

CQDs/Eu³⁺比率荧光探针的制备及对四环素的检测

郑佳红, 周 艳, 程康康

(长安大学材料科学与工程学院, 西安 710061)

摘 要: 以碳量子点(CQDs)和铕离子(Eu³⁺)为荧光基团, 构建比率荧光探针(CQDs/Eu³⁺), 用于四环素(TC)的可视化检测。在 380 nm 波长激发下, CQDs/Eu³⁺在 439 nm 处存在较强的蓝色荧光峰, 在 616 nm 处存在较弱的红色荧光峰, 当 TC 存在时, 基于内滤效应 439 nm 处 CQDs 的荧光峰强度降低; 基于天线效应 616 nm 处 Eu³⁺荧光强度增强。研究优化了 CQDs 和 Eu³⁺比例、响应时间、稳定性等实验条件。结果表明: 该比率荧光探针对于 TC 具有特异性识别能力, 荧光强度比(F_{616}/F_{439})与不同浓度 TC(0~50 μM)之间存在良好的线性关系, 对 TC 最低检测限为 0.68 μM , 随着 TC 的加入, 比率荧光探针溶液在紫外灯下的颜色由蓝色逐渐变成红色并成功用于牛奶中 TC 检测, 回收率为 92.5%~114.8%。还制备了 TC 检测试纸, 可快速用于对 TC 的可视化试纸检测。

关键词: 碳量子点; 铕离子; 比率荧光探针; 四环素

中图分类号: R318.08 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)03-0812-07

网络出版时间: 2022-01-24



Preparation of CQDs/Eu³⁺ Ratiometric Fluorescent Probe for Visual Detection of Tetracycline

ZHENG Jiahong, ZHOU Yan, CHENG Kangkang

(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China)

Abstract: A ratiometric fluorescent probe was constructed with carbon quantum dots (CQDs) and europium ions (Eu³⁺) as a fluorophore for the visual detection of tetracycline (TC). In this ratiometric probe, CQDs/Eu³⁺ has an intense blue fluorescence peak at 439 nm and a weak red fluorescence peak at 616 nm under the excitation of 380 nm wavelength. The fluorescence peak intensity of CQDs at 439 nm gradually decreases based on the inner filter effect. The fluorescence intensity of Eu³⁺ at 616 nm increases due to an antenna effect with the addition of TC. The experimental factors, such as CQDs and Eu³⁺ ratio, response time, stability, etc., were optimized. The results show that the ratio fluorescent probe has a specific recognition ability for TC. A linear relationship between the fluorescence intensity ratio(F_{616}/F_{439}) and different concentrations of TC (0~50 μM) was established with a detection limit of 0.68 μM . With the addition of TC, the color of the ratio fluorescent probe solution under ultraviolet light gradually changes from blue to red and is used for the detection of TC in milk with the recoveries ranging from 92.5% to 114.8%. In addition, a TC test paper was also prepared, which can be quickly used for a visual test paper detection of TC.

Keywords: carbon quantum dots; europium ions; ratiometric fluorescent probe; tetracyclines

四环素类抗生素(TCs)是 20 世纪 40 年代发现的一类广谱抗生素, 它们通过阻止氨酰基-tRNA 与核糖体受体位点的连接从而抑制蛋白质的合成, 主要对阻止氨酰基-tRNA 与核糖体革兰氏阳性和革兰氏阴性细菌、衣原体、支原体和立克次体等非典型生物以及原生动物的寄生虫具有活性。由于其有效性

高且成本低廉, 在很早以前已经广泛地应用于杀菌剂、医学和动物饲料添加剂^[1-2]。

它可以有效杀死或抑制革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌以及, 一些厌氧菌^[3]。TC 过度地使用导致其在动物体内大量残留^[4], 通过动物的新陈代谢进入生态环境中过量的 TC 残留不仅会导致细菌产生耐

收稿日期: 2021-07-12。 修订日期: 2021-09-30。

基金项目: 陕西省自然科学基金(2020JM-221); 长安大学中央高校基本科研业务费专项资金资助(300102310203, 300102311405); 大学生创新创业训练计划项目(S202010710207)。

第一作者: 郑佳红(1983—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2021-07-12. Revised date: 2021-09-30.

