中国科学: 化学 2026 年 第 56 卷 第 5 期: 1479 ~ 1489
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
论 文

基于Eu掺杂碳点的比率荧光探针便携实时检测四环素

刘欣雨, 罗晶, 王雪梅, 肖敏惠, 蒋忠伟*, 王燚*

重庆师范大学化学与材料科学学院, 活性物质生物技术教育部工程研究中心, 绿色催化材料与技术重庆市重点实验室, 重庆 401331
*通讯作者, E-mail: zwjiang@cqnu.edu.cn; ywang@cqnu.edu.cn

收稿日期: 2026-01-08; 接受日期: 2026-02-12; 网络版发表日期: 2026-04-24
国家自然科学基金(编号: 22204011)、重庆市自然科学基金(编号: CSTB2022NSCQ-MSX1064)、重庆师范大学博望学者青年拔尖人才计划(编号: BWQB2023014)和重庆师范大学大学生创新创业训练计划(编号: x202510637041)资助项目

摘要 动物源性食品中持续残留的四环素(TC)对人类健康构成了重大威胁. 因此, 建立一种简单、快速、灵敏的TC检测方法对食品质量评价具有重要意义. 在这项工作中, 以柠檬酸、半胱氨酸和$Eu(NO_3)\cdot 5H_2O$为前驱体, 通过热熔法成功地合成了Eu掺杂的碳点(Eu-CDs)荧光探针, 并基于其独特的荧光特性实现了TC的高灵敏、高选择和快速检测, 其检测范围为0.5~30 μM, 检出限为39.8 nM, 并成功应用于蜂蜜和牛奶中TC的含量测定. 同时这项工作还构建了基于棉签的测试拭子, 以便携式和肉眼可识别的方式检测TC. 这项工作所开发的Eu-CDs荧光探针和便携式荧光传感拭子不仅节省了测试时间和成本, 而且为快速、灵敏的现场检测抗生素残留提供了一种前瞻性的方法.

关键词 碳点, 四环素, 比率荧光, 可视化检测, 便携拭子

1 引言

抗生素是备受关注的环境有机污染物. 抗生素的大量生产和使用导致抗生素进入环境, 久而久之, 细菌对其产生了耐药性, 对公众健康和自然生态安全构成巨大的安全风险[1,2]. 四环素(TC)因其对细菌的抑制作用而被广泛用于治疗细菌感染引起的疾病, 特别是在水产养殖和畜牧业中得到了广泛应用[3]. 然而, 四环素的不合理使用, 使其广泛残留于水环境和食品中, 特别是动物源性食品中的四环素残留量远远超过国家标准, 对人体健康造成危害[4]. 为了确保人类的食品安全, 美国食品和药物管理局(FDA)和欧盟(EU)规定动物产品的最大残留限量分别为676和225 nM[5,6]. 因此, 快速、准确地检测食品中的TC对维护公共健康至关重要.

迄今为止, 已经建立了许多完善的分析方法用于TC的定性和定量检测, 包括高效液相色谱法(high-performance liquid chromatography, HPLC)[7]、液相色谱-质谱联用(LC-MS)[8]、表面增强拉曼光谱(surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)[9]、电化学分析法[10]等. 这些方法虽然检测结果准确, 但存在仪器昂贵、操作复杂、预处理时间长, 以及需要专业操作人

引用格式: Liu X, Luo J, Wang X, Xiao M, Jiang Z, Wang Y. Eu-doped carbon dots-based ratiometric fluorescence probe for portable and real-time detection of tetracycline. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 1479–1489, doi: 10.1360/SSC-2026-0008

© 2026 《中国科学》杂志社

员等不足, 制约了其在现场检测中的应用. 因此, 迫切需要开发一种快速、灵敏的检测TC的新方法. 荧光探针因其易于操作、灵敏度高和易于可视化等优点而受到广泛关注. 然而, 基于单发射的荧光探针容易受到检测环境的干扰[11]. 因此, 为了提升传感性能, 基于双波长发射峰强度关系构建的比率荧光探针, 近来被视为一种有效的解决方案. 其核心优势在于利用了不同但相关的发射中心之间的自校准(或自参考)机制, 能最大限度地消除外部因素的干扰[12~14]. 一方面, 它能提供稳定的信号比值, 不仅能有效抑制外界干扰, 还能放大荧光信号的变化, 从而显著提升检测灵敏度. 另一方面, 探针在检测时会产生明显的荧光颜色变化, 且响应迅速, 这便于进行肉眼观察, 非常适合现场检测与即时检测(POCT)设备的开发.

