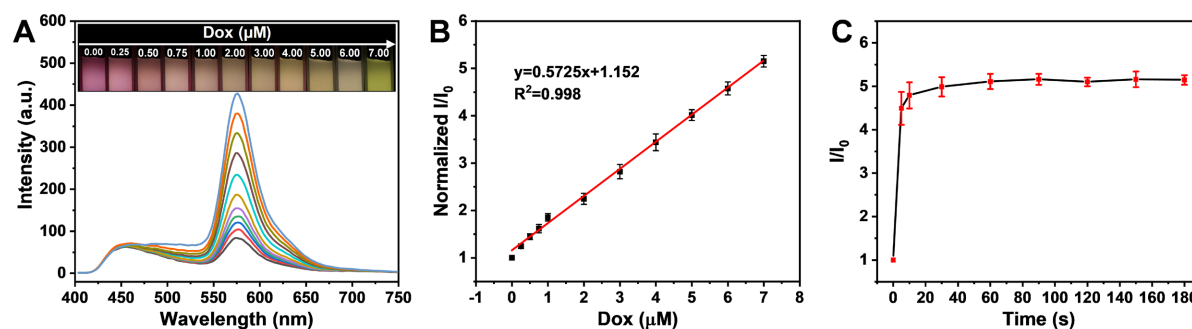


**Figure 4.** (A) Fluorescence excitation and emission spectra of RhB@ZIF-8; (B) Fluorescence spectra of different kinds of antibiotics in RhB@ZIF-8 solution; (C) Fluorescence spectra of RhB@ZIF-8 in different interfering components with and without Dox

**图 4.** (A) RhB@ZIF-8 的荧光激发和发射光谱; (B) RhB@ZIF-8 溶液中加入不同种类抗生素后的荧光光谱图; (C) 有无 Dox 时 RhB@ZIF-8 在不同干扰组分中的荧光光谱图

### 3.2.3. RhB@ZIF-8 对 Dox 的滴定实验

在 RhB@ZIF-8 悬浮液中依次加入 0.25、0.50、0.75、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00、7.00  $\mu\text{M}$  的 Dox 溶液, 测得的荧光光谱如图 5(A)所示。可以看到 RhB@ZIF-8 最大发射峰的荧光强度随 Dox 浓度的增大而增强, 通过对应的荧光照片明显看到探针溶液的荧光颜色逐渐由粉红色变为黄色。将每一次变化的荧光强度与初始荧光强度的比值  $I/I_0$  作为纵坐标, Dox 浓度为横坐标, 并进行线性拟合, 通过  $\text{LOD} = 3\sigma/k$  ( $\sigma$  是 11 次空白值的标准偏差,  $k$  是拟合曲线的斜率) 计算出对 Dox 的检测限, 得到该方法的检测限低至 0.026  $\mu\text{M}$  (图 5(B))。图 5(C)是 RhB@ZIF-8 探针溶液检测 Dox 的动力学曲线, 可以看到 10 s 内探针的荧光强度明显增强, 30 s 基本趋于稳定。以上结果说明该探针有望应用于实际水样中 Dox 的快速检测。



**Figure 5.** (A) Fluorescence spectra of different concentrations of Dox in RhB@ZIF-8 solution; (B) The linear relationship between the fluorescence intensity ratio  $I/I_0$  and the concentration of Dox ( $I_0$  and  $I$  are the fluorescence intensity at 576 nm before and after the addition of Dox); (C) Kinetic curves of Dox in RhB@ZIF-8 solution

**图 5.** (A) RhB@ZIF-8 溶液中加入不同浓度 Dox 时的荧光光谱图; (B) 荧光强度比  $I/I_0$  与 Dox 的浓度的线性关系( $I_0$  和  $I$  分别为加入 Dox 前后在 576 nm 处的荧光强度); (C) RhB@ZIF-8 溶液中加入 Dox 的动力学曲线

