

发光铜基金属有机骨架在四环素类 抗生素检测中的应用研究

汪嘉炎^{1,2} 李文英¹

(1. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211; 2. 宁波大学 医学院, 浙江 宁波 315211)

摘要 利用发光铜基金属有机骨架(Cu-MOF)纳米材料构建了一种检测四环素的新方法。Cu-MOF纳米材料由水热法一步合成,具有规则的片状结构,片状结构进而堆积排列成花状结构。加入四环素后,Cu-MOF纳米材料的荧光被淬灭,进一步实验证明荧光内滤效应在该淬灭中起主要作用。该方法的线性检测范围为0-60 μM ,检出限为33.33 nM,低于中国、美国和欧盟的标准。此外,本方法选择性好,常见的其他抗生素和金属离子均不能产生干扰。最后,我们对当地河水进行四环素检测,加标回收率为96.17%-105.02%。

关键词 金属有机骨架;四环素;荧光内滤效应

中图分类号 O657

文献标识码 A

0 引言

四环素类抗生素(TCs)是广谱抗生素,对革兰氏阴性菌、革兰氏阳性菌、衣原体、支原体、螺旋体和放线菌都有较强的作用,因此被广泛用于水产养殖和畜牧业^[1,2]。过度使用TCs可能会导致食品和环境存在抗生素残留,长期摄入残留四环素的食物会严重威胁人类健康,包括出现抗生素耐药性,过敏反应,肝脏和牙齿损害等^[2,3]。欧盟和美国食品药品监督管理局公布的食物中允许的四环素类抗生素的含量最大值为分别为225 nM和676 nM,中国标准为 $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 与欧盟标准一致。因此,对环境及畜牧业产品中的四环素进行监测具有重要的意义。

目前,已经报导的用于TCs检测的方法包括高效液相色谱法^[4,5]、质谱分析法^[6,7]、免疫法^[8,9]、电泳法^[10,11]和微生物法^[12,13]等。然而,上述方法仍有一些缺点,例如质谱分析仪价格昂贵,高效液相色谱法比较费时,而免疫法和微生物法样品制备较为复杂^[14,15]。荧光分析法相对操作简单、响应时间快、灵敏度高,且易于设计成试纸条,因此,很多研究者致力于发展可应用于四环素检测的荧光分析方法^[16,17]。

四环素能够淬灭发光材料的荧光,因此许多检测四环素的荧光分析方法都是基于合成新颖的荧光纳米材料,目前已经报道的可以用于四环素检测的荧光材料有量子点^[18,19]、碳点^[20,21]、荧光共轭聚合物^[22,23]以及荧光金属有机骨架^[24-26]等。金属有机骨架材料(MOF)是一类由金属离子与有机配体组成的化合物,由于它具有比表面积大、化学组成可调、孔结构可控、化学性质稳定和制备过程简单等优点,所以受到了研究者的广泛关注^[27-34]。基于金属有机骨架的荧光纳米材料,其光谱和孔隙易于通过改变配体而调节,且容易进行共价修饰,因此在传感检测方面被广泛应用,已经被报道用于金属离子、硝基甲烷、气体、pH值以及温度等的检测^[35-39]。但是,传统的MOF通常水稳定性和水溶性都较差,不利于水体中有毒有害物质的检测。本工作以铜离子为配位金属,5-氨基间苯二甲酸为配体,合成了一种发蓝色荧光的Cu-MOF的片层结构,并利用四环素类抗生素对Cu-MOF荧光的淬灭作用,构建了一种四环素类抗生素的检测方法。

收稿日期:2020-05-13

基金项目:国家自然科学基金(21507139);浙江省自然科学基金项目(LQ17B040001)资助

通讯作者:李文英,女,汉,博士,讲师,研究方向:分析化学,E-mail:liwenying@nbu.edu.cn.

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

硝酸铜、5-氨基间苯二甲酸、各种金属盐溶液、头孢购于上海阿拉丁试剂有限公司. 土霉素(OTC), 金霉素、强力霉素(DOXC), 青霉素, 氨苄青霉素, 以及配置缓冲液所用试剂购自生工生物技术有限公司(中国上海). 所有化学药品均为分析试剂级, 市售, 购买后直接使用未经任何处理.

1.2 表征与测试仪器

合成的纳米材料的形貌和组成由美国扫描电子显微镜、美国 Thermo Fisher ESCALAB 250Xi X 射线光电子能谱仪进行分析. 紫外可见吸收光谱由中国上海光谱仪器有限公司紫外可见分光光度计测量获得, 荧光光谱测量仪器为日本岛津荧光分光光度计(RF-5301), 荧光寿命测量仪器为法国 HoribaJobin Yvon 荧光光谱仪 FL3-TCSPC.

