

## 分析测试

CDs/Eu<sup>3+</sup> 比率型荧光探针检测四环素

梁倩\*, 郑梅琴, 林冠烽, 陈艳希, 王群  
(福建农林大学金山学院, 福建福州 350002)

**摘要:**本研究通过复合荧光碳点和铕离子,成功构建出比率型的荧光探针(CDs/Eu<sup>3+</sup>)。将该探针应用于水体中四环素类物质的检测,制备的双荧光探针对四环素展现出优异的灵敏度与选择性。基于双荧光强度比值 $I_{613}/I_{456}$ 与四环素浓度之间呈现良好的线性关系,可实现检测限低至1.32 μmol/L。同时,该探针对于常见离子及外源干扰物具有较强的抗干扰能力,且整个检测流程成本低廉、操作便捷、结果准确可靠。

**关键词:**碳点;铕离子;四环素;比率荧光

中图分类号:O657.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)S1-0370-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S1.063

CDs/Eu<sup>3+</sup> ratiometric fluorescent probe for the detection of tetracycline

LIANG Qian\*, ZHENG Mei-qin, LIN Guan-feng, CHEN Yan-xi, WANG Qun

(Jinshan College of Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

**Abstract:** A ratiometric fluorescent probe (CDs/Eu<sup>3+</sup>) was constructed with fluorescent carbon dots and europium ions in this study. The probe was successfully applied for the detection of tetracycline (TC) in water samples, which exhibits remarkable sensitivity and selectivity. A linear correlation between the ratio of dual-fluorescence intensity  $I_{613}/I_{456}$  and tetracycline concentration enabled quantitative detection down to 1.32 μmol/L. Moreover, the probe had strong anti-interference ability against common ions and external interfering substances. The entire detection process was low-cost, convenient to operate, and the results were accurate and reliable.

**Key words:** carbon dots; europium ion; tetracycline; ratiometric fluorescence

2023年,中国生态环境部、工业和信息化部等部门印发《重点管控新污染物清单》<sup>[1]</sup>,将抗生素列入其中。抗生素作为20世纪医学领域的重要发现之一,为保护人类健康和促进经济发展发挥了积极重要的作用<sup>[2]</sup>。然而抗生素进入机体后不能被完全吸收,导致50%~80%的抗生素会以原型药物的形式直接进入土壤、水、空气等自然环境中<sup>[3]</sup>,不仅会污染土壤、水体等生态环境,还可能通过食物链进入人体<sup>[4]</sup>,引发细菌耐药性、过敏反应等健康风险<sup>[5]</sup>。水环境是抗生素的主要归宿地之一,目前水环境中大约有220种抗生素药物被检出<sup>[6]</sup>,其中四环素(tetracycline, TC)作为广谱抗菌药物<sup>[7]</sup>,被广泛应用于畜牧业、水产养殖业及人类临床治疗中,是水环境中检测到最为频繁的一种抗生素<sup>[8]</sup>。如何快速、灵敏、准确地检测四环素的含量,对于保障食品安全、生态环境安全及人类健康具有重要的意义<sup>[9]</sup>。

传统的四环素检测方法如高效液相色谱法(HPLC)<sup>[10]</sup>、液相色谱-质谱联用法(LC-MS)<sup>[11-12]</sup>

及酶联免疫法<sup>[13]</sup>等,虽具有较高的检测精度,但存在仪器昂贵、操作复杂、检测周期长等缺点,难以满足现场快速检测的需求。荧光探针检测技术凭借操作简便、响应迅速、灵敏度高、成本低等优势,成为近年来抗生素残留检测领域的研究热点<sup>[14-17]</sup>。