First author: ZHENG Jiahong (1983—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: jhzheng@chd.edu.cn

药性,更严重的会对生态环境和人类健康造成危害。欧盟和美国的食品和药物管理局都规定了 TC 在奶制品中的最大含量(225 nM 和 900 nM)^[5],因此,十分有必要对 TC 的滥用行为进行监测。目前,已经报道的检测 TC 的技术和方法有高效液相色谱(HPLC)^[6-7]、毛细管电泳(CE)^[8]、液相色谱-质谱(LC/MS)、表面增强 Raman 散射法^[9-10]、抗菌筛选试验^[11]和酶联免疫吸附试验^[12-13]等。虽然这些方法检测准确性高,但这些方法往往需要昂贵的仪器、样品的预处理复杂、分析周期较长,限制了它们的应用。因此,建立一种简单、快速的分析检测 TC 的方法尤为重要^[14]。目前,已有众多文献^[15-18]报道了利用荧光探针检测 TC,多数都为单发射荧光类型,其检测结果可能会受环境因素、仪器误差或者人为因素的影响,存在抗干扰能力弱,选择性较差等问题。

近年来,比率型荧光探针引起了科研人员的关注。比率荧光探针可以在同一激发波长下,发射 2 个不同波长的荧光峰,并以 2 个峰的比值作为荧光信号进行检测。通常选择 2 种不同荧光的荧光材料作为荧光参考信号,当目标物存在时,会导致一种荧光材料的荧光发生猝灭或者增强,另一种荧光材料的荧光保持不变或发生相反的变化。因此可通过肉眼观察到明显的颜色变化。目前,比率型荧光探针方法已经应用于金属离子、抗生素、生物小分子等检测^[15]。Rafael 等^[16]制备了碳量子点-碲化镉量子点比率型荧光探针用于双氧水的检测,当双氧水存在时,碲化镉量子点的黄色荧光会发生猝灭,而碳量子点的蓝色荧光不受影响,比率探针的荧光由黄色变为蓝色可用于定量检测 H₂O₂。Liu 等^[17]以桂花叶为原料分别合成蓝色和红色荧光的碳量子点,蓝色荧光碳量子点被包覆在二氧化硅内部作为参考信号,红色碳量子点作为响应信号,然后结合分子印迹技术合成 MIPs@r-CDs/b-CDs@SiO₂ 分子印迹比率荧光探针用于 TC 的检测,该比率荧光探针展现出了对 TC 良好的选择性,可通过肉眼进行 TC 的检测。

以柠檬酸和二乙烯三胺为原料,制备了水溶性的 CQDs,结合 Eu³⁺制备了 CQDs/Eu³⁺比率荧光探针用于 TC 的检测。当 TC 与该比率荧光探针混合时,基于内滤效应,CQDs 的蓝色荧光会发生猝灭;Eu³⁺与 TC 发生螯合,通过“天线效应”,即 TC 对 Eu³⁺具有荧光增强的作用。因此通过 CQDs 与 Eu³⁺之间荧光强度变化的比值对 TC 进行检测,此外,制备了 CQDs/Eu³⁺比率荧光试纸,实现了牛奶样品中 TC 的试纸可视化检测。

1 实验

1.1 试剂

乙醇、氯化钠、硫酸钾、硝酸锌、柠檬酸、二乙烯三胺均从 DAMAO 化学试剂有限公司(中国天津)购买。四环素(TC)、盐酸四环素(OTC)、磺胺甲噁唑(SDZ)、磺胺甲基嘧啶(SM)、氯霉素、罗红霉素、阿莫西林、诺氟沙星是从阿拉丁试剂有限公司(上海,中国)购买的,以上药品均为分析纯。

1.2 CQDs/Eu³⁺比率荧光探针的制备

称取 0.2 g 分析纯的柠檬酸溶解到 20 mL 去离子水中,再加入 200 μ L 二乙烯三胺,最后将溶液加入到反应釜中,置于 180℃ 鼓风干燥箱中反应 5 h,随后自然冷却至室温,即获得 CQDs 原液。将制备的 CQDs 原液取 10 μ L 稀释 1 000 倍,然后分散到 100 mL 的去离子水中形成 CQDs 储备液。

然后称取 0.111 5 g 分析纯的六水硝酸铕溶解到 50 mL 去离子水中,形成浓度为 5 mM 的 Eu³⁺溶液。再用移液枪吸取 400 μ L Eu³⁺溶液加入到 200 mL 去离子水中,最后加入 4 mL CQDs 储备液,搅拌 30 min,即形成 CQDs/Eu³⁺比率荧光探针溶液。

1.3 TC 检测

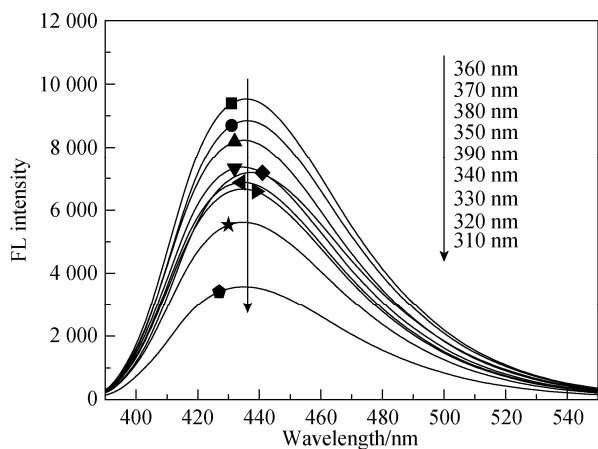
取 5 mL 的 CQDs/Eu³⁺比率荧光探针溶液加入到 10 mL 的比色皿中,然后分别与不同浓度的 TC 无水乙醇溶液混合,加去离子水定容至 10 mL,稳定一段时间后用中国棱光 F97pro 型荧光分光光度计进行荧光测试。荧光测试条件:激发波长设为 380 nm,检测波长范围为 400 ~ 650 nm,光电倍增管电压为 750 V,发射和激发的狭缝宽度为 10 nm。