因此, 本项工作设计并开发了一种Eu掺杂的碳点(Eu-CDs)荧光探针, 用于灵敏、便携地检测TC. 如图1所示, Eu-CDs在450 nm处的蓝色荧光被TC通过内滤效应(IFE)和光诱导电子转移(PET)特异性猝灭, 而622 nm处的红色荧光则通过天线效应增强. 更重要的是, 利用智能手机传感平台, 负载Eu-CDs的棉签拭子还成功地实现了TC的便携式和可视化检测.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

五水合硝酸铕($Eu(NO_3)_3·5H_2O$)、柠檬酸一水合物(CA)、半胱氨酸(Cys)、四环素(TC)、4-羟乙基哌嗪乙磺酸(HEPES)、氢氧化钠(NaOH)以及盐酸(HCl)均购自上海阿拉丁生化科技有限公司(中国). 以上试剂均为分析纯试剂, 未纯化直接使用. 实验所用水为超纯水.

FEI Tecnai G2 F30透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM, 美国)用于表征材料的形貌和晶格. 岛津XRD-7000粉末X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD, 日本)用于测量Eu-CDs的晶型结构. 赛默飞EscaLab 250Xi X射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, 美国)用于表征Eu-CDs表面的元素种类和价态. Spectrum Two红外光谱仪(铂金埃尔默, 美国)用于测试Eu-CDs的傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR). FLS1000型稳态/瞬态荧光光谱仪(英国)用于测量样品的荧光寿命. 荧光分光光度计F-2710 (日立, 日本)和紫外-可见分光光度计UV-2550 (岛津, 日本)分别用于记录荧光光谱和吸收光谱. DF-101S型集热式恒温加热

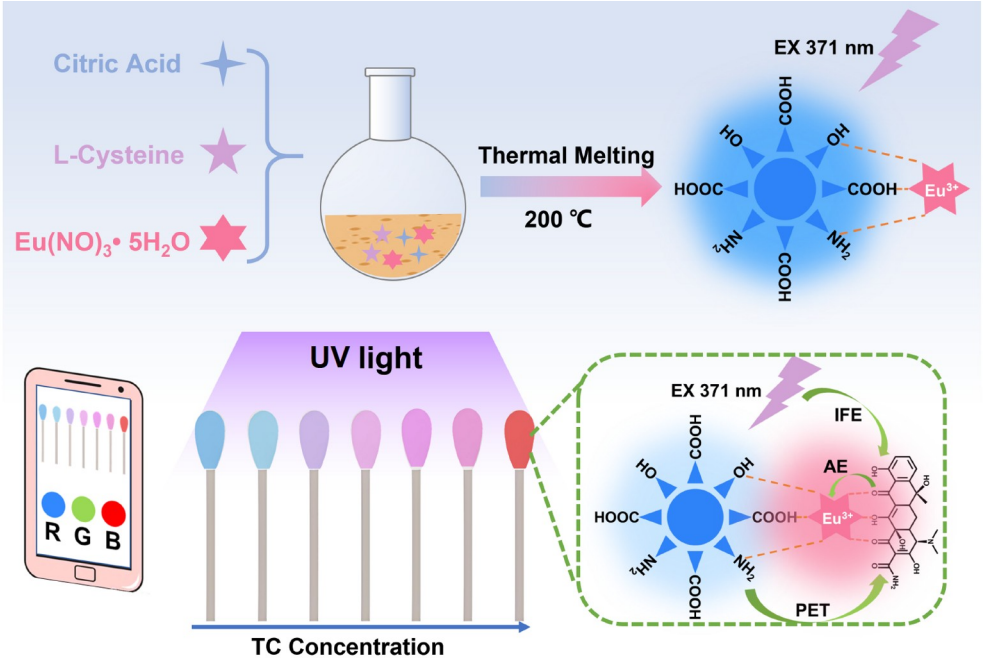


图 1 (网络版彩图) Eu-CDs比率荧光探针的制备和TC传感示意图

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of the preparation of Eu-CDs ratiometric fluorescence probe and TC sensing.

磁力搅拌器(上海力辰邦西仪器科技有限公司)用于加热合成Eu-CDs.

2.2　热熔法制备Eu-CDs

Eu-CDs是以柠檬酸、半胱氨酸和$Eu(NO_3)_3·5H_2O$为前驱体, 先将前驱体研磨混匀后进行油浴加热合成. 具体而言, 将0.4 g柠檬酸, 0.1 g半胱氨酸, 0.2 g $Eu(NO_3)_3·5H_2O$在研钵中研磨混合均匀后将混合物转移到圆底烧瓶中, 在200 ℃油浴锅中反应1 h至混合物呈焦糖色. 自然冷却至室温后, 加入0.01 M的NaOH溶液并超声溶解产物. 用0.22 μm的滤膜过滤后用HCl调节溶液pH为7~8. 然后将溶液在100 Da的透析袋中透析24 h以充分除去残留的前驱体, 每隔6 h更换一次超纯水. 最后, 通过冷冻干燥收集固体产物即可得到Eu-CDs, 其产率为62.4%. 相比于传统的水热法制备碳点, 热熔法具有快速、高产率的特点[15,16].