碳点(carbon dots, CDs)作为一类新型零维碳基纳米材料,因可调发光性、低毒性、多功能性及成本低廉等原因,在生物成像、光电器件及环境传感等领域展现出广阔应用前景<sup>[18]</sup>,柠檬酸作为制备宏量碳点最常用的材料之一<sup>[19]</sup>,通过简单参杂然后微波法即可获取宏量的碳点,因原料廉价、制备方法简单被广泛用于碳点的制备及应用<sup>[20]</sup>。基于碳点的比率型荧光探针<sup>[21-23]</sup>,通过引入2个荧光发射峰的强度比值作为检测信号<sup>[24]</sup>,可有效消除单荧光探针浓度、激发光强度、检测环境等因素的干扰,显著提高检测的稳定性和准确性<sup>[25-26]</sup>。

本文中采用微波法以柠檬酸与聚乙烯亚胺为原料制备了荧光碳点(CDs),将CDs与铕离子(Eu<sup>3+</sup>)<sup>[27]</sup>简单混合,即可构筑CDs/Eu<sup>3+</sup>双发射荧光探针,基

收稿日期:2026-01-19;修回日期:2026-03-07

基金项目:福建农林大学金山学院青年教师科研基金项目(kx230401, kx230402);福建省省级大学生创新创业训练计划项目(S202514046017)

作者简介:梁倩(1984-),女,博士,副教授,研究方向为碳材料合成及荧光传感机制,通讯联系人, lqfatu@163.com。

于碳点的比率型荧光探针,通过引入2个荧光发射峰的强度比值作为检测信号,可有效消除单荧光探针浓度、激发光强度、检测环境等因素的干扰,显著提高检测的稳定性和准确性<sup>[23]</sup>。将其用于水溶液中四环素的比率荧光检测,无需复杂的化学修饰,即可实现在真实水样中四环素的检测。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

柠檬酸、聚乙烯亚胺、氢氧化钠、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、四环素、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、AgNO<sub>3</sub>、NaNO<sub>3</sub>、Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,所有试剂均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。以上试剂均未经进一步纯化。

### 1.2 主要仪器

样品的FT-IR光谱采用傅里叶变换红外光谱仪AVATAR360型(美国瓦里安公司)测试,XPS谱图由ESCALAB250Xi型X-射线光电子能谱仪(美国Thermo Fisher Scientific公司)测得,ZETA电位由ZETAPALS型ZETA及粒度分布仪(美国布鲁克海文仪器公司)测得,UV-Vis光谱采用紫外吸收光谱仪UV-2600(日本岛津公司)测量,荧光光谱采用荧光光谱仪FS5(英国爱丁堡仪器公司)测得。

### 1.3 CDs/Eu<sup>3+</sup>的制备

先用微波法制备碳点,将0.2 g柠檬酸和0.1 g聚乙烯亚胺溶解在10 mL去离子水中,超声10 min,再将混合液置于700 W微波炉中高火加热5 min,得到褐色固体。将其用蒸馏水溶解后离心,经0.22 μm滤膜过滤除去大颗粒杂质,多余的小分子使用透析袋(1 000 u)透析24 h除去,得到黄色透明碳点溶液。

取碳点溶液200 μL与50 μL 0.01 mol/L的Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>溶液混合,即得到CDs/Eu<sup>3+</sup>双发射荧光体系。

### 1.4 四环素的检测

在室温条件下,50 μL CDs/Eu<sup>3+</sup>溶液和200 μL磷酸缓冲溶液混合均匀,不同浓度的四环素溶液加入到上述溶液中,快速混合均匀并稀释至4 mL,在最大激发波长条件下分别记录双荧光强度(荧光强度记 $I_1$ 、 $I_2$ ),以 $I_2/I_1$ 为纵坐标,四环素浓度为横坐标绘制标准曲线,实验重复3~5次。通过拟合公式计算出最低响应值(LOD),计算公式如下:

$$\text{LOD} = 3\sigma/S \quad (1)$$

式中, $S$ 为斜率; $\sigma$ 为空白标准差。

### 1.5 检测体系稳定性及常用离子干扰

先用超纯水配制0.1 mol/L、pH分别为6.0~10.0的硼酸-四硼酸钠缓冲溶液。分别用移液枪移取100 μL的CDs和100 μL的Eu<sup>3+</sup>至4 mL离心管中,加入500 μL的不同pH缓冲溶液,最后加入100 μL的四环素溶液,在最大激发波长条件下分别记录双荧光强度(荧光强度记 $I_1$ 、 $I_2$ ),比较不同pH缓冲溶液中荧光强度比值。