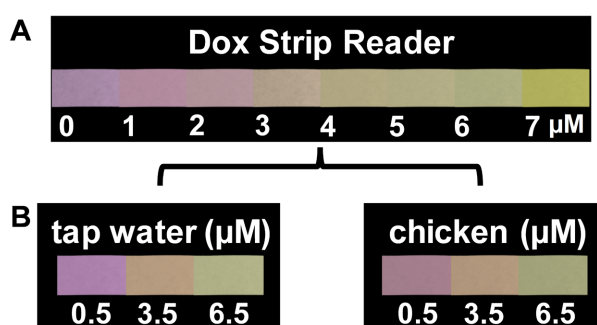
### 3.2.4. 真实样品中 Dox 的检测

利用加标回收法对自来水和鸡肉提取液中的 Dox 进行检测, 来验证检测系统的可靠性。在自来水和鸡肉提取液中分别加入 1、3、5  $\mu\text{M}$  的 Dox, 并利用图 5(B)所示的线性关系进行定量检测。结果如表 1 所示, 该传感系统在自来水和鸡肉中的检测性能良好, 回收率达 90% 以上, 说明该传感系统可应用于真实样品中 Dox 的检测。此外, 我们基于 RhB@ZIF-8 通过喷墨打印制备了 Dox 的可视化荧光试纸, 如图 6(A)所示。制备的试纸在 365 nm 紫外灯下发射粉红色荧光, 当 Dox 溶液浓度从 1~7  $\mu\text{M}$  变化时, 可以观

察到试纸从粉红色向黄色的视觉颜色变化。为了验证试纸对真实样品中 Dox 的适用性,在自来水和鸡肉提取液中分别加入 0.5、3.5、6.5  $\mu\text{M}$  的 Dox,并利用所制备试纸进行检测。检测结果如图 6(B)所示,得到的颜色变化与 Dox 浓度在 1、3、6  $\mu\text{M}$  浓度下表现出的颜色比较吻合,证明该荧光试纸可以应用与实际环境中 Dox 的视觉检测。

**Table 1.** Dox in tap water and chicken meat was detected by spike-and-recovery experience  
**表 1.** 利用加标回收法检测自来水和鸡肉中的 Dox

加标( $\mu\text{M}$ )	自来水			鸡肉		
	回收( $\mu\text{M}$ )	回收率(%)	相对标准偏差(%)	回收( $\mu\text{M}$ )	回收率(%)	相对标准偏差(%)
1	0.97	97.0	1.01	0.91	91.0	0.61
3	2.94	98.0	0.76	3.07	102.3	1.34
5	5.11	102.2	0.83	5.14	102.8	0.59



**Figure 6.** (A) Visual fluorescence test paper for Dox; (B) Detection of Dox in tap water and chicken with visual fluorescence test paper

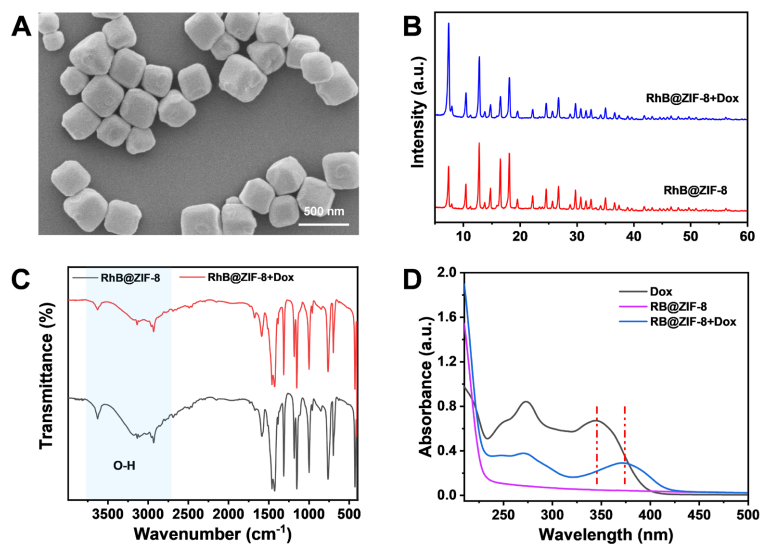
**图 6.** (A) Dox 的可视化荧光试纸; (B) 可视化荧光试纸对自来水和鸡肉中 Dox 的检测

