

doi: 10.12452/j.fxcxb.25112002

# 氮氯共掺杂碳量子点的制备及其对6种四环素类抗生素的检测

刘春庚<sup>1</sup>, 陈学国<sup>1,2\*</sup>, 王洋<sup>1</sup>, 李俊焱<sup>1</sup>, 李文博<sup>1</sup>

(1. 中国刑事警察学院 刑事科学技术学院, 辽宁 沈阳 110854; 2. 辽宁省禁毒技术重点实验室, 辽宁 沈阳 110854)

**摘要:** 该文以邻苯二胺和中性红为原料, 通过水热法制备氮氯掺杂碳量子点(N, Cl-CDs), 采用透射电镜、X射线光电子能谱、紫外-可见光谱、荧光光谱等技术表征了N, Cl-CDs的形貌和光学特性。基于N, Cl-CDs与四环素类抗生素的内滤效应产生的荧光猝灭现象, 建立了四环素、金霉素、土霉素、多西环素、替加环素和美他环素6种四环素类抗生素的检测方法, 其线性范围为0.05~80.0 μg/mL, 检出限为0.01 μg/mL, 定量下限为0.05 μg/mL。将建立的方法用于环境水和尿液中6种四环素类抗生素的检测, 环境水中的平均加标回收率为99.6%~103%, 平均相对标准偏差(RSD)不大于2.0%; 尿液中的平均加标回收率为98.9%~103%, 平均RSD不大于2.2%。该材料具有制备工艺简单、成本低, 在复杂基质中具有良好的选择性、高效的抗干扰能力及检测灵敏度高等特点, 可用于不同基质中四环素类抗生素药物的快速、准确检测。

**关键词:** 氮氯共掺杂; 碳量子点; 四环素; 环境水; 尿液

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)04-0869-09

## Preparation of Nitrogen and Chlorine Co-doped Carbon Quantum Dots and Their Application in Detection of 6 Kinds of Tetracycline Antibiotics

LIU Chun-geng<sup>1</sup>, CHEN Xue-guo<sup>1,2\*</sup>, WANG Yang<sup>1</sup>, LI Jun-yao<sup>1</sup>, LI Wen-bo<sup>1</sup>

(1. College of Criminal Science and Technology, Criminal Investigation Police University of China, Shenyang 110854, China; 2. Key Laboratory of Narcotics Control Technology of Liaoning Province, Shenyang 110854, China)

**Abstract:** Based on the development and application of carbon quantum dot technology, this study prepared nitrogen and chlorine co-doped carbon quantum dots (N, Cl-CDs) via the hydrothermal method, using *o*-phenylenediamine and neutral red as raw materials. The morphology and optical properties of N, Cl-CDs were characterized by techniques including transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, ultraviolet-visible spectroscopy, and fluorescence spectroscopy. The detection approaches of six tetracycline antibiotics were established including tetracycline, chlortetracycline, oxytetracycline, doxycycline, tigecycline, and metacycline, based on the fluorescence quenching phenomenon induced by the inner filter effect (IFE) between N, Cl-CDs and tetracycline antibiotics. The linear ranges were from 0.05 to 80.0 μg/mL, with the limits of detection (LODs) for all six antibiotics of 0.01 μg/mL ( $S/N=3$ ) and the limits of quantification (LOQs) of 0.05 μg/mL ( $S/N=10$ ), respectively. For environmental water samples, the average spiked recoveries of the six tetracycline antibiotics were ranged from 99.6% to 103%, while the average relative standard deviations (RSDs) were not more than 2.0%. For urine samples, the average spiked recoveries were ranged from 98.9% to 103%, with the average RSDs not more than 2.2%. This material boasts the advantages of a simple preparation process and low cost, as well as excellent selectivity, high anti-interference capacity and superior detection sensitivity in complex matrices, and can be employed for

**收稿日期:** 2025-11-20; **修回日期:** 2026-01-20

**基金项目:** 辽宁省重点研发项目(2024JH 2/102500079); 中国刑事警察学院科研重点攻关项目(D2025011); 2025年度研究生创新能力提升项目(2025YCYB69); 辽宁省科学技术计划项目(2025080101-JH2/1013); 公安部科技计划项目(2025JSM11)

\* **通讯作者:** 陈学国, 博士, 教授, 研究方向: 法庭科学领域物证分析技术开发与应用, E-mail: chenxueguo@cipuc.edu.cn

**网络首发日期:** 2026-02-04

the rapid and accurate detection of tetracycline antibiotics in various matrices.

**Key words:** nitrogen and chlorine co-doped; carbon quantum dots; tetracycline; environmental water; urine

四环素类抗生素(TCAs)作为一类广谱抗生素,在兽医临床、水产养殖以及畜禽养殖中被广泛应用,对于预防和治疗动物感染性疾病发挥了重要作用<sup>[1]</sup>。然而,其使用过程中存在的滥用、不合理用药等问题,导致大量四环素类抗生素通过动物排泄物等途径进入环境,造成了严重的环境污染<sup>[2]</sup>。这些残留的抗生素不仅会对土壤、水体等生态系统中的微生物群落结构和功能产生影响,还可能通过食物链富集,最终对人类健康构成潜在威胁,如引发过敏反应<sup>[3]</sup>、耐药性基因传播<sup>[4]</sup>等,从而给公共卫生安全带来巨大挑战<sup>[5]</sup>。目前,四环素类抗生素药物的检测方法主要有高效液相色谱法<sup>[6-7]</sup>、液相色谱-质谱联用法<sup>[8-9]</sup>、酶联免疫法<sup>[10-11]</sup>等。这些方法虽然具有高效、灵敏等优点,但均存在仪器昂贵、操作复杂等不足。因此,高效、快速、准确的荧光分析法受到越来越多的关注。