2.3　比率荧光检测TC

溶液中检测TC过程如下: 首先将所制备的Eu-CDs配制成400 μg/mL的储备液. 分别用移液枪移取500 μL HEPES (pH 8.0)缓冲溶液、150 μL Eu-CDs的储备液(400 μg/mL)以及不同浓度的TC于EP管中, 随后用超纯水将其稀释至2 mL. 于室温(25 ℃)反应6 min后用荧光分光光度计测量其荧光光谱, 为保证实验结果的准确性, 分别进行三次平行测量.

棉签拭子检测TC过程如下: 首先将医用棉签浸泡在50 μL Eu-CDs (400 μg/mL)的溶液中使其完全吸收Eu-CDs溶液(约3 min), 随后取出晾干备用. 实际检测时, 先用干净的医用棉签取样后放入HEPES (pH 8.0)缓冲溶液中, 浸泡5 min后取出取样棉签. 随后将制备好并负载了Eu-CDs的干燥棉签插入上述溶液中, 待完全浸湿后取出, 并在365 nm的紫外灯下观察棉签的荧光颜色变化. 同时, 借助智能手机中的开源软件Color Grab (China, http://modyolo.com)来统计荧光的RGB变化, 以此来实现荧光色彩数字化的半定量分析.

2.4　实际样品中TC的检测

为评价该方法的可行性, 选取蜂蜜和牛奶作为代表性样本. 蜂蜜和牛奶样本是从本地超市购买的. 根据文献[17,18]报道, 分别对蜂蜜和牛奶样本进行了如下预处理.

首先, 称取蜂蜜样品1 g稀释到10 mL HEPES (pH 8.0)缓冲溶液中, 随后离心除去固体悬浮物. 然后用0.22 μm滤膜过滤器过滤上清液得到蜂蜜样品储备液.

首先将5 mL牛奶与10 mL乙腈混合后对混合物进行15 min的超声处理. 然后以10000 r/min的转度离心10 min. 将得到的上清液通过0.22 μm微孔膜过滤从而得到牛奶样品储备液.

最后, 用不同浓度的TC标准溶液(5、10、20 μM)按照2.3节所述实验过程对上述实际样品进行加标回收实验.

3　结果与讨论

3.1　Eu-CDs的表征

本研究以柠檬酸、半胱氨酸和$Eu(NO_3)_3·5H_2O$为前驱体, 采用简单的热熔法, 合成了具有本征蓝色荧光的Eu-CDs. 相较于其他前驱体, 柠檬酸与半胱氨酸兼具低熔点特性, 可降低热融法制备碳点的反应温度; 同时, 作为水溶性小分子, 所制备的碳点表面富含–COOH、–OH、$–NH_2$等亲水官能团, 既保障了水分散性、生物相容性以及低毒性, 也为Eu^{3+}掺杂提供了丰富的结合位点. 图2展示了Eu-CDs的形貌、尺寸、晶体结构和官能团的表征. TEM照片显示, 所制备的Eu-CDs具有良好的分散性, 且尺寸均匀(图2a). 选区电子衍射(selected area electron diffraction, SAED)图中未观察到明显的衍射环或斑点, 表明Eu-CDs为无定型结构(图2b). 高分辨率透射电子显微镜(high-resolution TEM, HRTEM)图像显示出间距为0.21 nm的清晰晶格条纹, 与石墨烯(100)晶面相对应(图2c)[19]. 粒径统计分析表明, 其平均直径约为2.5 nm±0.3 nm (图2d). FTIR表征了Eu-CDs的官能团(图2e). 在未掺杂的CDs中, 可以明显观察到1768、1348和1158 cm^{-1}的红外振动吸收峰. 这些吸收峰分别归属于羰基C=O、C–N及C–O的伸缩振动[20~22]. 然而, 这些基团的红外振动吸收峰在Eu-CDs的FTIR光谱中发生了明显的变化, 或消失或减弱. 这表明Eu^{3+}与CDs的这些基团发生了配位作用, 即Eu^{3+}与这些基团通过配位作用掺杂到CDs中[23,24]. Eu-CDs的XRD谱图(图2f)显示出宽衍射峰(20°~50°), 进一步表明所制备的Eu-CDs为无定形结构.