### 3.2.5. 检测机理

通过 SEM、XRD、红外光谱和紫外可见吸收光谱来验证可能的检测机理。首先,从添加了 Dox 之后的 RhB@ZIF-8 的扫描电镜图(图 7(A))来看,材料的形貌并没有发生变化,但整体分布较 RhB@ZIF-8 变得松散。与此同时,图 7(B)的 XRD 图中添加 Dox 前后 RhB@ZIF-8 的衍射峰基本一致,说明 Dox 对材料的晶体结构没有影响,即荧光变化不是分析物导致晶体的结构崩塌而引起的。图 7(C)中位于  $3620\text{ cm}^{-1}$  的尖峰和  $3186\text{ cm}^{-1}$  左右的宽峰分别归属于自由羟基 O-H 的伸缩振动峰和分子间氢键 O-H 的伸缩振动峰,可以看到 RhB@ZIF-8+Dox 相比于 RhB@ZIF-8 这两个峰都明显减弱,说明 Dox 与 RhB@ZIF-8 可能存在分子内弱相互作用。RhB@ZIF-8 并没有明显的紫外吸收峰,Dox 在 275 nm 和 350 nm 处出现两个吸收峰,如图 7(D)所示。在 RhB@ZIF-8 中添加 Dox 后,Dox 在 350 nm 处的吸收峰红移至 375 nm,说明 Dox 与 RhB@ZIF-8 发生某种键合作用,使分子的共轭程度增强,进而发生吸收峰红移现象。

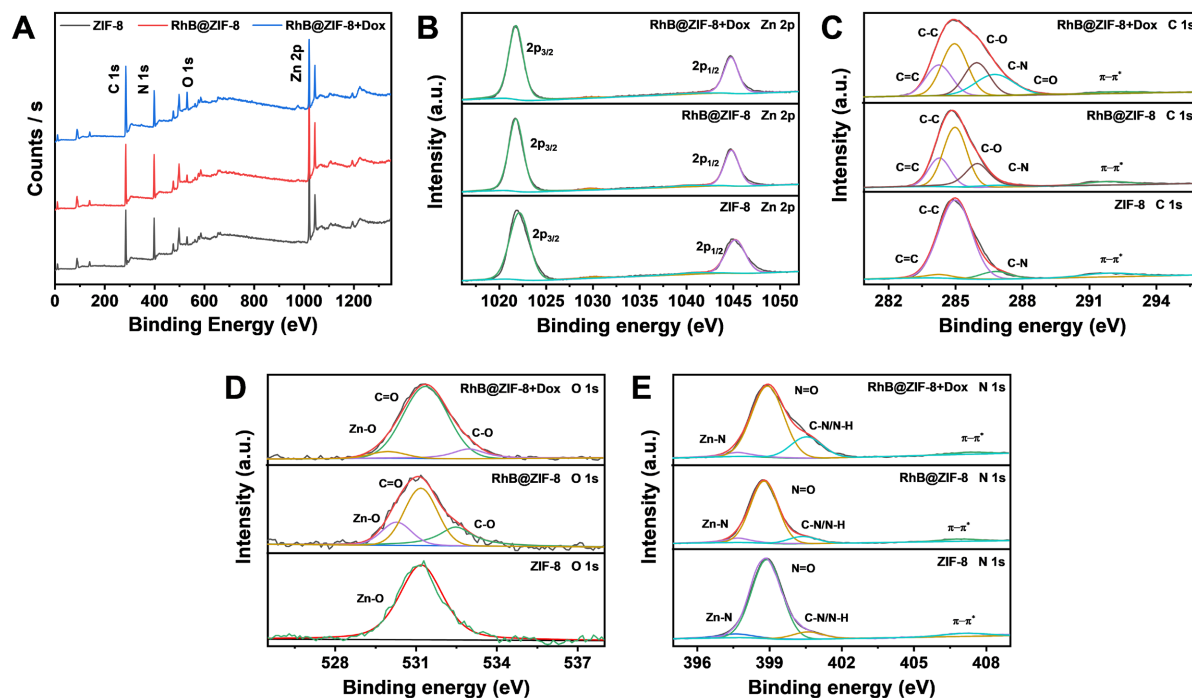
通过研究 RhB@ZIF-8 在含 Dox 和不含 Dox 情况下的 XPS 光谱,进一步探究了 RhB@ZIF-8 与 Dox 的相互作用。材料含有 Zn、C、N 和 O 四种元素(图 8(A)),图 8(B)中 Zn 2p 的峰值向结合能较高的区域由些微的偏移,说明 RhB@ZIF-8 中的  $\text{Zn}^{2+}$  与 Dox 之间存在协同作用。从图 8(C)、图 8(D)可以看到,添加 Dox 后 RhB@ZIF-8 的 C 1s 和 O 1s 峰向高结合能方向都有一定位移,同时峰宽变宽,证明了 RhB@ZIF-8 与 Dox 之间存在  $\pi$ - $\pi$  共轭增强和分子内氢键作用。此外,图 8(E)的 N 1s 分峰拟合图中, Zn-N 键、N=O 键和 C-N/N-H 键三个峰都向结合能高的方向偏移,同时强度增强,这表明 RhB@ZIF-8 与 Dox 可能通过