2 结果与讨论

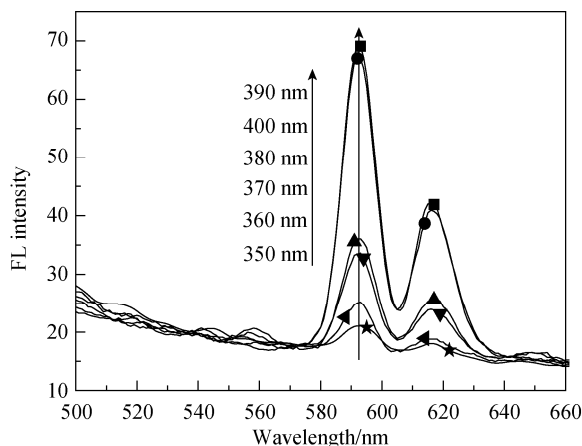
2.1 实验条件优化

图 1 分别为 CQDs 溶液和 Eu³⁺溶液的发射峰位置和强度与激发波长以及 Eu³⁺浓度与 TC 相互关系曲线。由图 1a 可以看出,CQDs 的发射峰位置不会随着激发波长的改变而发生红移或蓝移,激发波长为 360 nm 时,CQDs 在 439 nm 处荧光发射峰最强。图 1b 为浓度为 5 mM 的 Eu³⁺荧光发射谱,当激发波长从 350 nm 增加到 400 nm, Eu³⁺分别在 594 nm 和 616 nm 处的荧光发射峰强度都逐渐增强,因此, Eu³⁺的最佳激发波长为 390 nm,考虑到 CQDs 的激发波长,综合两者的激发波长考量,最终 CQDs/Eu³⁺比率荧光探针选择 380 nm 为接下来实验的激发波长。如图 1c 所示,将不同浓度的 Eu³⁺与 20 μ M 的 TC 混

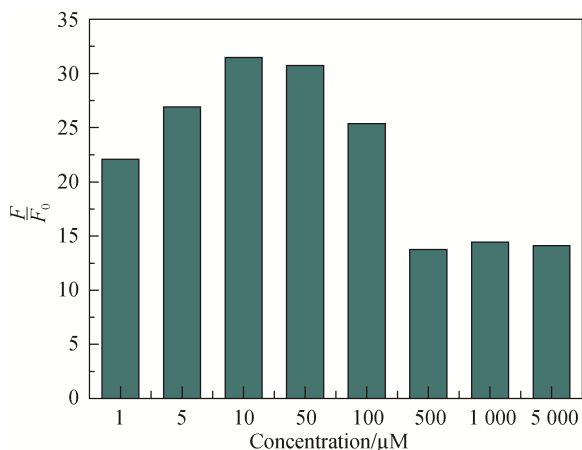
合, 比较加入 TC 前后 Eu^{3+} 溶液的荧光强度(F/F_0)。当 Eu^{3+} 浓度为 $10\ \mu\text{M}$ 时, 荧光强度达到最大值。因此, 比率荧光探针溶液的 Eu^{3+} 浓度为 $10\ \mu\text{M}$ 。



(a) FL spectra of CQDs



(b) Eu^{3+} under different excitation wavelengths

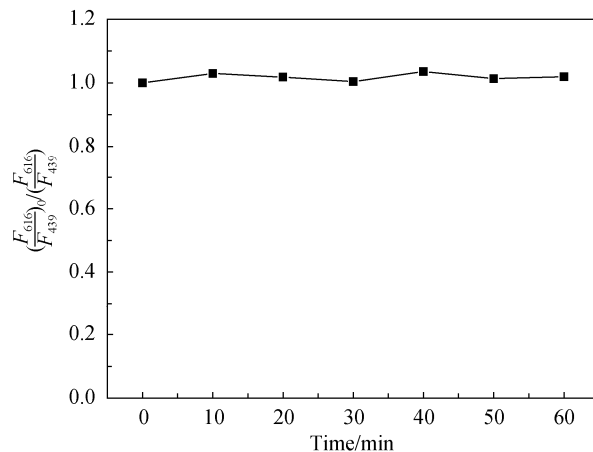


(c) FL intensity ratio of Eu^{3+} with different concentrations before and after TC addition