此外, XPS清楚地展示出Eu-CDs由C、N、O、

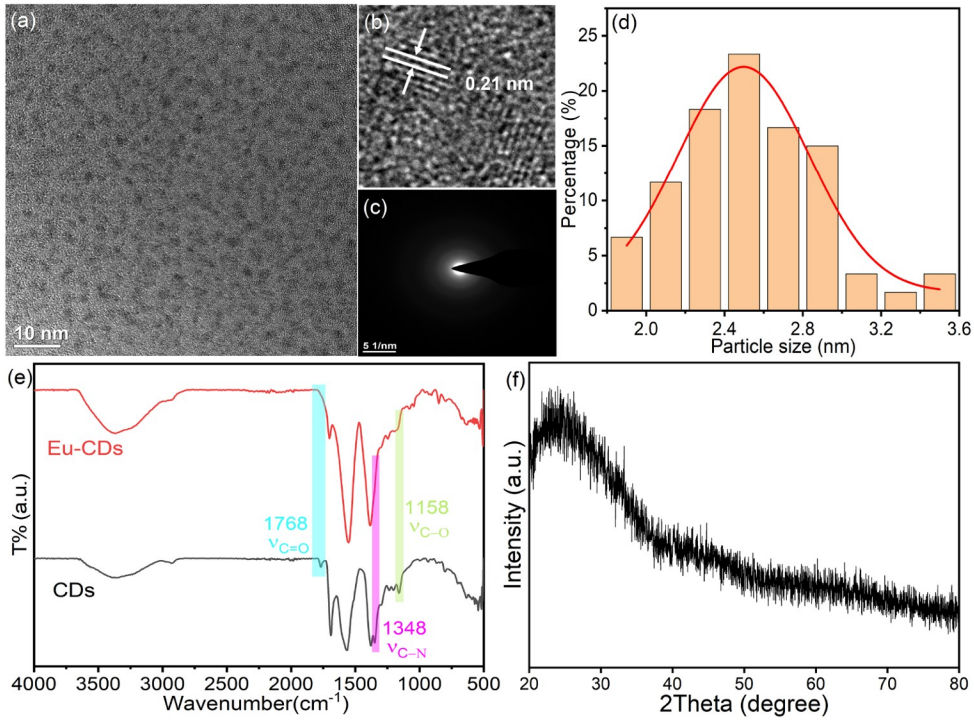


图 2 (网络版彩图) Eu-CDs的表征. (a) Eu-CDs的TEM图像; (b) Eu-CDs的HRTEM图像; (c) Eu-CDs的SAED图像; (d) Eu-CDs的粒径分布直方图; (e) Eu-CDs和CDs的FTIR光谱图; (f) Eu-CDs的XRD图谱

Figure 2 (Color online) Characterization of Eu-CDs. (a) TEM image of Eu-CDs; (b) HRTEM image of Eu-CDs; (c) SAED image of Eu-CDs; (d) size distribution histogram of Eu-CDs; (e) FTIR spectra of Eu-CDs and CDs; (f) XRD pattern of Eu-CDs.

S、Eu五种元素组成(图3a). 元素定量分析结果表明, Eu-CDs中C、N、O、S、Eu五种元素的含量分别为57.28%、5.35%、30.57%、5.27%、1.53%, 其比例为37.44:3.50:19.98:3.44:1.00. C 1s的XPS光谱可以解卷积成三个峰(图3b), 分别归属于C–C/C=C (284.8 eV)、C–O/C–N/C–S (285.7 eV)和C=O (288.3 eV)[2,20]. 在N 1s光谱中(图3c), 400.1、401.6和405.8 eV的峰分别归属于N–C、N–H及–NO_2[6,25]. O 1s光谱由531.1、532.7及537.4 eV对应的三组峰组成(图3d), 分别属于C=O、C–O以及卫星峰[6,26]. 在S 2p光谱中(图3e), 163.6、164.6及168.4 eV处的峰分别归属于S–H、S–S/S–C及–SO_4[20,27]. Eu 3d光谱由四个去卷积峰组成(图3f), 分别属于Eu^{2+} $3d_{5/2}$ (1124.8 eV)、Eu^{3+} $3d_{5/2}$ (1134.9 eV)、Eu^{2+} $3d_{3/2}$ (1155.7 eV)和Eu^{3+} $3d_{3/2}$ (1164.6 eV), 表明Eu^{2+}和Eu^{3+}共存[17,28].