Zn<sup>2+</sup>与 N 原子之间相互作用形成 Zn-Dox 配合物。综上所述, RhB@ZIF-8 的荧光增强机制是由于 RhB@ZIF-8 中的 Zn<sup>2+</sup>与 Dox 中-OH 形成分子内氢键, 以及与-NH<sub>2</sub>基团中的 N 原子发生螯合作用, 形成金属配合物, 从而限制了 RhB@ZIF-8 的构象转变, 最终使得材料荧光显著增强。



**Figure 7.** (A) SEM images of RhB@ZIF-8 + Dox; The XRD patterns (B) and infrared spectra (C) of RhB@ZIF-8 and RhB@ZIF-8 + Dox. (D) UV-Vis absorption spectra of Dox, RhB@ZIF-8 and RhB@ZIF-8 + Dox

**图 7.** (A) RhB@ZIF-8 + Dox 的扫描电镜图; RhB@ZIF-8 和 RhB@ZIF-8 + Dox 的 XRD 谱图(B)和红外光谱图(C); (D) Dox、RhB@ZIF-8 和 RhB@ZIF-8 + Dox 的紫外可见吸收光谱



**Figure 8.** (A) XPS spectra of ZIF-8, RhB@ZIF-8 and RhB@ZIF-8+Dox; XPS peak fitting plot of Zn 2p (B), C 1s (C), O 1s (D) and N 1s (E)

**图 8.** (A) ZIF-8、RhB@ZIF-8 和 RhB@ZIF-8+Dox 的 XPS 图谱; Zn 2p (B)、C 1s (C)、O 1s (D) 和 N 1s (E) 的 XPS 分峰拟合图



## 4. 结论

本文利用 2-甲基咪唑与六水合硝酸锌合成了 ZIF-8 金属有机骨架,并在此基础上进行客体染料封装,合成了 RhB@ZIF-8 单发射比率荧光材料,并用于荧光检测抗生素 Dox。检测时,由于分子内氢键的生成和  $\text{Zn}^{2+}$ -Dox 配位螯合,限制了 RhB@ZIF-8 的构象转变,从而导致 RhB@ZIF-8 的荧光显著增强和荧光颜色的转变。随着 Dox 浓度的升高,紫外灯下观察到探针 RhB@ZIF-8 荧光颜色由粉红色变为黄色,检测限低至  $0.026 \mu\text{M}$ ,明显优于一部分已报道的用于抗生素检测的荧光探针[24] [25] [26] [27]。该方法具有良好的可靠性和适用性,可应用于实际样品中 Dox 的测定,回收率在 91%~103% 范围内,相对标准偏差为 0.59%~1.34%。此外,基于 RhB@ZIF-8 制备的可视化荧光试纸具有良好的适用性,可以满足现场实时可视化视觉检测 Dox 的需求。综上所述,所制备的 RhB@ZIF-8 作为一种新型的 MOF 基荧光传感材料,具有特异性好、灵敏度高和检测速度快等优点,在保障环境安全和人类健康方面具有潜在的应用价值。