作为一种新型的零维纳米材料,碳量子点具有光学性能优异(如荧光发射波长可调、荧光稳定性好)、生物相容性良好、毒性低、合成原料丰富且成本低廉等优点<sup>[12]</sup>。在荧光检测领域,碳量子点可以作为荧光探针,通过与目标分析物相互作用,引起荧光信号的变化(如荧光猝灭或增强),从而实现目标物的检测。殷梓瑞等<sup>[13]</sup>以柠檬酸为碳源,通过一步水热法合成荧光碳点(NL-NCDs),构建了NL-NCDs-Mg<sup>2+</sup>荧光增强型传感器灵敏检测盐酸四环素的方法,检出限低至21.3 nmol/L。史欣雨等<sup>[14]</sup>以废弃绿茶渣为碳源,一步水热法制备茶源碳量子点,通过内滤效应使碳点荧光猝灭实现了对四环素类抗生素的定量检测,检出限低至19.23 nmol/L。李春雨等<sup>[15]</sup>以橙皮为原料,采用水热合成法制备碳点,并与铕离子(Eu<sup>3+</sup>)构建双发射比率型荧光探针(Eu<sup>3+</sup>-CDs),基于内滤效应和静态猝灭协同作用,通过荧光强度比( $I_{F617}/I_{F425}$ )的变化实现了盐酸四环素的定量检测,检出限为5.09 μmol/L。

本文以邻苯二胺与中性红为前驱体,通过水热合成法制备了氮氯掺杂碳量子点(N, Cl-CDs),借助其与四环素类抗生素产生的荧光猝灭反应,实现了环境水及尿液中多西环素、美他环素、土霉素、四环素、金霉素和替加环素6种四环素类抗生素的定性和定量检测。实验结果表明所建立的方法成本低、快速、高效、灵敏,且显示出在复杂基质药物检测方面的广阔应用前景。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

邻苯二胺和中性红购于阿拉丁试剂(上海)有限公司;多西环素、美他环素、土霉素、四环素、金霉素和替加环素6种对照品均购于中国食品药品检定研究院;其他试剂均为分析纯;实验用水为去离子水;环境水样取自沈阳市丁香湖;尿液由近期末服用药物的健康成年男性志愿者提供。

JEOL-JEM 2100 F型透射电子显微镜(TEM,日本电子株式会社);Thermo scientific ESCALAB Xi+型X射线光电子能谱仪、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)(美国赛默飞世尔科技公司);Shimadzu RF-540型荧光分光光度计、Shimadzu UV-2550型紫外分光光度计(日本岛津制作所);KQ-200VDE数控超声仪(昆山舒美超声仪器有限公司);SCIENTZ-10N/A冷冻干燥机(宁波新芝生物科技有限公司)。

### 1.2 N, Cl-CDs的制备

参考文献报道<sup>[16]</sup>,采用一步水热法制备。称取0.6 g邻苯二胺溶于60 mL超纯水中,加入0.3 g中性红,搅拌均匀后,超声处理10 min,将混合液移至高压反应釜中,170 °C反应5 h。冷却至室温,经过滤,10 000 r/min下离心20 min,取出上清液,使用1 000 Da截流分子量的透析袋在超纯水中透析24 h,得到溶液,经冷冻干燥后,得到棕红色的N, Cl-CDs粉末。

### 1.3 样品溶液配制与处理

N, Cl-CDs溶液配制:准确称取2 g N, Cl-CDs粉末,用去离子水配制成质量浓度为1.0 mg/mL的N, Cl-CDs溶液。

四环素类抗生素标准溶液:分别称取适量多西环素、金霉素、美他环素、四环素、替加环素、土霉素标准品,用无水乙醇配制成质量浓度为1.0 mg/mL的标准溶液。实验时,用无水乙醇稀释至不同浓度备用。

环境水样品溶液: 准确量取4 mL环境水, 分别加入1 mL不同浓度的四环素标准品溶液, 涡旋、混匀后, 静置30 min, 12 000 r/min离心10 min, 取上层溶液备用。

尿液样品溶液: 准确量取4 mL尿液, 分别加入1 mL不同浓度的四环素标准品溶液, 涡旋、混匀后, 静置30 min, 12 000 r/min离心10 min, 取上层溶液备用。

#### 1.4 N, Cl-CDs 检测 TCAs

比色皿中依次加入0.3 mL N, Cl-CDs溶液、0.3 mL PBS溶液(pH 7.0)和2.4 mL四环素类抗生素样品溶液, 涡旋、混匀后, 室温下搅拌孵育2 min, 用荧光分光光度计测定并记录603 nm处荧光发射强度的变化, 测定激发波长为380 nm, 检测波长范围为450~750 nm, 电压为650 V, 发射和激发的狭缝宽度为5 nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 N, Cl-CDs 的表征

对N, Cl-CDs进行了形貌特征、结构特点和组成成分等分析, 结果见图1和图2。图1A为N, Cl-CDs的透射电镜图, 可以观察到其晶格间距约0.26 nm。图1B中的N, Cl-CDs粒径分布检测结果显示, 研制的碳点材料呈现出均匀的类型球形颗粒形态, 分散性良好, 颗粒直径约为2.25 nm, 且无明显团聚。图1C为N, Cl-CDs的红外光谱图, 可以看出, 3 330  $\text{cm}^{-1}$ 和3 199  $\text{cm}^{-1}$ 处的两个吸收峰归属于氢键缔合的O—H/N—H, 可能为酰胺或胺基的伸缩振动, 2 918  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属于C—H的不对称伸缩振动, 1 610  $\text{cm}^{-1}$ 与1 490  $\text{cm}^{-1}$ 处的两个吸收峰可能为酰胺I带或芳香环骨架振动, 1 317  $\text{cm}^{-1}$ 、1 192  $\text{cm}^{-1}$ 和1 010  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰可分别归属为C—N、C—O、C—Cl的伸缩振动, 809  $\text{cm}^{-1}$ 和723  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰可归属于芳香环C—H的面外弯曲振动。

