

基于 $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{Au}$ 自组装构建电化学适配体传感器 检测四环素

王格, 张琰, 刘洁*

湖南工业大学, 湖南 株洲 412000

DOI:10.61369/ME.2026020028

摘 要 : 四环素类抗生素滥用严重威胁食品安全与人体健康, 研发快速灵敏的检测技术, 是防控残留危害的重要保障。本研究创新性构建适配体功能化 $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{Au}$ 纳米复合材料电化学传感器, 结合 Ti_3C_2 高导电性、Au 优良生物相容性与适配体高特异性识别机制, 实现 TET 超灵敏检测。该传感器线性检测范围 1–40 ng/mL, 检测限低至 4.8017 ng/mL, 选择性、抗干扰性与重现性优异, 牛奶实际样品加标回收率 101.33%–103.36%, 结果准确可靠, 在食品安全快速检测领域应用前景广阔, 为动物性食品抗生素残留监测提供高效便捷新策略。

关 键 词 : MXene; 纳米材料; 适配体传感器

Construction of an Electrochemical Aptamer Sensor Based on $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{Au}$ Self-Assembly for Tetracycline Detection

Wang Ge, Zhang Yan, Liu Jie*

Hunan University of Technology, Zhuzhou, Hunan 412000

Abstract : The abuse of tetracycline antibiotics seriously threatens food safety and human health. Developing rapid and sensitive detection technologies is an important guarantee for preventing residual hazards. This study innovatively constructed an aptamer-functionalized $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{Au}$ nanocomposite material electrochemical sensor, combining the high conductivity of Ti_3C_2 , the excellent biocompatibility of Au, and the high specificity recognition mechanism of aptamers, to aptamers ultra-sensitive detection of TET. The linear detection range of this sensor is 1–40 ng/mL, and the detection limit is as low as 4.80 ng/mL. The selectivity, anti-interference ability and reproducibility are excellent. The recovery rate of actual milk samples with added standards is 101.33%–103.36%. The results are accurate and reliable. It has broad application prospects in the field of rapid food safety detection and provides an efficient and convenient new strategy for monitoring antibiotic residues in animal food.

Keywords : MXene; nanomaterials; aptamer sensor

引言

畜牧业抗生素滥用, 导致四环素类抗生素^[1]在动物源性食品中大量残留, 经食物链侵入人体后, 会损伤肝肾、引发过敏, 还会加速耐药基因扩散, 危及公共卫生。现有检测技术依赖色谱–质谱联用与 ELISA, 要么仪器昂贵难现场检测, 要么稳定性差等, 亟需便捷灵敏的新型检测技术。

纳米材料修饰电化学传感器因便携、灵敏、易操作, 在食品安全检测中潜力突出。 Ti_3C_2 ^[2]作为新型二维材料, 电导率高、生物相容性好, 是构建传感器的理想基底, Wu 等^[3]也证实了纯 Ti_3C_2 在目标物检测中的应用价值。但纯 Ti_3C_2 易受层间作用力影响发生自堆叠, 且易被氧化, 大幅降低其导电性与电化学活性, 制约检测性能。现有 Ti_3C_2 复合材料虽能改善堆叠问题, 但各有缺陷: $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{碳纳米管}$ ^[4]相容性差, 难以形成稳定结构; $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{金属氧化物}$ ^[5]导电性低、循环稳定性差; $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{MOF}$ ^[6]骨架易破损、导电受限, 且这类材料普遍缺少生物分子固定的特异性位点, 限制了生物传感应用。

贵金属金纳米粒子^[7]可通过静电与配位作用, 均匀锚定在 Ti_3C_2 片层间, 有效抑制其自堆叠与氧化, 同时凭借高导电性与 Ti_3C_2 形成协同电子传输通道, 弥补导电缺陷。AuNPs 还可通过 Au–S 键固定适配体, 规避非特异性吸附引发的假阳性^[8], 以及粒子团聚迁移导致