## 参考文献

- [1] Marimuthu, M., Arumugam, S.S., Sabarinathan, D., *et al.* (2021) Metal Organic Framework Based Fluorescence Sensor for Detection of Antibiotics. *Trends in Food Science & Technology*, **116**, 1002-1028. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.08.022>
- [2] Singh, H., Thakur, B., Bhardwaj, S.K., *et al.* (2023) Nanomaterial-Based Fluorescent Biosensors for the Detection of Antibiotics in Foodstuffs: A Review. *Food Chemistry*, **426**, Article 136657. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.136657>
- [3] Wei, L., Zhu, D., Cheng, Q., *et al.* (2024) Aptamer-Based Fluorescent DNA Biosensor in Antibiotics Detection. *Food Research International*, **179**, Article 114005. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2024.114005>
- [4] Pawar, M.K., Tayade, K.C., Sahoo, S.K., *et al.* (2016) Selective Ciprofloxacin Antibiotic Detection by Fluorescent Siderophore Pyoverdine. *Biosensors and Bioelectronics*, **81**, 274-279. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.03.003>
- [5] Zhang, Y., Liao, T., Wang, G., *et al.* (2022) An Ultrasensitive NIR-IIa' Fluorescence-Based Multiplex Immunochromatographic Strip Test Platform for Antibiotic Residues Detection in Milk Samples. *Journal of Advanced Research*, **50**, 25-34. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2022.10.008>
- [6] Verma, T., Verma, P. and Singh, U.P. (2023) A Multi Responsive Phosphonic Acid Based Fluorescent Sensor for Sensing  $\text{Fe}^{3+}$ , Benzaldehyde and Antibiotics. *Microchemical Journal*, **191**, Article 108771. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.108771>
- [7] Leng, F., Zhao, X., Wang, J., *et al.* (2013) Visual Detection of Tetracycline Antibiotics with the Turned on Fluorescence Induced by a Metal-Organic Coordination Polymer. *Talanta*, **107**, 396-401. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.01.039>
- [8] Xu, W., Ahmed, W., Mahmood, M., *et al.* (2023) Physiological and Biochemical Responses of Soft Coral *Sarcophyton trocheliophorum* to Doxycycline Hydrochloride Exposure. *Scientific Reports*, **13**, Article No. 17665. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-44383-1>
- [9] Zhang, J., Zhao, Y., Yang, M., *et al.* (2022) Efficient Electrocatalytic Degradation of Doxycycline Hydrochloride in Wastewater by Ni/MWCNTs-OH on Modified Ti. *Journal of Water Process Engineering*, **50**, Article 103187. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103187>
- [10] Raykova, M.R., McGuire, K., Peveler, W.J., *et al.* (2023) Towards Direct Detection of Tetracycline Residues in Milk with a Gold Nanostructured Electrode. *PLOS ONE*, **18**, e0287824. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0287824>
- [11] Gab-Allah, M.A., Lijalem, Y.G., Yu, H., *et al.* (2023) Accurate Determination of Four Tetracycline Residues in Chicken Meat by Isotope Dilution-Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **1691**, Article 463818. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2023.463818>
- [12] Guo, Y., Shi, J., Wei, C., *et al.* (2023) One-Pot Synthesis of Fluorescent Aminoclay and the Ratiometric Fluorescence Detection of Sunset Yellow. *Dyes and Pigments*, **212**, Article 111102. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2023.111102>
- [13] Li, B., Qi, J., Liu, F., *et al.* (2023) Molecular Imprinting-Based Indirect Fluorescence Detection Strategy Implemented on Paper Chip for Non-Fluorescent Microcystin. *Nature Communications*, **14**, Article No. 6553. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-42244-z>
- [14] Xu, W., Hao, X., Li, T., *et al.* (2021) Dual-Mode Fluorescence and Visual Fluorescent Test Paper Detection of Copper Ions and EDTA. *ACS Omega*, **6**, 29157-29165. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04406>