分别将浓度为10 mmol/L的Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>8种离子及葡萄糖、尿素溶液各100 μL,加入CDs/Eu<sup>3+</sup>-TC体系在最大激发波长条件下分别记录双荧光强度(荧光强度记 $I_1$ 、 $I_2$ ),计算双荧光强度比值。

### 1.6 实际样品分析

以本研究设计的双荧光探针体系对实际水样中的四环素进行检测分析。实际样品选取至当地湖水。将一定浓度的四环素添加到含有CDs/Eu<sup>3+</sup>的水样中,记录荧光光谱,回收率(%)是测试出四环素的量与加标样品的量之比。通过在相同条件下重复实验3次获得相对标准偏差(RSD)。用标准曲线计算水样中四环素残留物的浓度,回收率的计算方式如下:

$$\text{回收率}(\%) = (A_{\text{添}}/A_{\text{测}}) \times 100\% \quad (2)$$

式中, $A_{\text{添}}$ 为实际添加四环素的浓度; $A_{\text{测}}$ 为实际检测四环素的浓度。

### 1.7 数据分析

本研究中所有数据均使用SPSS数据分析软件分析和ORIGIN作图,荧光性质数据处理中,均采用3组平行实验,计算结果以平均值±方差表示。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碳点的组成分析

通过微波法制备的碳点溶液在355 nm紫外线照射下呈现强烈蓝色荧光,图1为碳点的FT-IR图,位于3 410 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰归属于—OH/—NH的伸缩振动,1 578 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰归属于C=C伸缩振动,而1 389 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰可以认为是由C—H键的弯曲振动引起的,1 389~1 080 cm<sup>-1</sup>主要归属C—OH弯曲振动引起,FT-IR图标明碳点表面存在丰富的N—H、O—H、C=C和C—H等基团。ZETA电位测定碳点表面电位为-11.6 mV,使得碳点具有良好的分散性和稳定性。

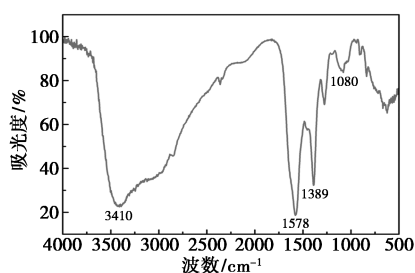


图 1 碳点的红外谱图

另外, XPS 常用于分析碳点的元素组成及化学键的成键方式。从图 2(a) CDs 总峰图中可以看出, 碳点主要由 C (285 eV)、N (400 eV)、O (533 eV) 3 种元素组成, 含量分别为 64.04%、5.9%、30.06%, 表明 N 元素成功地掺杂进去。从 C 1s 的高分辨谱图[图 2(b)]可以得出 C 1s 由 C—C 284.3 eV 和 C—O 285.6 eV 组成, N 1s 主要形成了 N—H (399.7 eV) 和 C—N (401 eV) 键[图 2(c)], 从 O 1s 的高分辨谱图[图 2(d)]可以得出 O 1s 由 C—O、C=O 键组成, 这些结果与红外谱图所得结论一致。