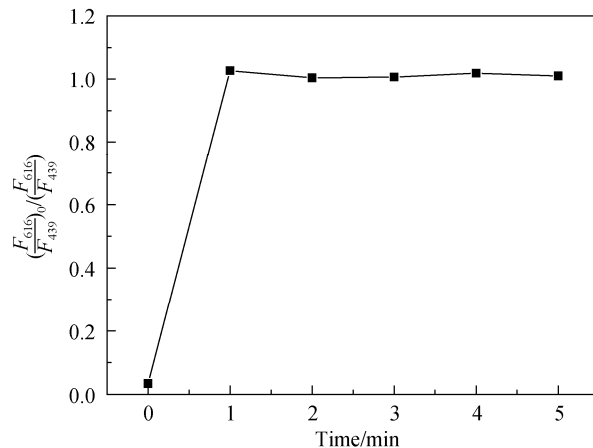
图1 CQDs 与 Eu^{3+} 在不同激发波长下的荧光谱及 Eu^{3+} 加入 TC 前后荧光强度比值

Fig. 1 FL spectra of CQDs and Eu^{3+} under different excitation wavelengths and FL intensity ratio of Eu^{3+} with different concentrations before and after TC addition

图2为 CQDs/ Eu^{3+} 比率荧光探针的稳定性以及其不同反应时间荧光强度的变化。由图2a可见, 在 60 min 内, 该比率探针的荧光保持稳定。图2b为 CQDs/ Eu^{3+} 比率荧光探针与 TC 混合后不同反应时间荧光强度的变化, 在 1 min 后, 荧光强度趋于稳定, 因此选择 1 min 作为检测时间。



(a) Stability of CQDs/ Eu^{3+} ratiometric fluorescent probes



(b) Optimal response time for detection of TC by ratiometric fluorescent probes

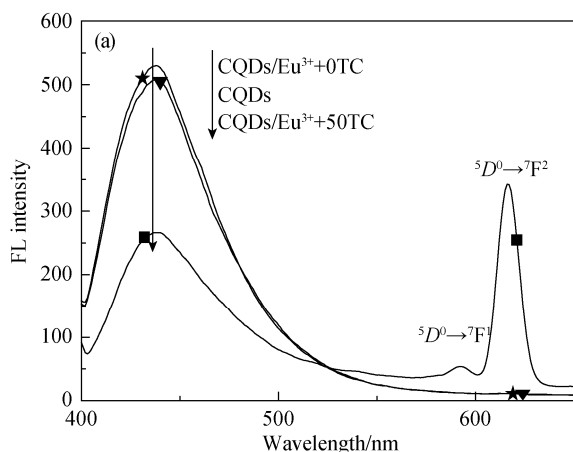
图2 CQDs/ Eu^{3+} 比率荧光探针的稳定性以及检测 TC 的最佳响应时间

Fig. 2 Stability of fluorescent probe with CQDs/ Eu^{3+} ratio and optimum response time for TC detection

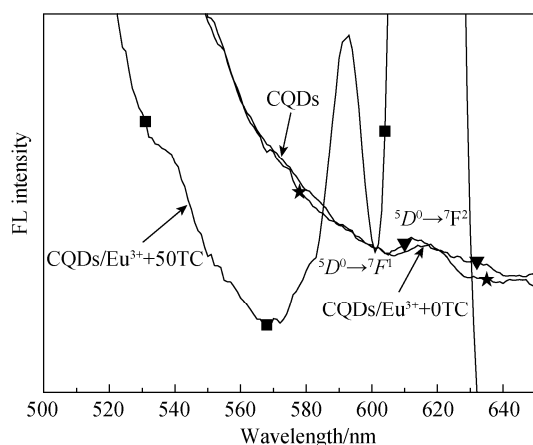
2.2 CQDs/ Eu^{3+} 比率探针检测 TC 机理分析

CQDs 荧光强度的下降主要是由于内滤效应^[19–20]。当硝酸铈溶于水后, 由于水中 O—H 振动能级均低于 Eu^{3+} 的激发态能级, 所以 Eu^{3+} 的能量向水分子转移, 从而导致 Eu^{3+} 的发光效率降低。如图3为 CQDs/ Eu^{3+} 的混合溶液的荧光光谱。向混合溶液中加入 TC 后, TC 具有并四苯环结构, 具有多个结合位点^[21], 结构如图3c所示, 因此 TC 可以很容易和 Eu^{3+} 形成二元络合物, 两者通过天线效应^[22–23], Eu^{3+} 吸收能量, 继而增强了 Eu^{3+} 在 $594\ \text{nm}$ ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$)