1.3 发光 Cu-MOF 的合成

将 0.2 g PVP 充分溶解于 4 mL 乙醇和 4 mL DMF, 得到溶液 A; 将 0.024 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 0.0054 g 5-氨基间苯二甲酸充分溶解于 4 mL DMF, 得到溶液 B; 将溶液 A 和溶液 B 混匀并超声作用 20 min; 然后将上述混合液转移至反应釜中升温至 100 °C 并反应 8 h; 反应结束后离心醇洗 3 次, 干燥后得到蓝色 Cu-MOF 粉末; 最后称取适量 Cu-MOF 粉末溶于去离子水中得到 0.2 mg/mL 的溶液备用.

1.4 发光 Cu-MOF 的光谱性质

将 200 μL 10 mM MOPS 缓冲液(pH 7.0), 60 μL 盐酸四环素溶液(储存液浓度: 1 mM), 不同体积 Cu-MOF 溶液(储存液浓度: 0.2 mg mL^{-1})和去离子水加入到样品管中, 使其总体积为 2 mL. 在该测试体系中, Cu-MOF 溶液浓度分别为 5、10、20、30、40 $\mu\text{g mL}^{-1}$. 所得测试体系在室温下孵育 5 min, 然后进行光谱测试.

1.5 四环素分析检测

标准曲线: 将 200 μL 10 mM MOPS 缓冲液(pH 7.0), 100 μL Cu-MOF 溶液(储存液浓度: 0.2 mg mL^{-1}), 不同体积的盐酸四环素溶液(储存液浓度: 1 mM)和去离子水加入到样品管中, 使其总体积为 2 mL. 在该测试体系中, 盐酸四环素浓度分别为 0、1、2.5、5、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100 和 110 μM . 所得测试体系在室温下孵育 5 min, 然后进行光谱测试.

选择性考察: 对于干扰实验, 将 200 μL 1 mM 干扰分析物添加到测试体系中, 干扰分析物的最终浓度均为 100 μM , 其他条件与标准曲线测试保持一致.

实际样品检测: 环境水样品测试取自宁波市甬江水(宁波大学附近支流)作为测试样品, 甬江水经过简单离心处理即可进行测试.

2 结果与讨论

2.1 发光 Cu-MOF 的表征

合成的 Cu-MOF 的形貌用 SEM 进行了表征, 如图 1(a)所示. 从图中可以看出, 合成的 Cu-MOF 展示出了二维的片状结构, 片状结构交错形成花状结构. 这种平面结构有利于四环素与 Cu-MOF 之间的相互作用. X 射线光电子能谱用于分析 Cu-MOF 的组成, 如图 1(b)所示, 合成的 Cu-MOF 主要由 Cu、C、N 和 O 四种元素组成. 其中 C、O 以及 N 元素来自于配体和 PVP, 而金属来自于参与配位的铜盐.

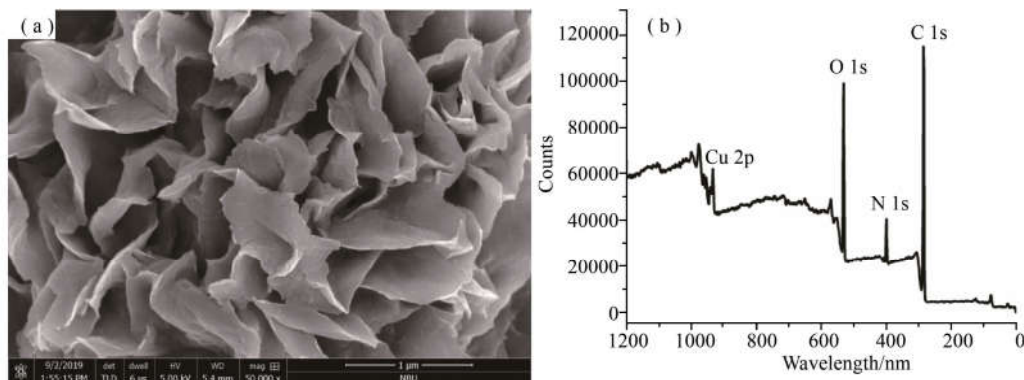


图 1 (a)发光 Cu-MOF 的 SEM 图;(b)Cu-MOF 的 XPS 图

发光 Cu-MOF 的光学性质通过紫外可见吸收光谱、荧光激发光谱和荧光发射光谱分别进行表征. 如图 2 (a)所示,所合成的 Cu-MOF 材料在 302 nm 处具有一个明显的吸收峰;此外,根据荧光激发光谱和荧光发射光谱,Cu-MOF 的最大激发波长和最大发射波长分别为 318 nm 和 402 nm. 如图 2(b)所示,通过考察不同激发波长下,Cu-MOF 在 402 nm 处所发射的荧光强度也可以发现,Cu-MOF 的荧光强度是依赖于激发波长的,这表明 Cu-MOF 在测试体系中是均匀分布的.