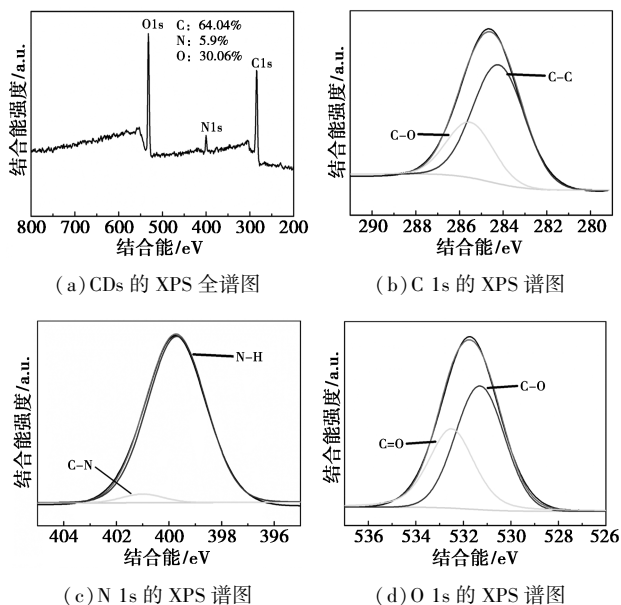
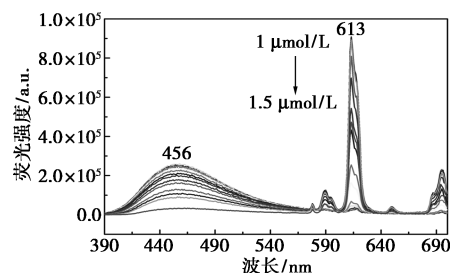


图 2 CDs 的 XPS 能谱图

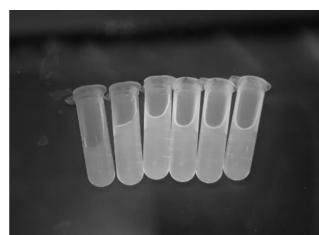
### 2.2 CDs/Eu<sup>3+</sup> 比率探针检测 TC 及机理分析

作为比率荧光探针, 利用四环素 (TC) 与探针之间的特异性相互作用实现定量检测, 图 3(a) 荧光光谱图显示, 在 355 nm 光激发下, CDs/Eu<sup>3+</sup> 探针呈现出 2 个特征荧光发射峰 CDs 呈现蓝色荧光 (456 nm), 而 Eu<sup>3+</sup> 则呈现红色荧光 (613 nm), 且随四环素浓度增加呈现反向同步变化。即随着四环素浓度的升高, CDs 的蓝色荧光逐渐减弱, 而 Eu<sup>3+</sup> 的红色荧光逐渐升高, 体系颜色变化如图 3(b) 所示呈蓝

色→粉色→红色变化过程, 二者的比值与 TC 的浓度具有一定关系, 可用于 TC 的定量检测。



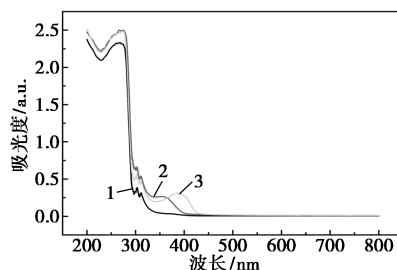
(a) 荧光光谱图



(b) 紫外灯照射照片

图 3 不同四环素浓度 (μmol/L) 荧光光谱图和紫外灯照射照片

从图 4 紫外图谱中可以看出, 在 350 nm 处, TC 溶液有明显的紫外吸收峰而 CDs/Eu<sup>3+</sup> 体系无明显紫外吸收, 当 TC 溶液和 CDs/Eu<sup>3+</sup> 混合后在 390 nm 处出现一个新的吸收峰, 说明 CDs 与 Eu<sup>3+</sup> 成功络合。原因是 TC 分子具有 β-二酮结构, 能够与 Eu<sup>3+</sup> 形成稳定的配合物 (Eu-TC), 在紫外光激发下, TC 吸收的能量通过“天线效应”高效转移给 Eu<sup>3+</sup>, 进而激发和增强 Eu<sup>3+</sup> 在 590 nm 处和 613 nm 处的特征荧光。TC 分子则通过内滤效应吸收激发光能量, 导致 CDs 的蓝色荧光强度 (456 nm) 逐渐减弱。