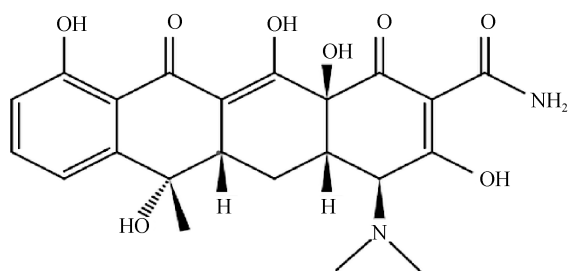
和 616 nm(⁵D₀→⁷F₂)处的荧光峰强度,如图 3a 中曲线所示^[24],图 3b 为 Eu³⁺的发射峰处的局部放大图。



(a) FL spectra of CQDs, CQDs/Eu³⁺, CQDs/Eu³⁺ + TC mixtures



(b) Partial enlarged view of Eu³⁺



(c) Chemical structure of TC

图 3 CQDs, CQDs/Eu³⁺, CQDs/Eu³⁺ + TC 混合物的荧光光谱及 TC 的化学结构式

Fig. 3 FL spectra of CQDs, CQDs/Eu³⁺, CQDs/Eu³⁺ + TC mixtures and the chemical structure of TC

2.3 荧光探针相关性实验分析

在最优的实验条件下,即在 380 nm 的激发波长, Eu³⁺浓度为 10 μM 的条件下,1 min 后研究了 CQDs/Eu³⁺比率荧光探针对于 TC 的定量检测,TC 的浓度为 0、3、6、9、12、20、25、30、40、50 μM。由图 4a 可以看到, CQDs/Eu³⁺比率荧光探针能观察

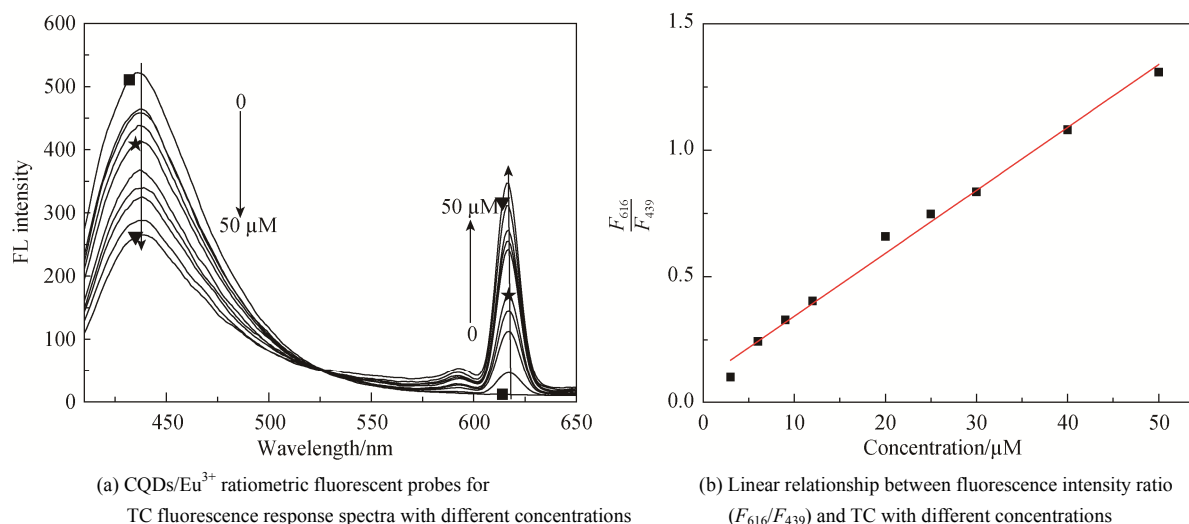
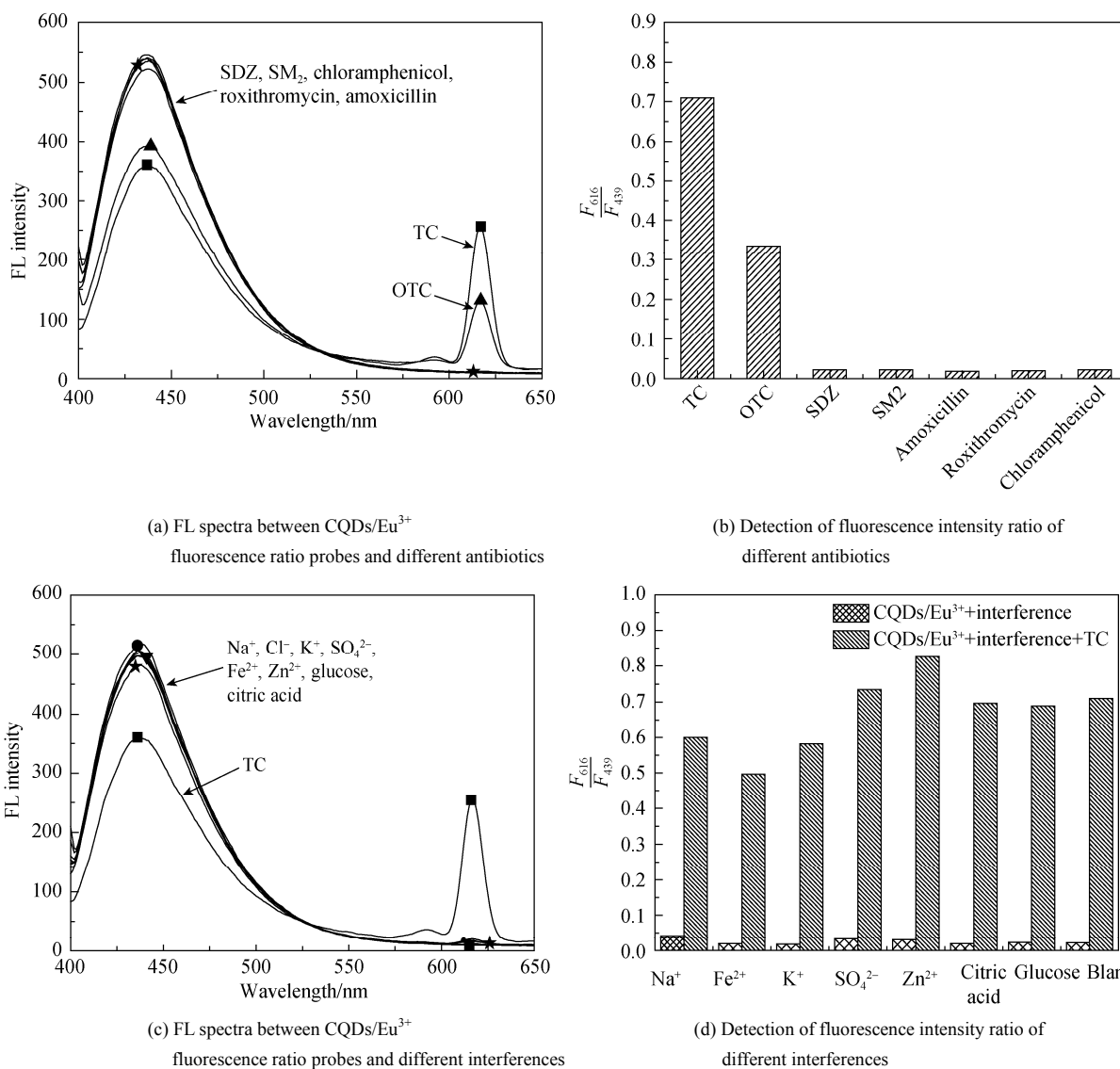
到 CQDs 溶液在 439 nm 处的发射峰,由于受到水分子的抑制作用, Eu³⁺的发射峰强度很弱,但随着不同浓度的 TC 溶液加入,在 439 nm 处的发射峰强度不断下降, Eu³⁺在 616 nm 处的荧光峰强度不断增强。图 4b 为荧光强度比(F_{616}/F_{439})与不同浓度 TC 之间的线性关系,两者之间存在的线性方程为: $F_{616}/F_{439} = 0.02746 \times [C] + 0.02547$, 线性相关系数 $R^2 = 0.9941$, 经计算最低检测限为 0.68 μM。