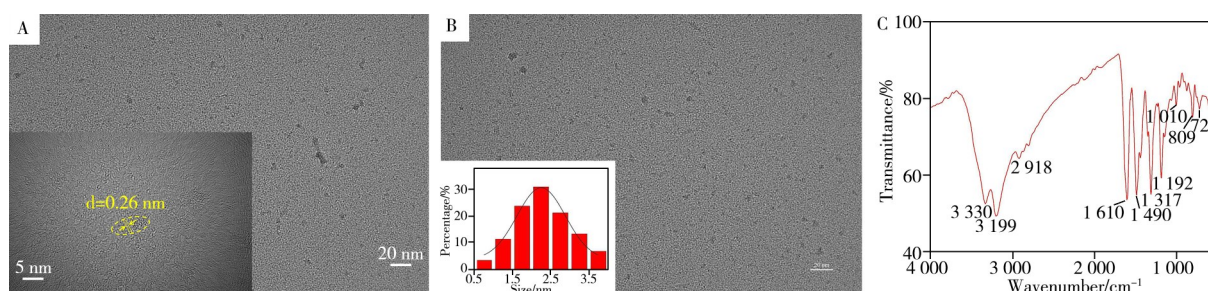


图1 N, Cl-CDs的TEM(A)、粒径分布(B)和FT-IR(C)图

Fig. 1 TEM(A), particle size distribution(B), and FT-IR(C) images of N, Cl-CDs

图2为N, Cl-CDs的X射线光电子能谱图。从图2A可以看出, Cl 2p、C 1s、N 1s、O 1s的峰位分别为196.1、283.1、397.3、532.2 eV, 相应的组成比例分别为: Cl(5.39%)、C(58.38%)、N(19.74%)、O(16.49%), 表明制备的N, Cl-CDs含有Cl、C、N和O 4种元素。图2B为C 1s谱图, 位于284.8、285.4、288.7 eV处的3个特征峰, 分别归属于C=C、C—N和C=O基团。图2C为N 1s谱图, 位于397.8、398.8、405.1 eV处的3个特征峰, 分别归属于吡啶N、吡咯N、N—O基团。图2D为Cl 2p谱图, 位于195.8、197.6 eV处的2个特征峰, 分别归属于C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—Cl、C—Cl。上述结果证明, 成功制备得到N, Cl-CDs材料。

### 2.2 N, Cl-CDs 的光学性质

通过紫外吸收光谱和荧光光谱对制备的N, Cl-CDs的光学性质进行考察。图3A为N, Cl-CDs的激发-发射三维等高线图, 可以看出, 在390 nm激发波长下, 其在603 nm附近的荧光发射强度最强。图3B为N, Cl-CDs在不同激发波长下的发射光谱, 可以观察到随着激发波长由340 nm增加到390 nm, N, Cl-CDs的荧光峰位置基本保持不变, 而荧光强度逐渐增强; 随着激发波长由390 nm增加到440 nm, N, Cl-CDs荧光发射峰位置随之发生红移, 且荧光强度逐渐降低。结果表明, N, Cl-CDs具有激发依赖的发射性质, 该现象可能与N, Cl-CDs的粒径分布不均及表面态差异有关。因此, 本文选取390 nm为最佳激发波长。

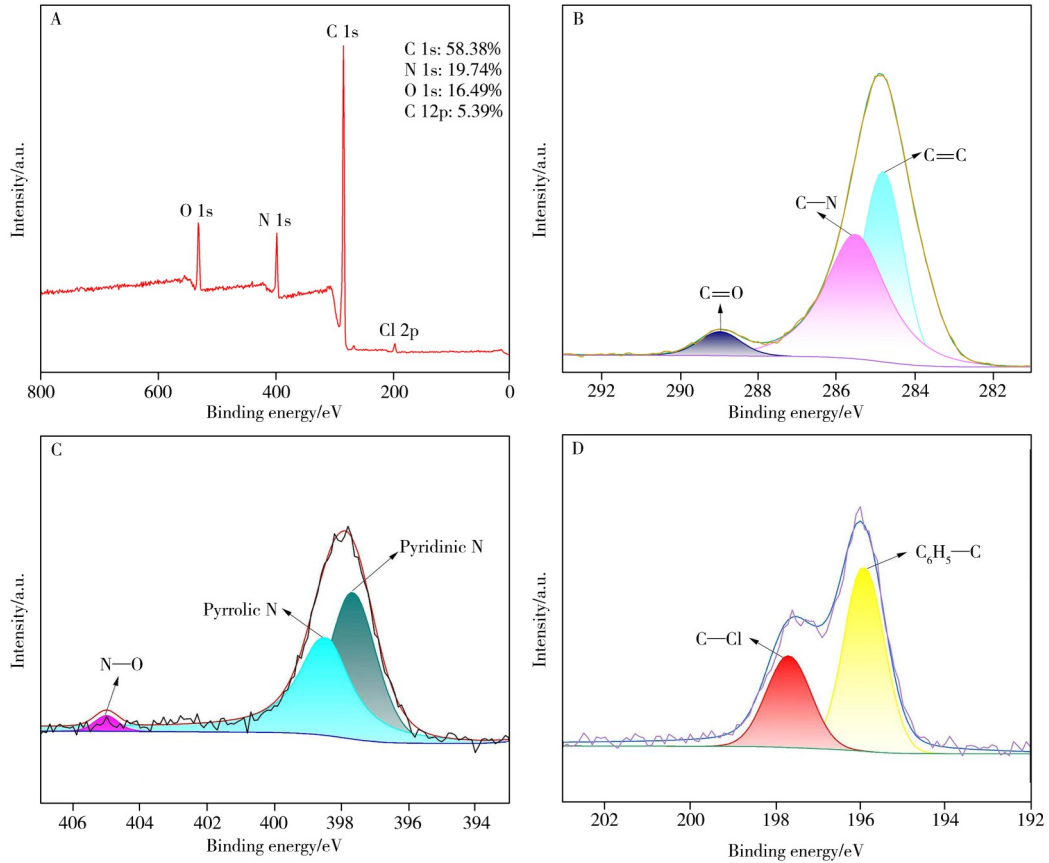


图2 N, Cl-CDs的XPS全谱(A)及C 1s(B)、N 1s(C)、Cl 2p(D)的分峰拟合图

Fig. 2 XPS full spectrum of N, Cl-CDs(A) and peaking fitting graphs of C 1s(B), N 1s(C), Cl 2p(D)