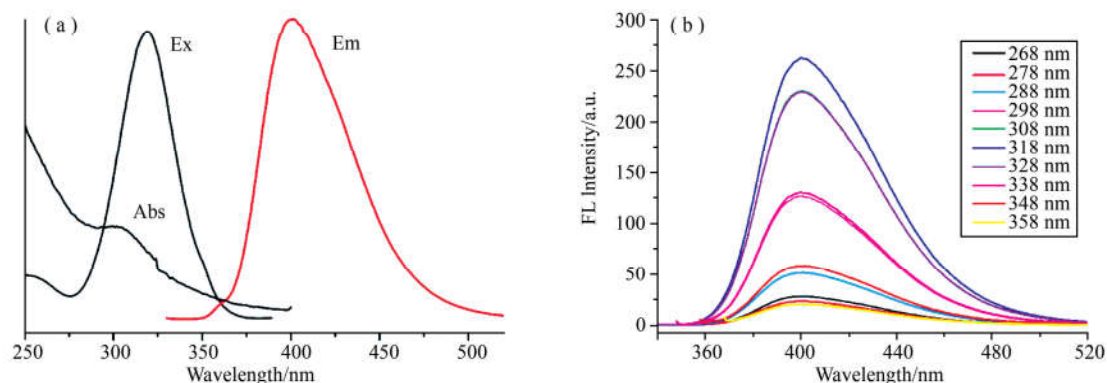


图 2 (a) Cu-MOF 的紫外可见吸收光谱、荧光激发光谱和荧光发射光谱;(b) 不同激发波长下 Cu-MOF 的荧光强度

为探究 pH 对荧光强度的影响,依次测定 Cu-MOF 在 pH=4-9 的荧光强度,如图 3(a)所示,该材料在 pH=4-9 的环境中,均具有较强的荧光强度,可以满足分析测试的要求,具有较好的适用范围;此外,为探究 Cu-MOF 的荧光强度随时间的变化,在浓度为 0.01 mg mL^{-1} , pH=7.0 的情况下测定 35 min,如图 3(b)所示,该材料在 35 min 内的荧光强度基本保持不变,具有较好的稳定性,可以满足本实验的要求.

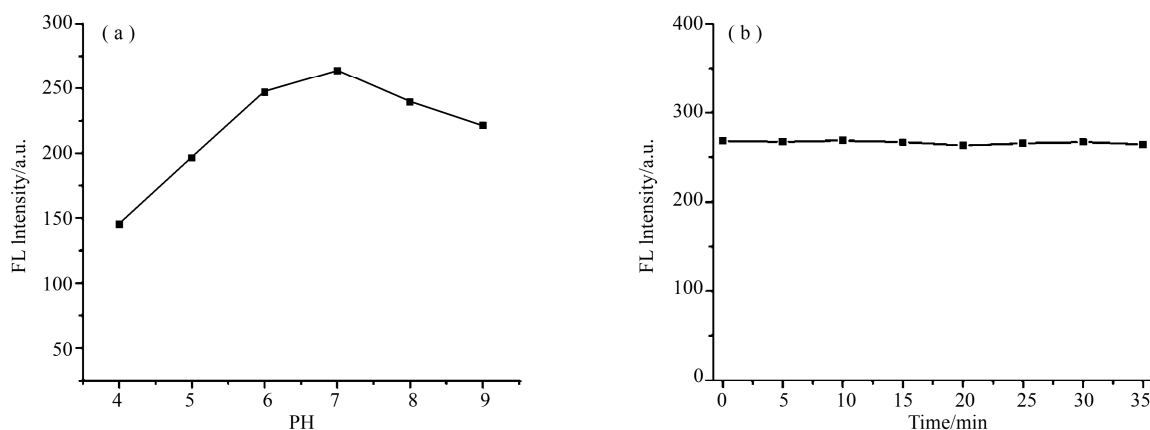


图 3 (a)pH 对 Cu-MOF 的影响;(b)Cu-MOF 的荧光随时间的变化

2.2 不同浓度 Cu-MOF 检测性能

如图 4 所示,在测试体系中没有四环素时,随着 Cu-MOF 浓度的升高,其荧光强度也随之增长,当加入固定量四环素后,不同浓度的 Cu-MOF 荧光体系均出现荧光强度下降,且下降幅度基本一致,表明定量四环素对于 Cu-MOF 荧光的淬灭是稳定的,不随 Cu-MOF 浓度的变化而明显改变,说明不同浓度 Cu-MOF 的检测性能较为稳定,有利于实际测试应用.