3.2 检测条件的优化

Eu-CDs在450和625 nm处的荧光发射强度与TC浓度相关. 因此, 可以通过Eu-CDs在450和625 nm处荧光强度的相对变化(I_{622}/I_{450})来检测TC. 为了获得最佳的检测条件, 首先对该反应体系中Eu-CDs的浓度、HEPES缓冲的pH、反应时间以及温度进行了优化, 并通过I_{622}/I_{450}的比值进行选择. 如图4a所示, 随着Eu-CDs浓度的增加, I_{622}/I_{450}的比值显著增大, 随后逐渐降低, 在浓度为30 μg/mL的时候I_{622}/I_{450}比值最大. 因此, Eu-CDs的最佳浓度为30 μg/mL. 反应体系的pH是影响检测的另一个重要因素, 影响着结果的灵敏度和准确性. 因此, 通过配制不同pH的HEPES缓冲溶液来优化pH. 如图4b所示, 在pH 6.8~8.2范围内, I_{622}/I_{450}比值逐渐增大, 当pH为8.0和8.2时, 其比值变化不再明显. 因此, 选择8.0为最优pH. 与此同时, 还考察了反应的时间以获得最佳测试时间. 如图4c所示, 相对平缓的变化表明时间对I_{622}/I_{450}比值影响不大. 同时也可以发现该反应在6 min的时候I_{622}/I_{450}比值最大. 因此, 6 min为最佳反应时间. 此外, 通常温度也会影响反应的进行. 如图4d所示, 随着温度的升高, I_{622}/I_{450}比值先降低后逐渐平稳, 在室温(25 ℃)条件下I_{622}/I_{450}比值最大. 因此, 选择室温(25 ℃)为最佳检测条件.

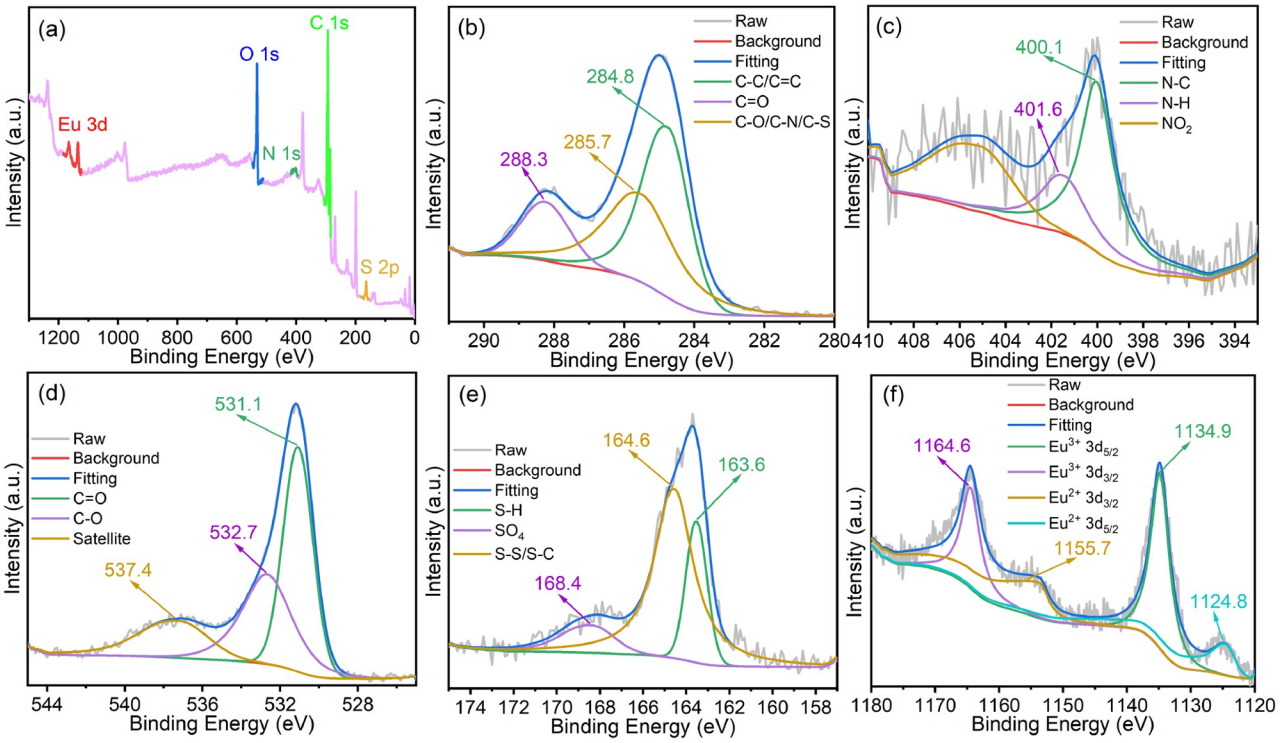


图 3　(网络版彩图) Eu-CDs的XPS光谱. (a) XPS测量光谱; 高分辨(b) C 1s光谱、(c) N 1s光谱、(d) O 1s光谱、(e) S 2p光谱和(f) Eu 3d光谱

Figure 3　(Color online) XPS spectra of the Eu-CDs. (a) XPS survey spectrum of Eu-CDs; the corresponding high-resolution spectra of (b) C 1s, (c) N 1s, (d) O 1s, (e) S 2p, and (f) Eu 3d.