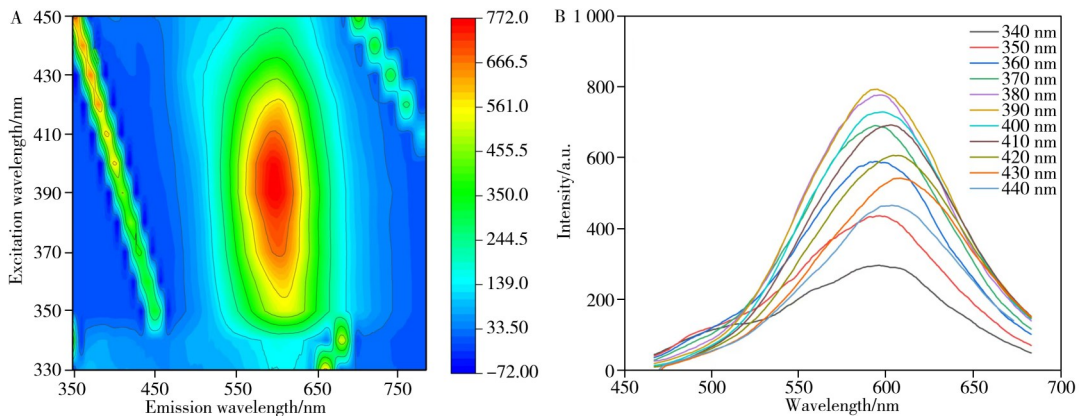


图3 N, Cl-CDs的激发-发射三维等高线图(A)和不同激发波长下的发射光谱(B)

Fig. 3 3D excitation-emission contour plot(A) of N, Cl-CDs and emission spectra(B) of N, Cl-CDs under different excitation wavelengths

### 2.3 N, Cl-CDs的构建与应用

基于N, Cl-CDs的光学性能,构建了适用于四环素类抗生素检测的荧光探针。为了获得更好的荧光发射强度与检测性能,分别考察了溶液pH值、N, Cl-CDs材料用量等因素的影响。

**2.3.1 N, Cl-CDs检测体系条件优化及环境稳定性** 为了确定N, Cl-CDs的最佳检测条件,对溶液pH值及材料用量进行优化。以四环素为检测目标物,用0.1 mol/L HCl和NaOH调节N, Cl-CDs溶液使其pH值为2.0~12.0。当pH值为7.0时,荧光猝灭效果最佳(图4A),且根据公式计算得到 $\ln(F_0/F)_{\max} = \ln(F_0/F)_{\text{pH}=7.0} = 0.7756$ ,达到最大值,表明N, Cl-CDs与TCs的作用最强;另外,分别取0.1~0.4 mL质量浓度1.0 mg/mL的N, Cl-CDs溶液进行检测,结果发现N, Cl-CDs用量为0.1~0.3 mL时,荧光强度随用量增加而增强,当用量大于0.3 mL时,荧光强度随之下降(图4B),其原因在于碳点团聚导致自猝

灭。因此, 实验选择N, Cl-CDs溶液最佳pH值为7.0、用量为0.3 mL。

为了考察N, Cl-CDs作为荧光探针在分析检测应用中的稳定性, 检测并得到了N, Cl-CDs溶液在不同浓度NaCl溶液和储存时间时的荧光强度 $F$ 。从图4C、D可以看出, N, Cl-CDs在0~1.2 mol/L NaCl溶液及室温储存15 d时荧光强度无明显变化, 表明其具有良好的荧光稳定性, 可应用于实际分析。