1—CDs/Eu<sup>3+</sup>; 2—TC; 3—CDs/Eu<sup>3+</sup>+TC

图 4 CDs/Eu<sup>3+</sup>、TC、CDs/Eu<sup>3+</sup>+TC 的紫外吸收光谱图

### 2.3 比率荧光法检测四环素

由图 5 可知, CDs 的荧光强度 (456 nm) 随着 pH 的升高而降低, 而 Eu<sup>3+</sup> 的荧光强度在 pH 为 8 时最强, 当溶液在 pH=9.0 时, 体系的荧光强度比 ( $I_{613}/I_{456}$ ) 最大。由于过高的 pH 可能会使 Eu<sup>3+</sup> 水解导致

荧光强度减弱,因此实验采用 pH=9.0 的 BR 缓冲溶液进行后续实验。

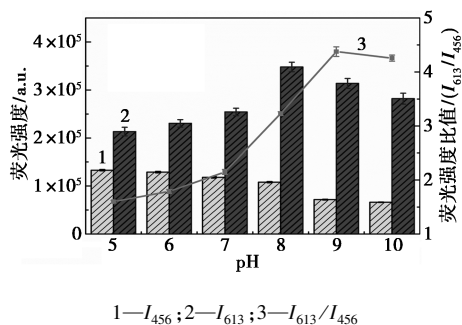


图5 不同 pH 缓冲溶液检测体系荧光强度及荧光比值

在最佳的实验条件下,实验记录了滴加不同浓度 TC 后 CDs-Eu<sup>3+</sup> 荧光强度变化情况。如图 3(a) 所示,随着 TC 浓度的增大,NCDs 荧光强度(456 nm)逐渐下降,Eu<sup>3+</sup> 在 613 nm 处的荧光发射峰强度不断增强。图 6 为荧光强度比( $I_{613}/I_{456}$ )与 TC 浓度在 5~1 000  $\mu\text{mol/L}$  范围内呈线性关系,线性方程为: $I_{613}/I_{456} = 0.0116 \times [C] + 0.2452$ ,线性相关系数  $R^2 = 0.9989$ ,经计算最低检测限为 1.32  $\mu\text{mol/L}$ 。同时,实验选取了一些水体中常见的离子和其他干扰物研究 CDs/Eu<sup>3+</sup> 比率型荧光探针的抗干扰性,由图 7 可以看出,多数干扰物不会影响该比率型荧光探针的荧光强度,只有 TC 的加入才会使荧光强度变化,说明常见的离子及葡萄糖、尿素等小分子均不会影响双荧光体系对 TC 的检测。

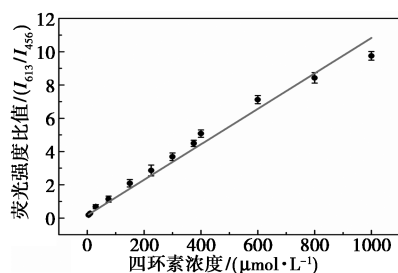


图6 不同浓度四环素溶液与荧光比值线性关系

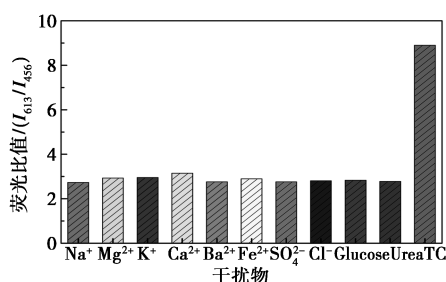


图7 不同离子及干扰物对荧光比值的影响

## 2.4 比率型荧光探针在水体中检测四环素及其回收效率

为了进一步验证比率型荧光探针在实际水样中的应用,实验选取当地湖水为检测水样。水样先以 12 000 r/min 离心 20 min,后用 0.22  $\mu\text{m}$  的滤膜过滤。将不同用量的四环素加到实际水样中进行加标回收实验。实验结果如表 1 所示,回收量与加入量基本吻合。回收率在 100%~105% 范围内,每个样品平行实验 3 次得到的相对标准偏差(RSD)均低于 5%。这表明所提出的方法具有较好的重现性和准确性,证实了其在实际水体中测定四环素的可行性。