作者简介:

王格 (1999.01–), 女, 黎族, 海南三亚人, 硕士, 研究方向: 生物技术与工程;

张琰 (2001.10–), 女, 汉族, 江西吉安人, 硕士, 研究方向: 生物技术与工程;

通讯作者: 刘洁 (1985.07–), 女, 汉族, 湖南株洲人, 博士研究生, 职称: 讲师, 研究方向: 生物技术与工程。

的灵敏度衰减^[9],提升传感器选择性与稳定性。

基于此,本研究结合末端固定适配体“伸展-折叠”构象转变的电阻型传感机制^[10,11],与 Au/ Ti₃C₂复合材料的信号放大效应,构建可逆可重复、高灵敏高稳定的电化学传感器^[12,13],制备适配体功能化 Ti₃C₂/Au 复合电极,用于牛奶中四环素类抗生素检测。该传感器便携、灵敏、特异性强,可替代传统大型仪器,为监控抗生素残留、保障食品安全提供可行技术方案。

一、实验部分

(一) 材料和仪器

四环素 (TET)、碳钛化铝 (Ti₃AlC₂)、氟化锂 (LiF) 等购自伊诺凯公司。TET-Aptamer、氯金酸 (HAuCl₄) 购自上海生工生物工程有限公司。

CHI 660E (上海华辰), SEM、XPS、XRD (科学指南针)。

(二) 电化学测量

三电极体系: 玻碳电极、饱和 Ag/AgCl 电极、铂丝电极。

电化学测试在含 5.0 mM K[Fe(CN)₆]/K₄[Fe(CN)₆] (1:1) 和 0.1 M KCl 的溶液中进行。CV: 扫描速率 95 mV/s, 电位范围 -0.4~0.8 V; EIS: 脉冲幅度 5 mV, 频率 0.1~100 kHz; DPV: 幅值 50 mV, 脉宽 0.050 s, 阶跃电位 5.0 mV, 电位范围 -0.4~0.8 V。本实验原理如图 1 所示。

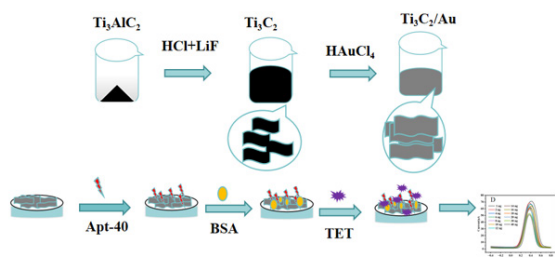


图1 四环素电化学适配体传感器构建示意图

(三) 数据处理

采用 Jade 6 和 Advantage 分别分析 XRD 与 XPS 数据,通过 Origin 2024 完成所有实验数据的统计与可视化。

二、结果与讨论

(一) Ti₃C₂ 及 Ti₃C₂/Au 的合成与表征

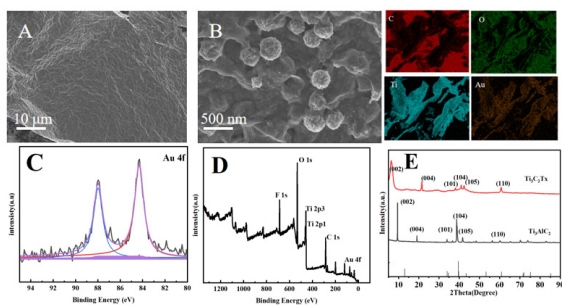


图2 A、B: Ti₃C₂和 Ti₃C₂/Au 的 SEM 形貌及 mapping 图; C、D: Ti₃C₂/Au 的 XPS 图; E: Ti₃C₂ 的 XRD 图