2.3 四环素检测标准曲线

在优化的检测条件下,对不同浓度的四环素进行检测. 如图 5(a)所示,当测试体系中没有四环素时,Cu-MOF 发射蓝色荧光,发射光谱峰值在 400 nm. 随着四环素的加入,Cu-MOF 的荧光被逐渐淬灭,且出现红移,在 0-60 μM 的范围内,在 400 nm 处的荧光发射强度持续降低. 而当四环素浓度大于 60 μM 后,Cu-MOF 荧光强度降低变缓.

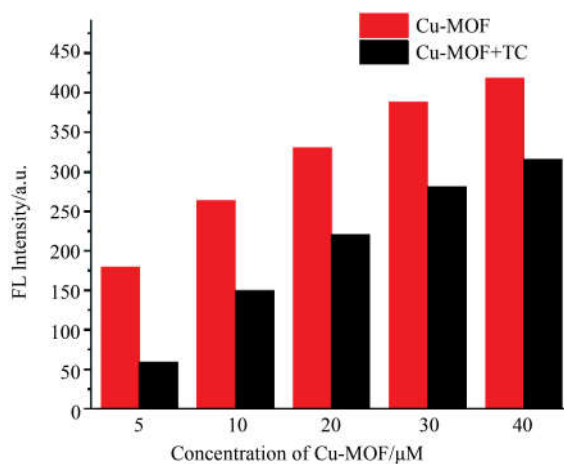


图 4 不同浓度 Cu-MOF 检测性能
(测试体系四环素浓度为 30 μM)

Cu-MOF 在 400 nm 处荧光强度与四环素浓度在 0-60 μM 范围内线性相关(图 5(b)),线性回归方程为 $F = 253.59 - 3.108C, R^2 = 0.997$, 其中 C 是四环素的浓度. 根据空白标准偏差的三倍计算出的 TCs 检测的检测限为 33.33 nM, 这个值远低于中国、美国和欧盟标准.

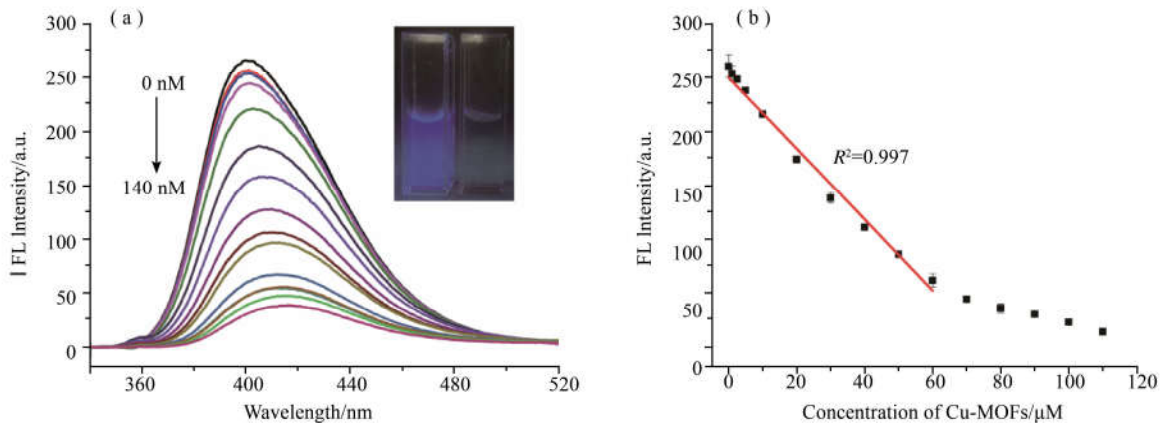


图 5 (a) Cu-MOF 荧光发射光谱随四环素浓度增加的变化;(b) 四环素检测标准曲线

2.4 Cu-MOF 荧光淬灭机理

荧光淬灭的机理具有许多可能的途径,例如静态淬灭、动态淬灭、共振能量转移(FRET)、聚集诱导淬灭效应(ACQ)、光致电子转移(PET)和内滤波效应(IFE)等. 荧光的淬灭常可以由 Stern-Volmer 方程解释描述

$$F_0/F = 1 + K_{SV}c_q = 1 + K_q\tau_0c_q, \quad (1)$$

其中 F_0 和 F 分别为荧光测试体系中不存在四环素与存在四环素时的荧光强度, c_q 为测试体系中四环素的浓度, K_{SV} 是动态淬灭常数, K_q 是淬灭常数, 而 τ_0 是 Cu-MOF 的荧光寿命. 如图 6(a) 所示, 线性检测范围的 F_0/F 与 c_q 呈现出良好的线性关系, 经计算得 K_{SV} 为 $0.03818 \mu\text{M}^{-1}$. 图 6(b) 得到 τ_0 为 4.278 ns, 计算得 K_q 为 $8.925 \times 10^{12} \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$, 因此是静态淬灭. 图 6(b) 显示, Cu-MOF 溶液加入四环素后, 荧光寿命不变, 也说明 Cu-MOF 的荧光淬灭的本质为静态淬灭.