为了证明该 CQDs/Eu³⁺比率荧光探针对于四环素的高选择性,选取了几种常用的抗生素作为待检测物,包括盐酸四环素(OTC)、磺胺甲噁唑(SMZ)、磺胺二甲苯嘧啶(SM₂)、氯霉素、罗红霉素等。在相同的实验条件下,将该比率荧光探针与相同浓度的抗生素(20 μM)混合,进行荧光检测。

如图 5a 所示,多数抗生素不会导致比率探针荧光发生变化,盐酸四环素结构与四环素结构类似,可导致比率探针荧光发生变化,通过研究混合物的荧光强度比(F_{616}/F_{439}),如图 5b 所示,该比率荧光探针对于 TC 有着良好的选择性。此外,在实际环境中检测 TC 时,可能会存在一些离子会破坏 Eu³⁺与 TC 之间的螯合作用,从而对检测结果产生影响,所以选取了一些常见的阴阳离子和它的干扰物(Na⁺, Cl⁻, K⁺, SO₄²⁻, Fe²⁺, Zn²⁺, 葡萄糖, 柠檬酸)来研究该比率荧光探针的抗干扰实验,将一定浓度的干扰物(20 μM)与该比率荧光探针混合进行荧光测试。如图 5c 所示,多数干扰物不会影响该比率荧光探针的荧光强度,只有加入 TC 才会导致荧光强度发生变化,而且在检测过程中,将含有不同浓度 TC 的混合液置于紫外灯下观察,可以很明显的看到混合溶液体系由蓝色逐渐向红色变化。此外将干扰物与 TC 同时与比率荧光探针混合后,如图 5d 所示,最右边的为单独的 TC 与比率荧光探针混合后的荧光强度比(F_{616}/F_{439}),当存在干扰物时荧光强度比有稍微的变化,该 CQDs/Eu³⁺比率荧光探针的抗干扰率为 90%以上。结果表明:该 CQDs/Eu³⁺比率荧光探针对于 TC 具有优良的选择性以及良好的抗干扰能力。