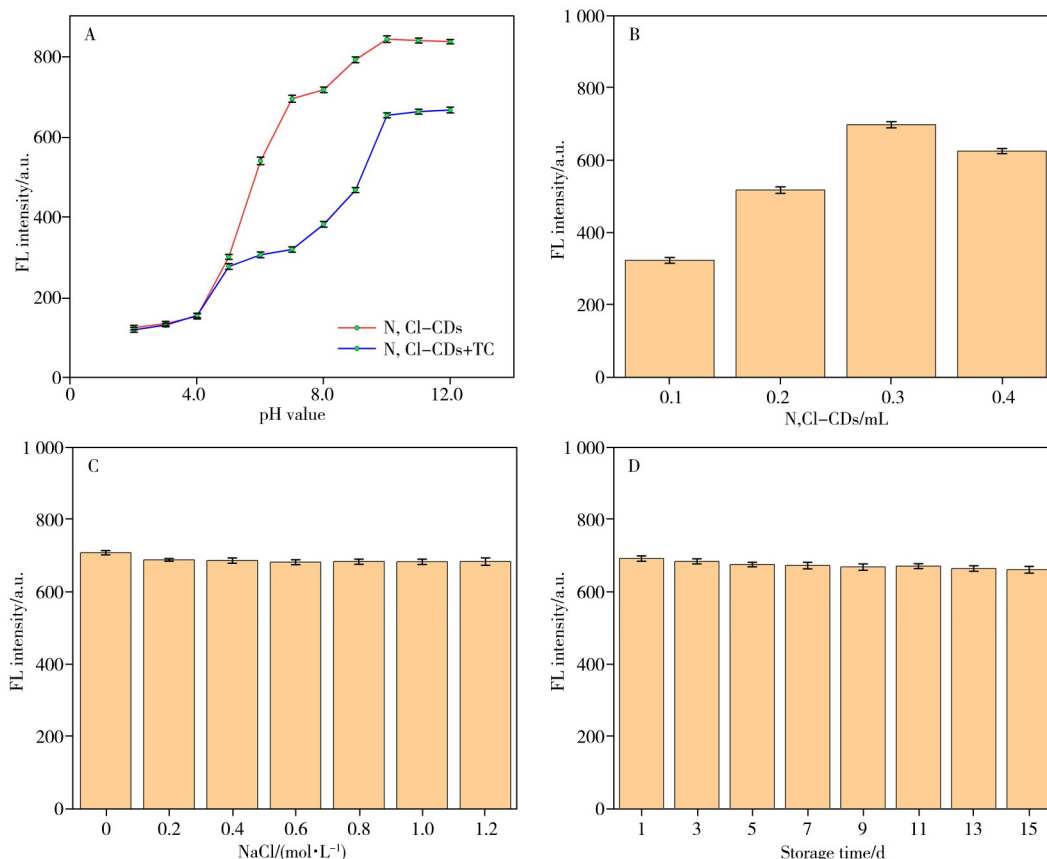


图4 不同pH值(A)、N, Cl-CDs用量(B)对四环素药物猝灭的影响和N, Cl-CDs在不同浓度NaCl溶液(C)、储存时间(D)下的荧光稳定性

Fig. 4 Effects of different pH values(A) and N, Cl-CDs dosage(B) on tetracycline quenching, and fluorescence stability of N, Cl-CDs in different concentration NaCl solutions(C) and under different storage times(D)

**2.3.2 标准工作曲线和检出限的确定** 在优化条件下, 利用构建的荧光探针, 对不同浓度的多西环素、金霉素、美他环素、四环素、替加环素、土霉素6种四环素类抗生素标准溶液进行测定, 绘制得到浓度对N, Cl-CDs荧光强度的影响图。结果显示, 在0~80.0  $\mu\text{g/mL}$ 质量浓度范围内, N, Cl-CDs的荧光强度随着溶液中各抗生素质量浓度的增大而减弱, 证明四环素类抗生素对N, Cl-CDs具有明显的猝灭效应。根据荧光强度随浓度的变化关系, 绘制得到 $\ln(F_0/F)$ 与浓度的标准曲线, 结果见表1。6种四环素类抗生素的质量浓度在0.05~80.0  $\mu\text{g/mL}$ 范围内, 与 $\ln(F_0/F)$ 呈现出良好的线性关系。以 $3\sigma/b$ 计算检出限(LOD, 其中 $\sigma$ 为8次空白样品检测结果的标准偏差,  $b$ 为线性拟合曲线斜率), 以 $10\sigma/b$ 计算定量下限(LOQ), 以 $(1-F_0/F)\times 100\%$ 计算量子点猝灭效率(QE), 结果见表1。从表1可以看出, 6种抗生素的LOD均为0.01  $\mu\text{g/mL}$ , LOQ均为0.05  $\mu\text{g/mL}$ , 结果表明N, Cl-CDs荧光探针可用于6种四环素类抗生素的定性和定量检测。

表1 6种四环素类抗生素的线性方程、相关系数、检出限和定量下限

Table 1 Linear equations, correlation coefficients, limits of detection and limits of quantification for the detection of 6 tetracycline antibiotics

Sample	Linear equation	$r^2$	LOD/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	LOQ/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	QE( $80\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , %)
DOX(多西环素)	$\ln(F_0/F)=0.0101\rho+0.0973$	0.998	0.01	0.05	59.6
CTC(金霉素)	$\ln(F_0/F)=0.0106\rho+0.0273$	0.997	0.01	0.05	58.3
MTC(美他环素)	$\ln(F_0/F)=0.0099\rho+0.0452$	0.997	0.01	0.05	56.7
TC(四环素)	$\ln(F_0/F)=0.0092\rho+0.0335$	0.997	0.01	0.05	53.7

(续表 1)

Sample	Linear equation	$r^2$	LOD/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	LOQ/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	QE( $80\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , %)
TGC(替加环素)	$\ln(F_0/F)=0.0067\rho+0.0418$	0.997	0.01	0.05	43.9
OTC(土霉素)	$\ln(F_0/F)=0.0084\rho+0.0309$	0.998	0.01	0.05	50.0

将本方法与已有的四环素类抗生素测定方法进行对比(表 2), 结果表明, 本文所构建的荧光探针在检测四环素类抗生素时线性范围为 0.05~80.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 检出限为 0.01  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 与已报道的研究相比, 具有更为良好的检测性能。

表 2 不同 TCAs 检测方法的比较

Table 2 Comparison of different methods for detection of TCAs

Detection method	Material/probe	Detection range/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	Detection limit/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	Reference
HPLC	HD-MMIPs	0.001~0.2	0.00083	[17]
Electrochemical sensing	Ag-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0.004~0.1	0.00149	[18]
Fluorescence	NL-NCDs	0.048~9.62	0.014	[13]
Fluorescence	Eu <sup>3+</sup> -CDs	4.44~44.44	2.26	[15]
Fluorescence	N, Cl-CDs	0.05~80	0.01	This work

**2.3.3 加标回收实验** 为了评估探针用于实际样品检测的可行性, 本文以环境水和尿液为样本(环境水与尿液样本中所有目标抗生素均未检出), 采用加标回收的方法对不同基质中 6 种四环素类抗生素进行检测。分别在环境水和尿液样本溶液中添加 0.1、1.0、5.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的多西环素、金霉素、美他环素、四环素、替加环素、土霉素, 采用构建的荧光探针进行检测。结果显示, 环境水中 6 种四环素类抗生素的平均回收率为 99.6%~103%, 平均相对标准偏差(RSD)不大于 2.0%(表 3); 尿液中 6 种四环素类抗生素的平均回收率为 98.9%~103%, 平均 RSD 不大于 2.2%(表 4)。结果表明, N, Cl-CDs 荧光探针可用于环境水及尿液等复杂基质中四环素类抗生素药物的检测, 操作简单、快捷, 结果准确、可靠。