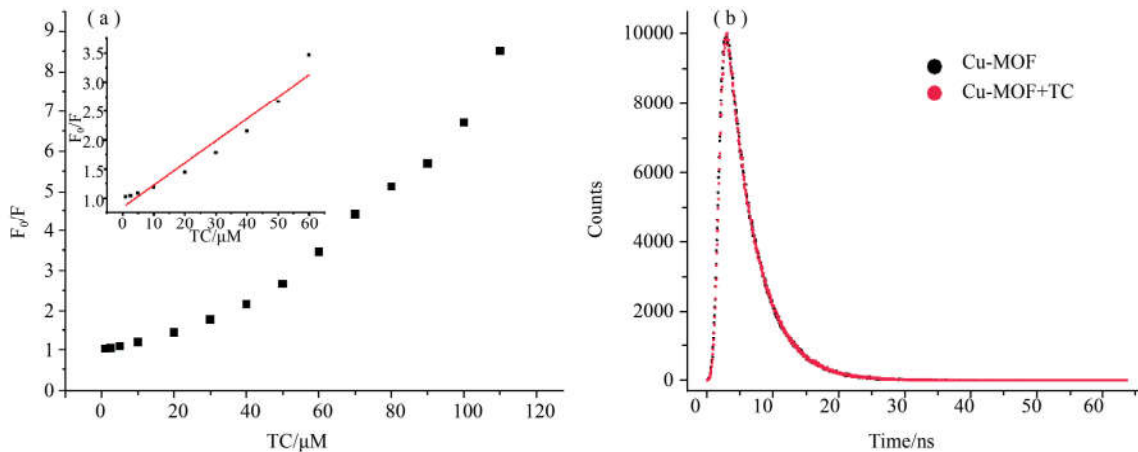


图 6 (a) F_0/F 与四环素浓度的线性关系;(b) Cu-MOF 荧光体系在有无四环素时荧光寿命

利用紫外可见吸收光谱,我们对 Cu-MOF 的淬灭机理进行了进一步的探究. 如图 7(a) 所示, 四环素吸收光谱与 Cu-MOF 吸收和发射都有重叠, 对应荧光淬灭可能的机理为 IFE 和 FRET, 而加入四环素后 Cu-MOF 荧光寿命不变, 所以我们认为可以排除 FRET 淬灭机理, 即 IFE 在 Cu-MOF 的淬灭中占主导作用. 为了探究 IFE 在 Cu-MOF 的荧光淬灭过程中的作用, 我们使用以下公式(2)对荧光进行校正

$$F_{\text{corr}}/F_{\text{obs}} = 10^{(A(\text{ex})+A(\text{em}))/2}, \quad (2)$$

其中 F_{obs} 是测量得到的荧光强度, F_{corr} 是从 F_{obs} 去除 IFE 影响后的荧光强度, $A(\text{ex})$ 和 $A(\text{em})$ 分别为 Cu-MOF 溶液测试体系在激发波长(318 nm)和发射波长(402 nm)处的吸光度. 对荧光强度进行校正后, 我们分别计算了校正前后的荧光抑制效率, 如图 7(b) 所示, 在 Cu-MOF 荧光的淬灭中, IFE 起到主要作用, 因此 Cu-MOF 荧光淬灭机理的主要为 IFE.