3.3　比率荧光检测TC

在上述最佳检测条件下, 测试了Eu-CDs对TC的响应性能. 如图5a所示, 当检测体系存在TC时, Eu-CDs在450 nm处的荧光发射随着TC浓度的增加逐渐降低, 而622 nm处Eu^{3+}的发射峰逐渐增强. 通过建立622与450 nm处的荧光发射强度比值(I_{622}/I_{450})与TC浓度之间的线性关系实现了TC的比率荧光检测. 如图5b所示, 在0.5~30 μM范围内, I_{622}/I_{450}比值与TC浓度呈现良好的线性关系(R^2=0.993), 检出限为39.8 nM. 同时, 从CIE色度图中可以看出, 随着TC浓度的增加, 传感体系的颜色由蓝色变为红色, 肉眼很容易分辨(图5c). 另外, 在365 nm的紫外灯照射下, 传感体系的颜色由蓝色逐渐向红色过渡, 这一结果与CIE色度图分析结果一致(图5d). 以上结果表明, 基于Eu-CDs的比率荧光探针可以实现TC的定量和可视化检测. 此外, 与先前报道的荧光探针相比(表1), 本研究开发的荧光探针具有可比拟的分析传感性能. 本研究构建的Eu-CDs传感探针检出限(39.8 nM)远低于FDA和EU规定的最大残留限量, 满足实际应用需求. 另外, 相较于其他传感材料的制备方法, 本研究报道的热熔法更加简便、快速, 适合批量生产, 且配套棉签拭子适用于复杂样本现场采样与快速分析, 为即时检测提供了新型实用工具.

3.4　选择性与稳定性研究

为了验证Eu-CDs对TC的特异性响应, 我们研究了Eu-CDs对各种抗生素的荧光反应, 包括链霉素(STC)、卡那霉素(KMC)、孔雀石绿(MG)、氯霉素(CAP)、林可霉素(LCM)、磺胺甲噁唑(SUTH)、红霉素(ETC)、甲砜霉素(TPC)、金霉素(CTC)和土霉素(OTC)等. 如图6a所示, 除了TC, 其他与TC结构或功能相近的抗生素并不会显著改变622与450 nm处的荧光发射强度比值(I_{622}/I_{450}), 说明所制备的Eu-CDs探针对TC具有很高的特异性. 此外, 我们还研究了蜂蜜和牛奶中各种常见的干扰物对Eu-CDs荧光响应的影响, 包括丙氨酸(Ala)、精氨酸(Arg)、天冬氨酸(Asp)、谷氨酸(Glu)、甘氨酸(Gly)、组氨酸(His)、赖氨酸(Lys)、