表 3 环境水中 6 种四环素类抗生素的加标回收率及 RSD

Table 3 Spiked recoveries and RSDs of the N, Cl-CDs-tetracycline antibiotics fluorescence detection system in environmental water

Name	Added/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	Recovery/%	Average recovery/%	RSD(% , n=3)	Average RSD(% , n=3)
DOX	0.1	102	101	1.4	1.8
	1.0	102		1.7	
	5.0	99.7		2.4	
CTC	0.1	101	99.8	1.8	1.9
	1.0	98.7		1.7	
	5.0	99.3		2.1	
MTC	0.1	107	103	1.5	1.8
	1.0	101		2.3	
	5.0	101		1.7	
TC	0.1	103	102	1.7	1.7
	1.0	102		1.6	
	5.0	99.5		1.9	
TGC	0.1	102	99.6	1.9	1.9
	1.0	98.6		1.5	
	5.0	98.3		2.3	
OTC	0.1	103	102	1.9	2.0
	1.0	105		2.1	
	5.0	99.2		2.0	

表 4 尿液中 6 种四环素类抗生素的加标回收率及 RSD

Table 4 Spiked recoveries and RSDs of the N, Cl-CDs-tetracycline antibiotics fluorescence detection system in urine

Name	Added/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	Recovery/%	Average recovery/%	RSD(% , n=3)	Average RSD(% , n=3)
DOX	0.1	105	101	2.1	1.9
	1.0	98.7		1.7	
	5.0	99.1		2.0	
CTC	0.1	103	103	1.8	2.2
	1.0	107		2.6	
	5.0	99.1		2.2	
MTC	0.1	97.0	98.9	1.7	1.8
	1.0	102		1.5	

(续表4)

Name	Added/( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	Recovery/%	Average recovery/%	RSD(% , n=3)	Average RSD(% , n=3)
TC	5.0	97.4	100	2.3	1.9
	0.1	103		1.7	
	1.0	101		1.8	
TGC	5.0	96.6	99.3	2.3	2.0
	0.1	98.1		1.7	
	1.0	103		2.1	
OTC	5.0	96.4	102	2.3	2.1
	0.1	102		1.8	
	1.0	105		2.0	
	5.0	99.5		2.4	

**2.3.4 四环素类抗生素共存的相互干扰研究** 为考察6种四环素类抗生素共存时的相互干扰情况,将6种抗生素按等质量浓度( $10\ \mu\text{g}/\text{mL}$ )混合,分别测试其在N, Cl-CDs体系中的荧光响应,并与单一抗生素的荧光响应进行比较。如图5所示,混合体系中各抗生素的荧光猝灭效果与单一体系基本一致,说明在实验浓度范围内,6种抗生素之间无显著相互干扰,该方法适用于多目标物的同步检测。

**2.3.5 选择性测试** 为了评估N, Cl-CDs对四环素类抗生素检测体系的选择性及可能共存离子的干扰,以氯霉素、阿奇霉素、卡那霉素、克林霉素、阿莫西林、红霉素、环丙沙星等抗生素以及常见的 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 等离子作为干扰物质,各抗生素及干扰离子质量浓度均为 $1\ \text{mg}/\text{mL}$ ,各四环素类抗生素质量浓度均为 $80\ \mu\text{g}/\text{mL}$ ,分别加入到 $0.1\ \text{mg}/\text{mL}$ 的N, Cl-CDs溶液中进行选择性检测。如图6所示,N, Cl-CDs荧光探针仅对四环素类抗生素产生较显著的荧光猝灭效果,表现出优异的特异性。

## 2.4 猝灭机理研究

为了研究四环素类抗生素药物对N, Cl-CDs的荧光猝灭机理,测定了多西环素、金霉素、美他环素、四环素、替加环素、土霉素6种四环素类抗生素,N, Cl-CDs及N, Cl-CDs+四环素类抗生素药物的紫外-可见吸收光谱,结果见图7。由图7可见,混合液的吸收光谱为N, Cl-CDs与6种四环素类抗生素药物光谱的叠加,无新峰产生,表明两者未形成稳定的基态复合物,因此排除静态猝灭。且由于动态猝灭具有非特异性,而实验中抗生素猝灭有特异性,因此也可以排除动态猝灭。

6种四环素类抗生素药物的紫外-可见吸收光谱与N, Cl-CDs的荧光激发光谱见图8。由图可见,两者的荧光激发光谱重叠,说明可能通过内滤效应导致N, Cl-CDs的发射光被四环素类抗生素药物吸收,从而使量子点荧光猝灭。另外,Cl原子电负性高,掺杂后可调控N, Cl-CDs的表面电子云密度,促进四环素类抗生素药物分子中羟基( $-\text{OH}$ )、酰胺基( $-\text{CONH}-$ )等极性基团通过氢键或静电相互作用与N, Cl-CDs表面官能团结合,进一步推动内滤效应的发生,即四环素类抗生素药物可更高效地吸收N, Cl-CDs的发射光。通过上述分析,推测四环素类抗生素药物与N, Cl-CDs发生荧光猝灭的机理为内滤效应。