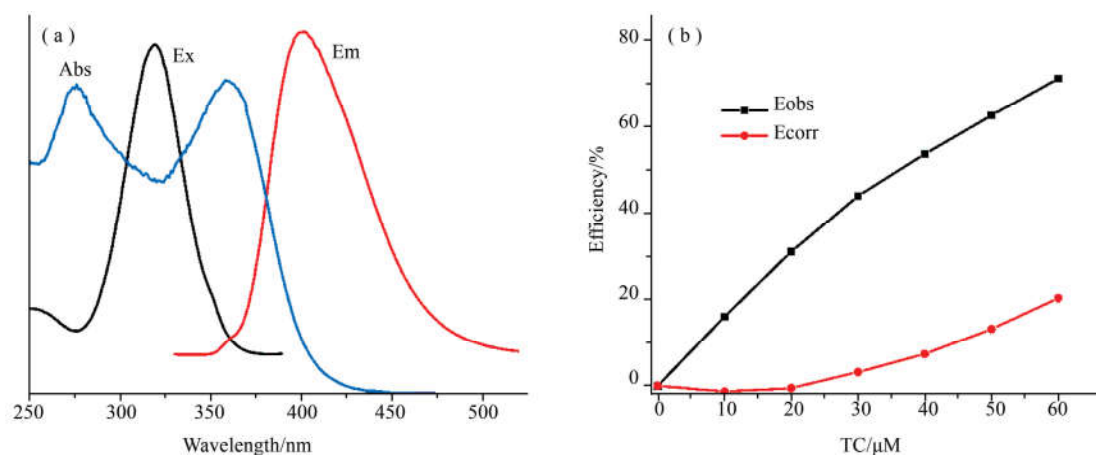


图 7 (a)四环素吸收光谱与发光 Cu-MOF 激发和发射光谱的重叠;(b)添加不同浓度 TC 后 Cu-MOF 的荧光抑制率,

$$E_{\text{obs}} = 1 - F_{\text{obs}}/F_{0,\text{obs}}, E_{\text{corr}} = 1 - F_{\text{corr}}/F_{0,\text{corr}}, F \text{ 和 } F_0 \text{ 分别是存在和不存在 TC 时的荧光强度}$$

2.5 选择性考察

我们考察各种金属离子(K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+})、四环素类抗生素(金霉素、土霉素、强力霉素)以及其他类抗生素(青霉素 G、链霉素、氨苄青霉素、头孢噻肟钠)对发光 Cu-MOF 荧光传感体系的影响, Cu-MOF 在 400 nm 处的荧光变化如图 8 所示. 加入四环素、土霉素、金霉素、强力霉素等四环素类抗生素后, Cu-MOF 的荧光淬灭程度都较高, 而其他干扰物的加入对 Cu-MOF 的荧光较小. 值得一提的是, 在众多的依赖于对发光纳米材料荧光的淬灭而构建的分析方法中, Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 是非常常见的淬灭剂, 而在本方法中, 即便加入高浓度也未见明显淬灭. 由此可见, 我们的方法有很好的选择性.

2.6 实际样品检测

为探索发光 Cu-MOF 体系在实际检测中的应用价值, 我们将对四环素的检测扩展到河水样品中. 取宁波甬江水样品, 简单离心除去不溶物, 并将上清液用于四环素分析. 至实验发现, 未加标准样品的甬江水样品不会影响 Cu-MOF 荧光发射强度. 随后我们进行了加标回收实验, 如表 1 所示, 三组独立平行实验回收率分别为 96.17%、105.02% 和 97.70%, 相对标准偏差(RSD)分别为 7.5%、5.4% 和 2.1%, 均在合理的范围内, 这证明我们的方法可以应用于实际环境水样品的检测.

表 1 环境水样品中四环素的含量测定

| 样品编号 | 加入后浓度/ μM | 测定浓度/ μM | 回收率/% | 相对标准偏差/% |
|------|----------------------|---------------------|--------|----------|
| 1 | 15 | 14.43 | 96.17 | 7.5 |
| 2 | 35 | 36.76 | 105.02 | 5.4 |
| 3 | 55 | 53.74 | 97.70 | 2.1 |

3 结论

本工作利用四环素类抗生素对发光 Cu-MOF 荧光的淬灭作用, 构建了一种四环素类抗生素含量的检测方法, 并成功应用于环境水样品中四环素类抗生素的分析. 本方法具有 3 个特点: (1) 由于引入氨基和 PVP, 本工作合成的 Cu-MOF 在水溶液中的溶解性和稳定性都更好; (2) 本方法的灵敏度高, 其检测限远低于国内外规定的最大值, 选择性及稳定性均较好, 对常见的能够淬灭荧光的金属离子与四环素有较好的区分; (3) 此工作实现了发光 Cu-MOF 对环境水样品中四环素的检测, 有望应用于实际分析检测中.

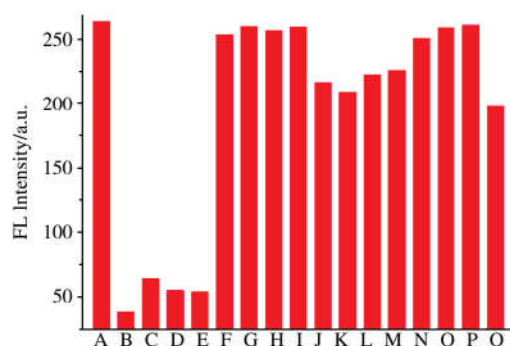


图 8 选择性考察(所有干扰物质的浓度均为 100 μM).