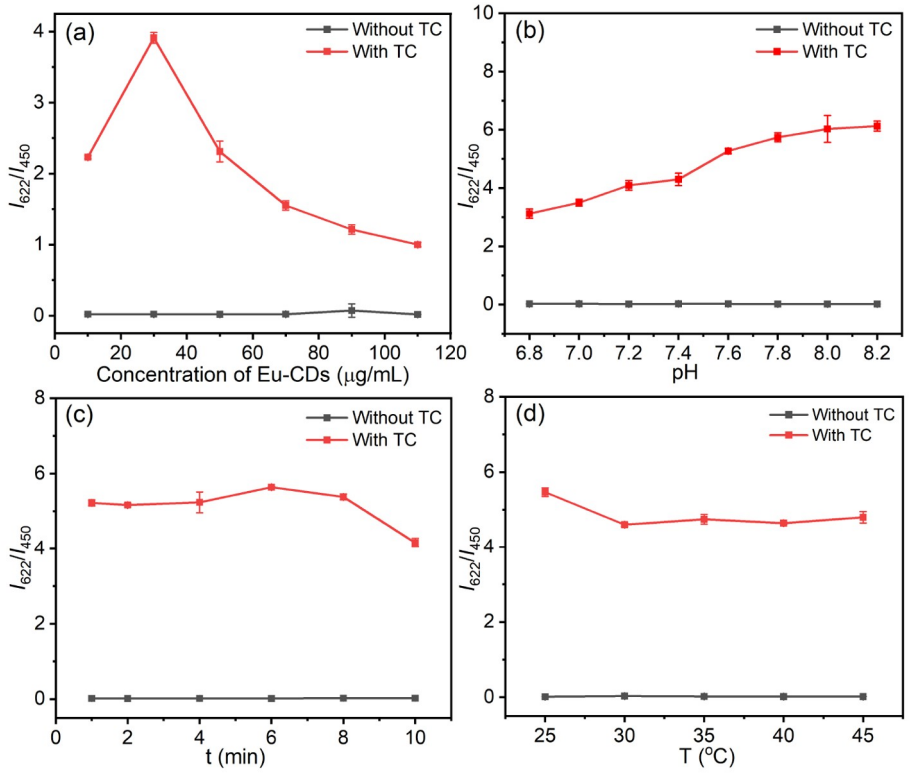


图 4 (网络版彩图)检测TC的实验条件优化. (a) Eu-CDs的浓度; (b) pH; (c) 反应时间; (d) 反应温度

Figure 4 (Color online) Optimization of experimental conditions for detecting TC. (a) Concentration of Eu-CDs; (b) pH; (c) reaction time; (d) temperature.

表 1 TCs残留检测方法的比较

Table 1 Comparison of methods for the detection of TCs residues

Materials	Linear range (μM)	Detection limit (nM)	Reaction time (min)
Zn-CDs[2]	0.1~50	61.1	1
CDs@paper-Eu[29]	0.1~100	30	12
CDs-Eu^{3+} [30]	1~100	31	10
UiO-66-NH_2/Eu^{3+} [1]	0.5~200	200	5
Eu-CDs[5]	0.1~80	57	5
Eu/UiO-67b-3[31]	0~10	80	4
This work	0.5~30	39.8	6

甲硫氨酸(Met)、苏氨酸(Thr)、色氨酸(Trp)、缬氨酸(Val)、麦芽糖(Mal)、葡萄糖(Glc)、蔗糖(Suc)、K^+、Ca^{2+}、Na^+、SO_4^{2-}、Cl^-等. 如图6b所示, 即使干扰物浓度是TC浓度的20倍, Eu-CDs的荧光响应并未出现显著变化. 这一结果表明, Eu-CDs可在复杂的样品基质中实现TC检测. 此外, 我们还评估了Eu-CDs在TC检测体系下的稳定性. 如图6c所示, Eu-CDs在pH 8.0溶液中持续浸泡10天, 其I_{622}/I_{450}比值仍保持稳定, 表明Eu-CDs在该检测所需的酸碱环境中具有优异的稳定性.

3.5 传感机制研究

为了进一步探讨Eu-CDs与TC之间的传感机理, 进行了一系列的表征分析和理论计算. 首先, 我们对TC的吸收光谱、Eu-CDs的激发和发射光谱进行了测量. 如图7a所示, Eu-CDs的激发光谱与TC的紫外-可见吸收光谱重叠, 表明Eu-CDs的蓝色荧光猝灭可能与TC对Eu-CDs的IFE有关. 与此同时, 在Eu-CDs-TC反应体系中, 在389 nm处观察到一个新的吸收峰(图7b), 说明Eu-L-CDs与TC之间形成了新的化学键. 由此推测, 除了IFE外, 荧光猝灭还可能涉及PET相关的静态猝灭过程. 为验证上述机制, 进一步测定了添加TC前后Eu-CDs的平均荧光寿命. 如图7c所示, Eu-CDs和Eu-CDs+TC在450 nm处的荧光寿命分别为4.40和4.34 ns, 其荧光寿命基本保持不变. 这些结果进一步表明Eu-CDs的荧光猝灭是由Eu-CDs与TC之间的IFE和PET引起