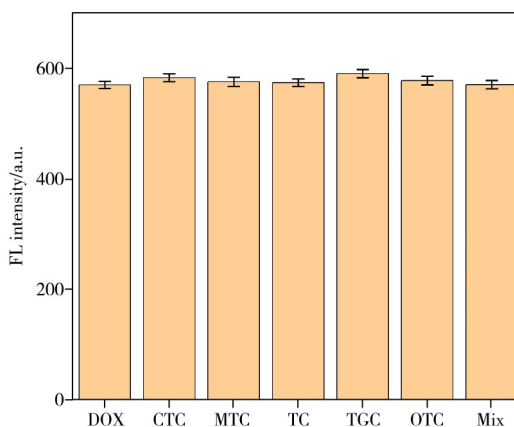


图5 四环素类抗生素共存干扰研究

Fig. 5 Interference study of coexisting tetracycline antibiotics

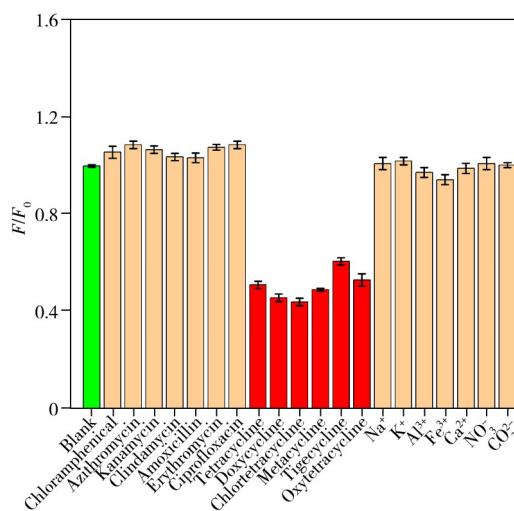


图6 N, Cl-CDs-四环素类抗生素荧光检测体系对目标物的选择性测试

Fig. 6 Selectivity test of the N, Cl-CDs-tetracycline antibiotic for target analytes

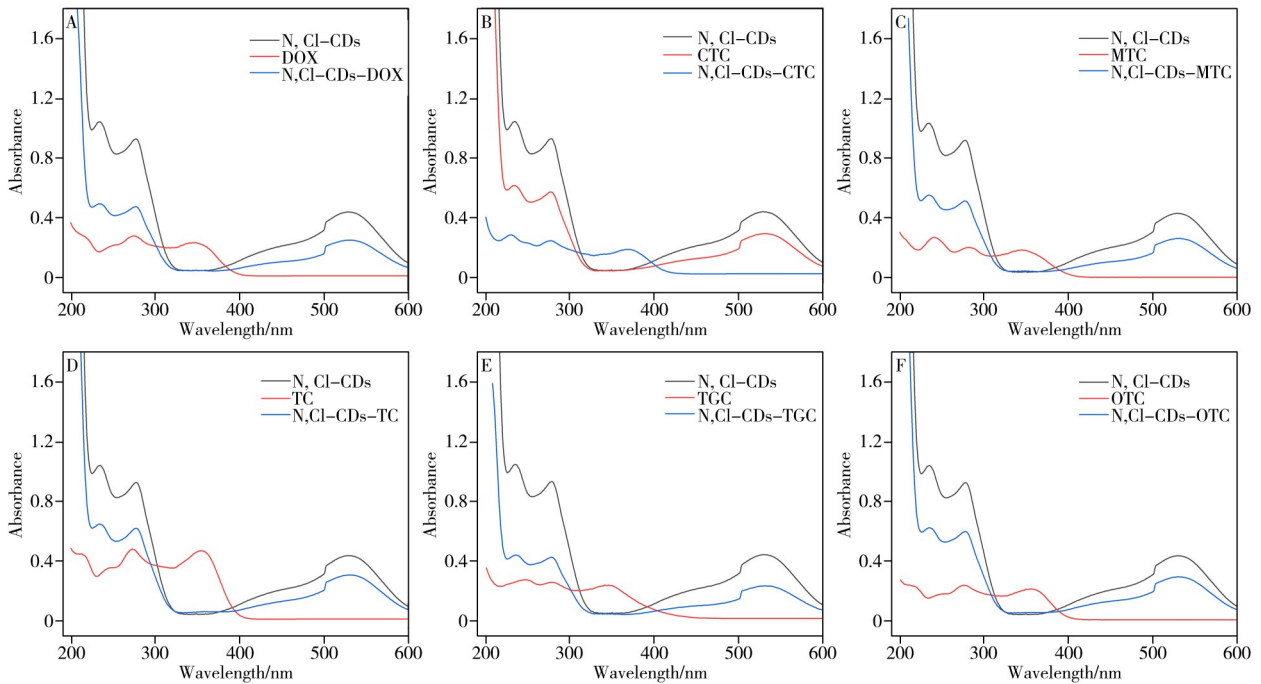


图 7 四环素类抗生素药物, N, Cl-CDs 及 N, Cl-CDs+四环素类抗生素药物的紫外-可见吸收光谱图  
Fig. 7 UV-Vis absorption spectra of tetracycline antibiotics, N, Cl-CDs, and N, Cl-CDs+tetracycline antibiotics

A-F: doxycycline, chlortetracycline, metacycline, tetracycline, tigecycline, oxytetracycline  
(多西环素、金霉素、美他环素、四环素、替加环素、土霉素)