A 为未添加干扰物质的正常测试体系, B~Q 分别是: 盐酸四环素、土霉素、强力霉素、金霉素、 NaCl 、 MgSO_4 、 KI 、 CaCl_2 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 FeCl_3 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 HgCl_2 、链霉素、青霉素、氨苄青霉素、头孢噻肟钠.

参 考 文 献

- [1] Zhou Y, Yang Q, Zhang D, et al. Detection and removal of antibiotic tetracycline in water with a highly stable luminescent MOF[J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2018, 262: 137-143.
- [2] Daghrir R, Drogui P. Tetracycline antibiotics in the environment: a review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2013, 11(3): 209-227.
- [3] Liu X H, Lv Y, Xu K, et al. Response of ginger growth to a tetracycline-contaminated environment and residues of antibiotic and antibiotic resistance genes[J]. *Chemosphere*, 2018, 201: 137-143.
- [4] Luo Y, Xu L, Rysz M, et al. Occurrence and transport of tetracycline, sulfonamide, quinolone, and macrolide antibiotics in the haihe river basin, China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(5): 1827-1833.
- [5] Moudgil P, Bedi J S, Aulakh R S, et al. Validation of HPLC multi-residue method for determination of fluoroquinolones, tetracycline, sulfonamides and chloramphenicol residues in bovine milk[J]. *Food Analytical Methods*, 2019, 12(2): 338-346.
- [6] Xu J, Xu Y, Wang H M, et al. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in a sewage treatment plant and its effluent-receiving river[J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 1379-1385.
- [7] Cammilleri G, Pulvirenti A, Vella A, et al. Tetracycline residues in bovine muscle and liver samples from sicily (southern italy) by LC-MS/MS method: A six-year study[J]. *Molecules*, 2019, 24(4): 695.
- [8] Jeon M, Paeng I R. Quantitative detection of tetracycline residues in honey by a simple sensitive immunoassay[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 626(2): 180-185.
- [9] Chen Y, Kong D, Liu L, et al. Development of an ELISA and Immunochromatographic assay for tetracycline, oxytetracycline, and chlortetracycline residues in milk and honey based on the class-specific monoclonal antibody[J]. *Food Analytical Methods*, 2016, 9(4): 905-914.
- [10] Miranda J M, Rodriguez J A, Galan-Vidal C A. Simultaneous determination of tetracyclines in poultry muscle by capillary zone electrophoresis[J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(15): 3366-3371.
- [11] Kowalski P. Capillary electrophoretic method for the simultaneous determination of tetracycline residues in fish samples[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2008, 47(3): 487-493.
- [12] Tumini M, Guillermo N O, Lisandro A R. Microbiological bioassay using *Bacillus pumilus* to detect tetracycline in milk[J]. *Journal of Dairy Research*, 2015, 82(2): 248-255.
- [13] Nagel O G, Molina M P, Althaus R L. Optimization of bioassay for tetracycline detection in milk by means of chemometric techniques[J]. *Letters in Applied Microbiology*, 2011, 52(3): 245-252.
- [14] Seifrtova M, Novakova L, Lino C, et al. An overview of analytical methodologies for the determination of antibiotics in environmental waters[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 649(2): 158-179.
- [15] Jalalian S H, Karimabadi N, Ramezani M, et al. Electrochemical and optical aptamer-based sensors for detection of tetracyclines[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2018, 73: 45-57.
- [16] Qi H, Teng M, Liu M, et al. Biomass-derived nitrogen-doped carbon quantum dots: highly selective fluorescent probe for detecting Fe^{3+} ions and tetracyclines[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 539: 332-341.
- [17] Hou J, Li H, Wang L, et al. Rapid microwave-assisted synthesis of molecularly imprinted polymers on carbon quantum dots for fluorescent sensing of tetracycline in milk[J]. *Talanta*, 2016, 146: 34-40.
- [18] Song E, Yu M, Wang Y, et al. Multi-color quantum dot-based fluorescence immunoassay array for simultaneous visual detection of multiple antibiotic residues in milk[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2015, 72: 320-325.
- [19] Li W, Zhu J, Xie G, et al. Ratiometric system based on graphene quantum dots and Eu^{3+} for selective detection of tetracyclines[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1022: 131-137.
- [20] Long D, Peng J, Peng H, et al. A quadruple-channel fluorescent sensor array based on label-free carbon dots for sensitive detection of tetracyclines[J]. *Analyst*, 2019, 144(10): 3307-3313.
- [21] Xu Z, Wang Z, Liu M, et al. Machine learning assisted dual-channel carbon quantum dots-based fluorescence sensor array for detection of tetracyclines[J]. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 232: 118147.
- [22] Wang S, Hu Q, Liu Y, et al. Multifunctional conjugated microporous polymers with pyridine unit for efficient iodine sequestration, exceptional tetracycline sensing and removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 387: 121949.
- [23] Malik A H, Iyer P K. Conjugated polyelectrolyte based sensitive detection and removal of antibiotics tetracycline from water[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(5): 4433-4439.
- [24] Zhang Y Q, Wu X H, Mao S, et al. Highly luminescent sensing for nitrofurans and tetracyclines in water based on zeolitic imidazolate framework-8 incorporated with dyes[J]. *Talanta*, 2019, 204: 344-352.
- [25] Li C, Zeng C, Chen Z, et al. Luminescent lanthanide metal-organic framework test strip for immediate detection of tetracycline antibiotics in water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121498.