- [15] Zhang, C., Li, M., Chen, Y., *et al.* (2022) Ratiometric Fluorescent Sensor Based on Tb(III) Functionalized Metal-Organic Framework for Formic Acid. *Molecules*, **27**, Article 8702. <https://doi.org/10.3390/molecules27248702>
- [16] Hitabatuma, A., Wang, P., Ma, M., *et al.* (2023) Determination of Citrinin with a Stable Fluorescent Zirconium(IV)-Based Metal-Organic Framework. *Chemical Papers*, **77**, 2957-2966. <https://doi.org/10.1007/s11696-023-02679-6>
- [17] Du, Q., Guo, W., Shi, Y., *et al.* (2023) Boric Acid-Functionalized Lanthanide Metal-Organic Framework Used as a Ratiometric Fluorescence Probe for Uric Acid Detection. *Microchemical Journal*, **193**, Article 109161. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.109161>
- [18] Zuo, Y.-N., Zhao, X.-E., Xia, Y., *et al.* (2022) Ratiometric Fluorescence Sensing of Formaldehyde in Food Samples Based on Bifunctional MOF. *Microchimica Acta*, **190**, Article No. 36. <https://doi.org/10.1007/s00604-022-05607-9>
- [19] Yang, H.-W., Xu, P., Wang, X.-G., *et al.* (2019) A Highly Stable (4, 8)-Connected Tb-MOF Exhibiting Efficiently Luminescent Sensing towards Nitroimidazole Antibiotics. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **646**, 23-29. <https://doi.org/10.1002/zaac.201900271>
- [20] Yang, W., Kong, Y., Yin, H., *et al.* (2023) Study on the Adsorption Performance of ZIF-8 on Heavy Metal Ions in Water and the Recycling of Waste ZIF-8 in Cement. *Journal of Solid State Chemistry*, **326**, Article 124217. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124217>
- [21] Liang, Q., Chen, J., Wang, F., *et al.* (2020) Transition Metal-Based Metal-Organic Frameworks for Oxygen Evolution Reaction. *Coordination Chemistry Reviews*, **424**, Article 213488. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213488>
- [22] Lee, Y., Jang, M., Cho, H., *et al.* (2015) ZIF-8: A Comparison of Synthesis Methods. *Chemical Engineering Journal*, **271**, 276-280. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.094>
- [23] Liu, X., Xing, K., Li, Y., *et al.* (2019) Three Models to Encapsulate Multi-Component Dyes into Nanocrystal Pores: A New Strategy for Generating High Quality White Light. *Journal of the American Chemical Society*, **141**, 14807-14813. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b07236>
- [24] Wang, X. and Wang, X. (2022) UiO-66-NH<sub>2</sub> Based Fluorescent Sensing for Detection of Tetracyclines in Milk. *RSC Advances*, **12**, 23427-23436. <https://doi.org/10.1039/D2RA04023A>
- [25] Meng, L., Lan, C., Liu, Z., *et al.* (2019) A Novel Ratiometric Fluorescence Probe for Highly Sensitive and Specific Detection of Chlorotetracycline among Tetracycline Antibiotics. *Analytica Chimica Acta*, **1089**, 144-151. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.08.065>
- [26] Liu, J., Wang, T., Wang, Z., *et al.* (2021) Ratiometric Fluorescent Probe for Tetracycline Detection Based on Waste Printing Paper. *Luminescence*, **36**, 1553-1560. <https://doi.org/10.1002/bio.4100>
- [27] Xing, B., Liu, B., Luo, G., *et al.* (2023) A Europium Metal-Organic Framework and Its Polymer Composite Membrane as Switch-off Fluorescence Sensors for Antibiotic Detection in Lake Water. *Inorganic Chemistry*, **62**, 21277-21289. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c03389>