SEM 图像显示,纯 Ti₃C₂ 呈现典型二维层状褶皱结构 (图 2 A); Ti₃C₂/Au 表面均匀分散着球形 Au 纳米颗粒,无明显团聚 (图 2 B)。元素 mapping 图证实 C、O、Ti、Au 元素均匀分布,直观证明 Au 成功负载。XPS 分析表明, Au 4f 谱在 84.0 eV 和 87.7 eV 处出现金属态 Au 的特征峰 (图 2 C); 全谱检测到 C 1s、O 1s、Ti 2p、F 1s 及 Au 4f 信号,验证了复合材料的元素组成与化学态 (图 2 D)。XRD 谱图显示,有 Ti₃C₂/Au 特征衍射峰, MAX 相 Ti₃AlC₂ 特征峰基本消失,证明 MAX 相已成功刻蚀 (图 2 E); 综上, Ti₃C₂/Au 复合材料已成功制备。

(二) 电化学研究

1. 电化学传感的可行性分析

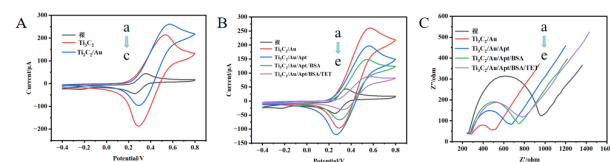


图3 电化学传感器构建过程的循环伏安曲线

CV 曲线显示, Ti₃C₂/Au 修饰电极的峰电流显著高于纯 Ti₃C₂ 和裸玻碳电极 (GCE), 证明 Ti₃C₂/Au 可有效增强电极电化学活性、加速电子转移。在依次修饰 Apt、BSA 及 TET 后, 氧化还原峰电流逐步降低, 源于生物分子绝缘层对电子传递的阻碍, 证实传感器逐级组装成功。EIS 谱图进一步验证: 阻抗半圆直径按顺序增大, 说明各修饰层均成功固定, 且 TET 与适配体的特异性结合进一步增加了界面电荷转移电阻。综上, 基于 Ti₃C₂/Au 的电化学适配体传感器构建成功, 具备检测四环素的可行性。

2. 传感器检测限、特异性、抗干扰性、重复性及稳定性测定

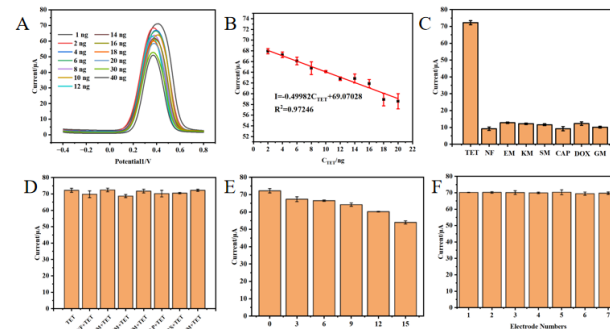


图4 A、B: 传感器检测限; C、D、E、F: 传感器的特异性、抗干扰性、稳定性及重复性

图 4 A、B 显示, 随着四环素 (TET) 浓度增加, 电流逐渐降低, 线性回归方程为 $I = -0.49982C_{TET} + 69.07028$, 相关系数 $R^2 = 0.97246$, 表明传感器在 1~40 ng/mL 范围内对 TET 具有良好的线性响应。图 4 C 的选择性测试表明, 传感器对 TET 的电流

响应显著高于 NF、EM 等干扰抗生素，表现出优异的特异性识别能力。图 4 D、E、F 分别验证了传感器的抗干扰性、稳定性与重复性，在多种干扰物共存、15 天储存及 7 支平行电极测试中，电

流响应均保持稳定，相对标准偏差均处于较低水平，证明该传感器具备良好的抗干扰能力、长期稳定性与可重复性，为实际样品中四环素的检测提供了可靠保障。

3.实际样品检测

表1 传感器实际样品检测

Sensor	Specimen	Sample volume (ng)	Detection value (ng)	Recovery(%)	RSD (n=3,%)
Ti ₃ C ₂ /Au/Apt	Milk	5	5.09	101.92	5.04
		10	10.13	103.36	3.78
		20	20.26	101.33	3.64