表1 实际水体中四环素的检测

样品	加入量/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	回收量/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	回收率/ %	RSD/ %
1	100	104.5	104.5	3.76
2	200	200.4	100.2	2.83
3	300	307.2	102.4	3.25

## 3 结论

本研究以柠檬酸作为碳源、聚乙烯亚胺作为氮源通过一步微波法制备可发射强烈荧光的碳点,和稀有金属铕离子通过简单混合即获得具有双发射波长的荧光探针。将其应用于四环素的检测中,双荧光强度比值和四环素浓度有良好的线性关系,探针的最低响应值为 1.32  $\mu\text{mol/L}$ ,检测限优于大部分四环素类物质的检测方法,同时对常见金属离子及外源物抗干扰能力强,整个检测过程成本低廉且快速准确,在实际水样中的添加回收率实验也表现出了良好的灵敏度和选择性。以上结果表明,CDs/Eu<sup>3+</sup> 比率型荧光探针在四环素的检测具有良好的潜力,后续将进一步验证该荧光探针在动植物食品、土壤等环境中四环素检测的实际应用。

## 参考文献

- [1] 中华人民共和国国务院公报编辑部.重点管控新污染物清单(2023年版)[J].中华人民共和国国务院公报,2023,(5):19-24.
- [2] Hamilton K.Miracle Cure:The creation of antibiotics and the birth of modern medicine[J].Emerging Infectious Diseases,2019,25:196.
- [3] Song M,Peng K,Jiang L,et al.Alleviated antibiotic-resistant genes in the rhizosphere of agricultural soils with low antibiotic concentration[J].Journal of Agricultural Food Chemistry,2020,68(8):2457-