2.4 实际水样中的应用

为了进一步验证 CQDs/Eu³⁺比率荧光探针在实际水样中的应用,选取了牛奶作为待检测水样。牛奶必须通过多次离心稀释,通过标准加入法向一定量牛奶样品中依次加入 TC,得到不同 TC 浓度(5、10、30 μM)的牛奶溶液。然后,利用 CQDs/Eu³⁺比率荧光探针测定牛奶样品中的 TC 含量。测试结果如表 1 所示,把所测得的荧光强度代入 2.3 节的线

图4 CQDs/Eu³⁺比率荧光探针不同浓度的TC荧光响应光谱与线性关系Fig. 4 CQDs/Eu³⁺ ratiometric fluorescent probes for TC fluorescence response spectra with different concentrations and linear relationship图5 CQDs/Eu³⁺比率荧光探针与不同抗生素、干扰物之间的荧光谱Fig. 5 FL spectra between CQDs/Eu³⁺ fluorescence ratio probes and different antibiotics and different interferences

性方程中, 得出浓度的值, 然后和理论浓度的比值就是加标回收率, 可以得到 3 个样品的 TC 检测回收率范围为 92.5%~114.8%, 相对标准偏差范围为 0.1%~0.6%。同时将滤纸剪成 1 cm×10 cm 的纸条, 然后将滤纸条放到 CQDs/Eu³⁺比率荧光探针溶液中浸泡 20 min, 将浸泡过后的滤纸条放入真空干燥箱中 45 °C 干燥 12 h, 即可获得 CQDs/Eu³⁺比率荧光试纸。使用 CQDs/Eu³⁺比率荧光试纸条对牛奶中的 TC 进行可视化检测, 用滴管吸取含有不同浓度 TC 的牛奶样品, 滴加到比率荧光试纸条上, 在 ZF-2 三用紫外仪下观察颜色变化, 随着 TC 浓度由 5 μM 增加到 30 μM, 试纸条的颜色由蓝色逐渐变为红色, 因此可通过试纸条的颜色变化来确定 TC 的含量, 可用于复杂环境中快速检测 TC, 具有一定的实际应用价值。

表 1 实际水样中 TC 检测

Table 1 Determination of TC in real sample

Samples	Spiked/μM	Found/μM	Recovery/%	RSD/%
Milk 1	5	5.19±0.06	103.9±0.3	0.6
Milk 2	10	11.48±0.05	114.8±0.8	0.4
Milk 3	30	27.77±0.13	92.5±0.5	0.1

3 结论

利用碳量子点和铕离子构建了 CQDs/Eu³⁺比率荧光探针, 用于 TC 的检测。研究了激发波长、Eu³⁺的浓度对比率荧光探针的影响, 并探索了该比率荧光探针的稳定性以及最佳的 TC 检测时间。碳量子点与 TC 之间基于内滤效应可使碳量子点荧光发生猝灭, Eu³⁺与 TC 之间通过天线效应可使 Eu³⁺荧光增强。该比率荧光探针可用于 TC 的快速检测, 与 TC 存在良好的线性检测关系, 最低检测限为 0.68 μM, 并且有着很好的抗干扰能力, 此外, 该比率荧光探针成功应用于牛奶样品中 TC 的试纸可视化检测。

参考文献:

- [1] CASTANO J I. History of the use of antibiotic as growth promoters in European poultry feeds[J]. Poultry Sci, 2007, 86(11): 2466–2471.
- [2] CHOPRA I, ROBERTS M. Tetracycline antibiotics: mode of action, applications, molecular biology, and epidemiology of bacterial resistance[J]. Microbiol Mol Biol R, 2001, 65(2): 232–260.
- [3] ZHEN P, LIU J H, WANG X F, et al. A novel fluorescence probe for rapid and sensitive detection of tetracyclines residues based on silicon quantum dots[J]. Spectrochim Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2020.
- [4] COASTAL V M, MCGRANN K M, HUGHES D W, et al. Sampling the antibiotic resistance[J]. Science, 2006, 311(5759): 374–377.
- [5] HU J, YANG X, PENG Q, et al. A highly sensitive visual sensor for tetracycline in food samples by a double-signal response fluorescent nanohybrid[J]. Food Control, 2020: 108.
- [6] SILVEIRA V G, OLIVEIRA M S, ALMEIDA C A, et al. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry determination and depletion profile of chlortetracycline, doxycycline, and oxytetracycline in broiler chicken muscle after oral administration[J]. Food Anal Method, 2018, 11(8): 2181–2194.
- [7] LU H T, JIANG Y, LI H B, et al. Simultaneous determination of oxytetracycline, doxycycline, tetracycline and chlortetracycline in tetracycline antibiotics by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection[J]. Chromatographia, 2004, 60(5-6): 259–264.
- [8] DENG Biyang, XU Quanxiu, LU Hua, et al. Pharmacokinetics and residues of tetracycline in crucian carp muscle using capillary electrophoresis on-line coupled with electrochemiluminescence detection[J]. Food Chem, 2012, 134(4): 2350–2354.
- [9] CUI L, ZHANG Y J, HUANG W E, et al. Surface-enhanced raman spectroscopy for identification of heavy metal arsenic(V) mediated enhancing effect on antibiotic resistance[J]. Anal. Chem., 2016, 88(6): 3164–3170.
- [10] DHAKAL S, CHAO K, HUANG Q, et al. A simple surface-enhanced raman spectroscopic method for on-site screening of tetracycline residue in whole milk[J]. Sensors, 2018, 18(2): 424–432.
- [11] HOFF R, RIBARCKI F, ZANCANARO I, et al. Bioactivity-based screening methods for antibiotics residues: a comparative study of commercial and in-house developed kits[J]. Food Addit Contam A, 2012, 29(4): 577–586.
- [12] AGA D S, GOLDFISH R, KULSHRESTHA P. Application of ELISA in determining the fate of tetracyclines in land-applied livestock wastes[J]. Analyst, 2003, 128(6): 658–662.
- [13] NAIK L, SHARMA R, MANN B, et al. Rapid screening test for detection of oxytetracycline residues in milk using lateral flow assay[J]. Food Chem, 2017, 219: 85–92.
- [14] HU Jing, YANG Xiaofeng, PENG Qianqian, et al. A highly sensitive visual sensor for tetracycline in food samples by a double-signal response fluorescent nanohybrid[J]. Food Control, 2020: 108.
- [15] TANG M, LIU X, ZHANG N, et al. Synthesis of nitrogen and sulfur codoped carbon dots and application for fluorescence detection of Cd(II) in real water samples[J]. Analyti Methods, 2019, 11(40): 5214–5221.
- [16] TU Y, CHEN X, XIANG Y, et al. Hydrothermal synthesis of a novel mesoporous silica fluorescence carbon dots and application in Cr(VI) and folic acid detection[J]. Nano, 2020, 15(7).
- [17] CASTRO R C, SOARES J X, RIBEIRO D S M, et al. Dual-emission ratiometric probe combining carbon dots and CdTe quantum dots for fluorometric and visual determination of H₂O₂[J]. Sens Actuat B: Chemi, 2019, 296.
- [18] LIU X, WANG T, WANG W, et al. A tailored molecular imprinting ratiometric fluorescent sensor based on red/blue carbon dots for ultrasensitive tetracycline detection[J]. J Ind Eng Chem, 2019, 72: 100–106.
- [19] 彭晓. 比率型荧光探针的设计及其在生物小分子中的检测应用[D].

杭州: 浙江工业大学, 2018.

PENG Xiao. Design of ratiometric fluorescent probes and its application in the detection of small biological molecules (in Chinese, dissertation). Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2018.

- [20] CASTRO R C, SOARES J X, RIBEIRO D S M, et al. Dual-emission ratiometric probe [combining carbon dots and CdTe quantum dots for fluorometric and visual determination of H_2O_2][J]. *Sens Actuat B: Chem*, 2019, 296.
- [21] LIU X, WANG T, WANG W, et al. A tailored molecular imprinting ratiometric fluorescent sensor based on red/blue carbon dots for ultrasensitive tetracycline detection[J]. *J Ind Eng Chem*, 2019, 72: 100–106.
- [22] AL-HASHIMI B, OMER K M, RAHMAN H S. Inner filter effect (IFE) as a simple and selective sensing platform for detection of tetracycline using milk-based nitrogen-doped carbon nanodots as fluorescence probe[J]. *Arab J Chem*, 2020, 13(4): 5151–5159.
- [23] 杨伟强, 张桂云, 林华, 等. 基于碳点-铕的比率荧光探针可视化检测四环素[J]. *高等学校化学学报*, 2019, 40(11): 2294–2300.
YANG Weiqiang, ZHANG Guiyun, LIN Hua, et al. *Chem Res Chin Univ*(in Chinese), 2019, 40(11): 2294–2300.
- [24] SAMANTA S K, SANYAL S, SAMANTA S, et al. Designing hydrophobic sheet protected Eu(III)–tetracycline complex using long chain unsaturated fatty acid: Efficient ‘antenna effect’ in aqueous medium[J]. *J Lumin*, 2015, 160: 262–27.