- [26] Li C, Yang W, Zhang X, et al. A 3D hierarchical dual-metal-organic framework heterostructure up-regulating the pre-concentration effect for ultrasensitive fluorescence detection of tetracycline antibiotics[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(6): 2054-2064.
- [27] 刘辉辉, 赵百川, 张丛筠. MOF/Au 复合纳米粒子的制备及其 SERS 性能研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2020, 33(1): 63-69.
- [28] 寇雪莹, 孙炜伟. 金属有机骨架材料对于氨基硼烷储放氢性能的改善研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2017, 30(1): 56-60.
- [29] Lee S, Li J, Zhou X, et al. Recent progress on the development of glutathione (GSH) selective fluorescent and colorimetric probes[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, 366: 29-68.
- [30] Keskin S, Kizilel S. Biomedical applications of metal organic frameworks[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(4): 1799-1812.
- [31] Jiang B, Duan D, Gao L, et al. Standardized assays for determining the catalytic activity and kinetics of peroxidase-like nanozymes[J]. *Nature Protocols*, 2018, 13(7): 1506-1520.
- [32] Iqbal B, Saleem M, Arshad S N, et al. One-pot synthesis of heterobimetallic metal-organic frameworks (MOFs) for multifunctional catalysis[J]. *Chemistry—a European Journal*, 2019, 25(44): 10490-10498.
- [33] Huang X, Ding J, Zhong Q. Catalytic decomposition of H₂O₂ over Fe-based catalysts for simultaneous removal of NO_x and SO₂[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 326: 66-72.
- [34] Hu S, Yan J, Huang X, et al. A sensing platform for hypoxanthine detection based on amino-functionalized metal organic framework nanosheet with peroxidase mimic and fluorescence properties[J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2018, 267: 312-319.
- [35] Zhao J, Wang Y N, Dong W W, et al. A robust luminescent Tb(III)-MOF with lewis basic pyridyl sites for the highly sensitive detection of metal ions and small molecules[J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(7): 3265-3271.
- [36] Qi Z, Chen Y. Charge-transfer-based terbium MOF nanoparticles as fluorescent pH sensor for extreme acidity[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2017, 87: 236-241.
- [37] Liao Z, Xia T, Yu E, et al. Luminescent metal-organic framework thin films: from preparation to biomedical sensing applications[J]. *Crystals*, 2018, 8(9): 338.
- [38] Kim K J, Lu P, Culp J T, et al. Metal-organic framework thin film coated optical fiber sensors: a novel waveguide-based chemical sensing platform[J]. *Acs Sensors*, 2018, 3(2): 386-394.
- [39] Chen H L, Li R T, Wu K Y, et al. Experimental and theoretical validations of a one-pot sequential sensing of Hg²⁺ and biothiols by a 3D Cu-based zwitterionic metal-organic framework[J]. *Talanta*, 2020, 210: 120596.

Study of Luminescent Cu-MOF and Its Application in Detecting Tetracyclines

WANG Jia-yan^{1,2} LI Wen-ying¹

(1. School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China; 2. School of Medicine, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract In this contribution, a new method for detection of tetracyclines is constructed by employing luminescent copper-based metal organic frameworks (Cu-MOF) nanomaterials. The Cu-MOF nanomaterials were synthesized by one-step hydrothermal method, showing nano-sheet flower-like structure. The fluorescence of Cu-MOF nanoflowers decreased when tetracyclines were added, and it was experimentally demonstrated the fluorescence quenching was mainly caused by inner-filter effect. The proposed method shows a linear response to tetracyclines in 0-60 μ M, and the limit of detection is 33.33 nM, which is lower than the standards of China, the US and the Eu. In addition, this method also exhibited good selectivity in the presence of common antibiotics and interfering cations. To further evaluate the analytical performance of this method, tetracyclines were determined in local water samples, and the obtained recovery rate is 96.17%-105.02%.

Key words metal organic frameworks; tetracyclines; inner-filter effect