- 2466.
- [4] 王炜涛,杨桂玲,王新全,等.植物源性农产品抗生素残留多维分析:来源特征,监管标准,风险评估与未来展望[J].食品科学,2025,46(22):412-422.
- [5] Leichtweis J, Vieira Y, Welter N, *et al.* A review of the occurrence, disposal, determination, toxicity and remediation technologies of the tetracycline antibiotic[J]. *Process Safety and Environmental Protection: Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part B*, 2022, 160: 25-40.
- [6] 周湛淇,郭云艳,邓富文,等.从来源到环境风险:抗生素与抗性基因在河湖水环境中的研究进展[J].环境科学研究,2025,38(12):2823-2838.
- [7] 刘梦帆,彭小倩,袁庆路,等.铁钼类芬顿催化剂的制备及其降解盐酸四环素的性能研究[J].现代化工,2025,45(9):119-124,132.
- [8] Zhang Y, Li X Q, Li H M, *et al.* Antibiotic residues in honey: A review on analytical methods by liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2018, 110: 344-356.
- [9] Zhang Y, Lv M, Gao P, *et al.* The synthesis of high bright silver nanoclusters with aggregation-induced emission for detection of tetracycline[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2021, 326: 129009-129014.
- [10] 刘红,侯斌,朱富强,等.超高效液相色谱-二极管阵列法测定猪肉中 3 种四环素类抗生素残留[J].分析仪器,2024,(4):50-53.
- [11] 丁贤明,刘华,蔡鹏,等.UPLC-MS/MS 法测定土壤中 4 种四环素类抗生素残留的研究[J].江西化工,2025,41(4):24-27.
- [12] 中华人民共和国农业部.GB 31656.11—2021.食品安全国家标准 水产品中土霉素、四环素、金霉素和多西环素残留量的测定[S].北京:中国标准出版社,2021.
- [13] Adabi M, Mehri F, Varasteh-Shams M, *et al.* Detection of antibiotic residues of tetracycline, oxytetracycline and chlortetracycline in animals' raw milk in hamedan province, Iran in 2022 using the four-plate test, ELISA, and HPLC Techniques[J]. *Archives of Razi Institute*, 2025, 80(3): 1-10.
- [14] 李登超,韩秋敏,邱忠洋,等.新型 H<sub>2</sub>S 的荧光探针制备及其在水样中的应用[J].现代化工,2024,44(8):238-243.
- [15] 张利娜,张丽珍,杨冬业,等.红花羊蹄甲氮掺杂碳点的制备及其对水中 Cr(Ⅲ)的光学检测[J].现代化工,2025,45(2):249-254.
- [16] 岳晓月,李妍,周子君,等.荧光传感分析法在抗生素残留检测中的应用研究进展[J].轻工学报,2022,37(4):41-48.
- [17] 张根,陈宝锐,潘璐璐,等.农产品抗生素残留现状及快速检测方法研究进展[J].应用生态学报,2024,35(3):1408-1418.
- [18] Liu J, Li R, Yang B. Carbon dots: A new type of carbon-based nanomaterial with wide applications[J]. *ACS Central Science*, 2020, 6(12): 2179-2195.
- [19] 张爱梅,曹逸莹,魏钰蕴,等.荧光碳点在毒品检测中的应用研究进展[J].发光学报,2025,46(11):2164-2179.
- [20] Satyabrata S, Harekrishna P, Praveenkumar V, *et al.* Carbon dots and their polymeric nanocomposites: Insight into their synthesis, photoluminescence mechanisms, and recent trends in sensing applications[J]. *ACS Omega*, 2024, 9(10): 11050-11080.
- [21] 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: 106832.
- [22] El-shaheny R, Al-khateeb L, El-maghraby M, *et al.* Double-reverse-signal ratiometric fluorescence probe for residual determination of chlorpyrifos pesticide in surface water based on scalable up-cycling of rice straw to luminescent CQDs via energy-efficient alkali treatment[J]. *Talanta Open*, 2025, 11: 100427.
- [23] 王艺霖,李晓琪,赵思思,等.碳点比率荧光探针在荧光传感检测领域中的研究进展[J].中国科学:化学,2025,55(11):3180-3196.
- [24] 杨一琼,张驭斌,曹明坤,等.基于 Eu-UiO-66-NH<sub>2</sub> 和机器学习辅助的比率荧光传感识别环境水体多种 TCs 的实验设计[J].实验技术与管理,2025,42(10):185-191.
- [25] 贺莉,马素黛,年芳.Si NPs-FITC 比率荧光探针灵敏检测食品中环丙沙星的残留[J].现代化工,2026,46(1):250-255.
- [26] Zhang L, Chen J, Zhang F, *et al.* Silicon quantum dots and MOFs hybrid multicolor fluorescent nanosensor for ultrasensitive and visual intelligent sensing of tetracycline[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 2022, 652: 129853-129855.
- [27] 李一菲,汪力,张雪,等.稀土金属配合物荧光探针的研究进展[J].现代化工,2025,45(9):242-246. ■

### 蓝星推出全新 PURESIL 有机硅美妆原料

近日,蓝星有机硅正式推出三项美妆原料创新成果——两款有机硅原料 PURESIL ORG 0415、PURESIL ORG 0515 及多功能乳化剂 PURESIL ESG 03,进一步丰富公司化妆品领域高性能、可持续原料解决方案。

两款 PURESIL ORG 系列产品采用生物基、可再生且易生物降解的载体体系,有效降低化石基原料使用比

例,兼具稳定技术性能与卓越肤感。PURESIL ESG 03 可实现颜料和矿物防晒成分超均匀分布,减少团聚现象,提升产品的长期稳定性、功能性与感官体验,尤其适用于无水体系。三款新品的推出,为美妆行业提供了兼顾性能与环保的原料新选择。

(中化蓝星)