以牛奶为基质的加标回收实验显示（表1），Ti₃C₂/Au/Apt 传感器具备良好的回收率，可满足实际样品检测需求。

三、总结

本研究针对牛奶中四环素残留，构建了基于 Ti₃C₂/Au 复合材料与适配体协同作用的高灵敏度电化学检测传感体系。在 1 - 40 ng/mL 浓度范围内，传感器检测性能良好，稳定性优

异，RSD 均低于 5.05%；LOD 低至 4.80 ng/mL，较部分传统四环素检测方法实现了灵敏度提升。将该传感器应用于牛奶样品中四环素的检测，回收率为 101.33% - 103.36%，有效丰富了四环素残留的快检技术体系，不仅可针对牛奶等食品样本进行分析，也为食品安全监管环节中四环素的现场快速分析与监控提供了有效手段和支撑，为新兴纳米材料与生物分子相结合构建食品污染物检测装置提供了新思路。

参考文献

[1]Gao X, Sun Z, Wang X, et al. Construction of a ratiometric electrochemical aptasensor based on graphdiyne-methylene blue and Fc-labeled hairpin for cyclic signal amplification detection of kanamycin[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 373: 132706.

[2]Li H, Geng W, Haruna S A, et al. A target-responsive release SERS sensor for sensitive detection of tetracycline using aptamer-gated HP-UiO-66-NH₂ nanochannel strategy[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2022: 339999.

[3]Wu D, Wu M, Yang J, et al. Delaminated Ti₃C₂Tx (MXene) for electrochemical carbendazim sensing[J]. *Materials Letters*, 2019, 236: 412-415.

[4]Keneshbekova A, Smagulova G, Kaidar B, et al. MXene/carbon nanocomposites for water treatment[J]. *Membranes*, 2024, 14(9): 184.

[5]Su H Y, Sun K, Gu X K, et al. Finding key factors for efficient water and methanol activation at metals, oxides, MXenes, and metal/oxide interfaces[J]. *ACS catalysis*, 2022, 12(2): 1237-1246.

[6]Chen R, Pang W, Li S, et al. Recent advances and prospects in MOF/MXene sensors[J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2024, 40: e00935.

[7]Labib M, Sargent E H, Kelley S O. Electrochemical methods for the analysis of clinically relevant biomolecules[J]. *Chemical reviews*, 2016, 116(16): 9001-9090.

[8]Wang W, Gunasekaran S. MXene/Gold nanoparticles heterostructure as catalase mimic for colorimetric detection of penicillin G[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 482: 148693.

[9]Wang W, Yin Y, Gunasekaran S. Gold nanoparticles-doped MXene heterostructure for ultrasensitive electrochemical detection of fumonisins B₁ and ampicillin[J]. *Microchimica Acta*, 2024, 191(5): 294.

[10]Du X, Du W, Sun J, et al. Self-powered photoelectrochemical sensor for chlorpyrifos detection in fruit and vegetables based on metal - ligand charge transfer effect by Ti₃C₂ based Schottky junction[J]. *Food Chemistry*, 2022, 385: 132731.

[11]Nguyen D K, Jang C H. Label-free liquid crystal-based biosensor for detection of dopamine using DNA aptamer as a recognition probe[J]. *Analytical Biochemistry*, 2020, 605: 113807.

[12]Zhu C, Liu D, Li Y, et al. Hairpin DNA assisted dual-ratiometric electrochemical aptasensor with high reliability and anti-interference ability for simultaneous detection of aflatoxin B₁ and ochratoxin A[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2021, 174: 112654.

[13]Zheng J, Wang B, Ding A, et al. Synthesis of MXene/DNA/Pd/Pt nanocomposite for sensitive detection of dopamine[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 816: 189-194.