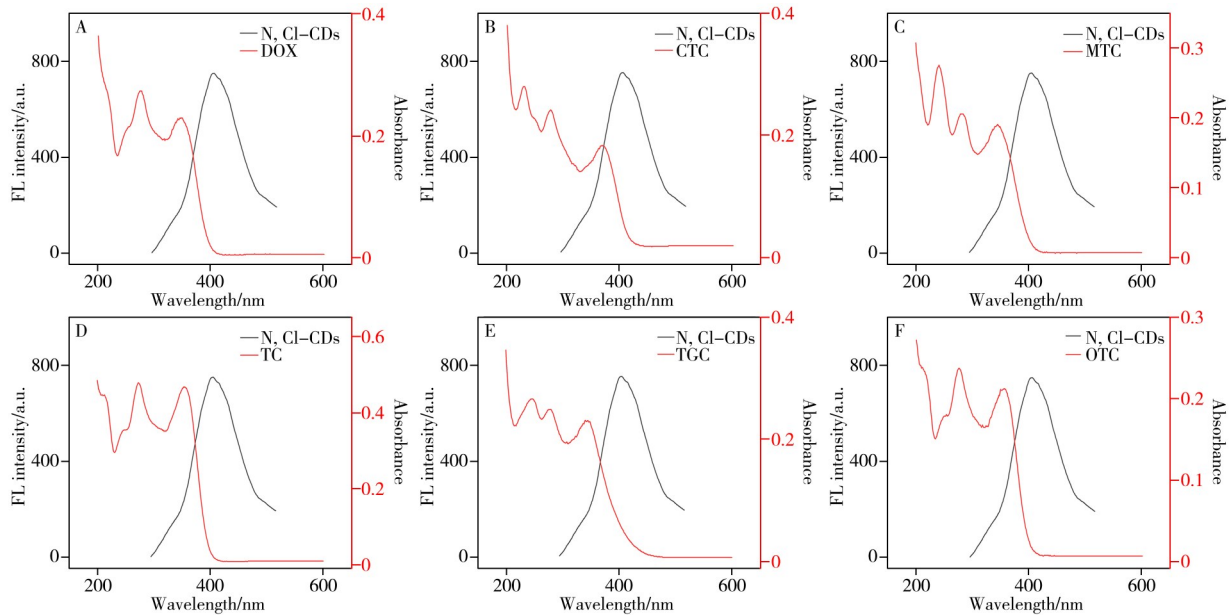


图 8 四环素类抗生素药物的紫外-可见吸收光谱与 N, Cl-CDs 的荧光激发光谱

Fig. 8 UV-Vis absorption spectra of tetracycline antibiotics and fluorescence excitation spectra of N, Cl-CDs

A-F: doxycycline, chlortetracycline, metacycline, tetracycline, tigecycline, oxytetracycline (多西环素、金霉素、美他环素、四环素、替加环素、土霉素)

### 3 结 论

本文以邻苯二胺和中性红为前驱体, 通过一步水热法成功合成了具有橙色荧光的氮-氯共掺杂碳量子点(N, Cl-CDs), 并研究了多西环素、金霉素、美他环素、四环素、替加环素、土霉素 6 种四环素类抗生素药物对 N, Cl-CDs 荧光性能的影响。分析显示, N, Cl-CDs 可通过与四环素类抗生素发生内滤效应使量子点荧光猝灭, 进而实现对四环素类抗生素的高选择性和高灵敏性识别, 其对四环素类抗生素检测的线性范围为 0.05~80.0  $\mu\text{g/mL}$ , 检出限为 0.01  $\mu\text{g/mL}$ 。所建方法成功实现了环境水和尿液

等复杂基质中四环素类抗生素药物的检测, 显示出快速、灵敏、经济、准确等优点, 为环境监测及临床药物分析提供了科学方法指导和技术支持。

#### 参考文献:

- [1] Daghbir R, Drogui P. *Environ. Chem. Lett.*, **2013**, 11(3): 209–227.
- [2] Kuppasamy S, Venkateswarlu K, Megharaj M. *Sci. Total Environ.*, **2024**, 946: 174286.
- [3] Hamilton L A, Guarascio A J. *Pharmacy*, **2019**, 7(3): 104.
- [4] Tang H M, Liu Z S, Hu B L, Zhu L Z. *Environ. Sci. Technol.*, **2024**, 58(2): 1338–1348.
- [5] Ahmad F, Zhu D C, Sun J Z. *Environ. Sci. Eur.*, **2021**, 33: 64.
- [6] Gissawong N, Boonchiangma S, Mukdasai S, Srijaranai S. *Talanta*, **2019**, 200: 203–211.
- [7] Lü Z E. *China Food Saf. Mag.* (吕振娥. 食品安全导刊), **2021**, (21): 75–76.
- [8] Shahriman M S, Mohamad S, Mohamad Zain N N, Raoov M. *Talanta*, **2023**, 254: 124188.
- [9] Zhang X Q, Feng C Y, Wang R, Zhao X Y, Wang T. *Chem. Eng.* (张欣琪, 冯春艳, 王儒, 赵晓野, 王婷. 化学工程师), **2025**, 39(8): 22–28.
- [10] Guo Z B, Wu Y X, Tian W L, Zhao Y Z, Peng W J, Liu J P. *Food Sci.* (国占宝, 武玉香, 田文礼, 赵亚周, 彭文君, 柳家鹏. 食品科学), **2011**, 32(2): 333–337.
- [11] Wang X, Li J H, Jian D, Zhang Y, Shan Y K, Wang S Y, Liu F. *Sens. Actuators B*, **2021**, 329: 129173.
- [12] Giordano M G, Seganti G, Bartoli M, Tagliaferro A. *Molecules*, **2023**, 28(6): 2772.
- [13] Yin Z R, Wang H W, Zhang J H, Mu M S, Tang X D. *J. Instrum. Anal.* (殷梓瑞, 王豪巍, 张佳慧, 牟梦诗, 唐晓丹. 分析测试学报), **2025**, 44(10): 2113–2121.
- [14] Shi X Y, Zhang R R, Feng Z Y, Dong W J. *Chem. Res. Appl.* (史欣雨, 张容容, 冯子瑜, 董文娟. 化学研究与应用), **2025**, 37(6): 1577–1585.
- [15] Li C Y, Zhao Z J, Bai W Q, Gao L J. *J. Instrum. Anal.* (李春雨, 赵卓君, 白万乔, 高楼军. 分析测试学报), **2024**, 43(4): 600–606.
- [16] Liu F, Zhu C J, Wang Y T, Zhang Y. *J. Fluoresc.*, **2024**, 34(3): 1183–1192.
- [17] Wang Y, Xu Y, Gao R X, Tian X M, Heinlein J, Hussain S, Pfefferle L D, Chen X Y, Zhang X J, Hao Y. *Green Chem.*, **2022**, 24(20): 8036–8045.
- [18] Ke R T. *J. Adhes.* (柯仁挺. 粘接), **2022**, 49(3): 192–196.

(责任编辑: 盛文彦)