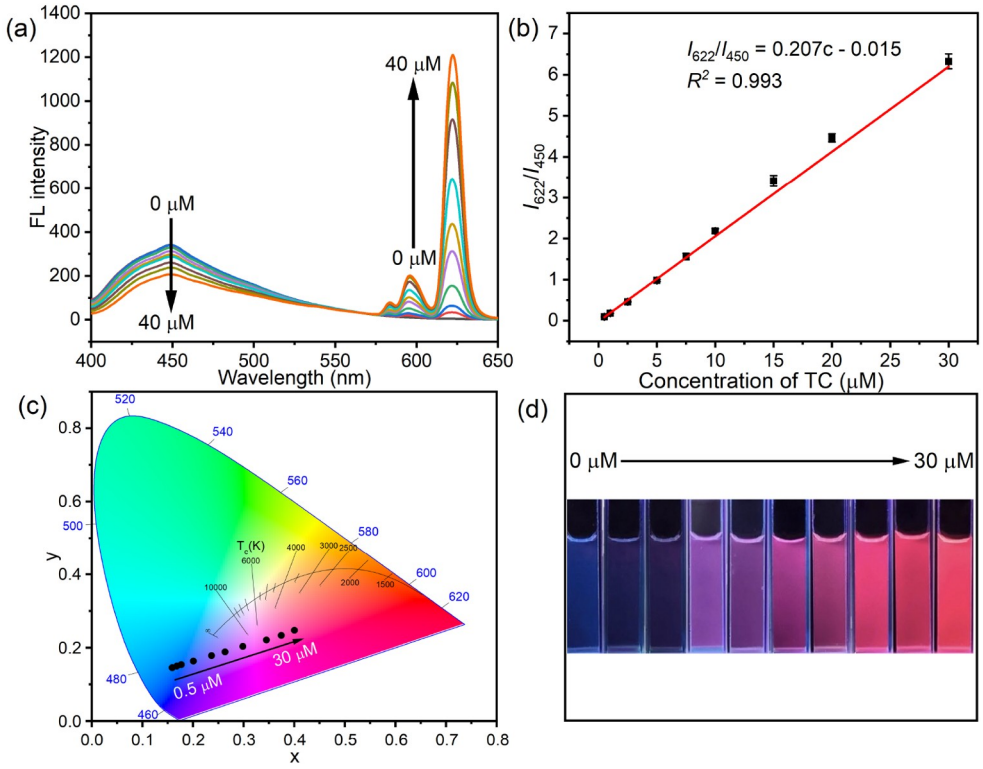


图 5　(网络版彩图) Eu-CDs比率荧光检测TC. (a) 不同TC浓度下Eu-CDs的荧光光谱; (b) I_{622}/I_{450}与TC浓度间的线性关系; (c) CIE色度坐标; (d) 不同TC浓度下的Eu-CDs溶液在365 nm紫外光照射下的照片

Figure 5　(Color online) Ratiometric fluorescence detection of TC by using Eu-CDs. (a) Fluorescence spectra of Eu-CDs with different concentrations of TC; (b) the linear relationship between I_{622}/I_{450} and the TC concentration; (c) CIE 1931 chromaticity; (d) photographs of Eu-CDs solutions with various TC concentrations under 365 nm ultraviolet (UV) light.

的[12]. 然而, TC的引入显著延长了Eu-CDs中Eu^{3+}在622 nm处的荧光寿命(图7d). 这是由于TC的β-二酮结构可以与Eu^{3+}配位, TC通过天线效应(AE)将能量有效地转移到Eu^{3+}, 从而增强了Eu^{3+}的发射强度并延长了Eu^{3+}的荧光寿命[1,17]. 为了验证这一能量转移机制, 我们进行了相关理论计算. 如图7e所示, TC的最低激发单重态(S_1)和三重态(T_1)的能量分别为26753和20428 cm^{-1}. TC的S_1和T_1之间的能级差为6325 cm^{-1} (>5000 cm^{-1}), 根据Reinhoudt经验法则, S_1和T_1之间存在有效的系间穿越过程[11,13,32]. TC的T_1与Eu^{3+}的发射能级($^5D_0$)之间的能级差为3178 cm^{-1} (处于敏化的最佳能级差区间2500~4000 cm^{-1}). 根据Dexter敏化机制, 从TC的T_1到Eu^{3+} ($^5D_0$)的能量转移可以增强Eu^{3+}的发射[11,12]. 以上结果表明, TC通过IFE和PET可以有效地猝灭Eu-CDs的蓝色荧光, 同时通过AE显著增强Eu^{3+}的红色荧光(图7f). 因此, 该探针展现出对TC的比率荧光响应.

3.6　实际样品检测

通过将所提出的TC检测方法应用于实际样品分析, 验证了其可行性和准确性. 测定结果如表2所示, 蜂蜜和牛奶中的回收率分别为98.65%~105.8%和103.8%~109.4%, 相对标准偏差(RSD)分别为1.7%~4.1%和3.9%~4.6%, 表明Eu-CDs可以作为比率荧光探针用于实际样品中TC的检测.

3.7　基于棉签拭子的TC传感

为实现对TC的简单、快速及便携式检测, 我们以医用棉签为载体, 通过负载Eu-CDs, 制备出一种可用于TC半定量检测的棉签拭子. 其检测流程如图8a所示: 首先将取样后的棉签置于HEPES缓冲液(pH 8.0)中, 使TC充分扩散并溶解; 随后将负载Eu-CDs的棉签浸入该溶液, 取出后在365 nm紫外灯下观察并拍照. 结果如图8b所示, 随着TC浓度升高, 棉签拭子在紫外光下呈现出从蓝色到红色的荧光颜色转变, 该现象与溶液中的

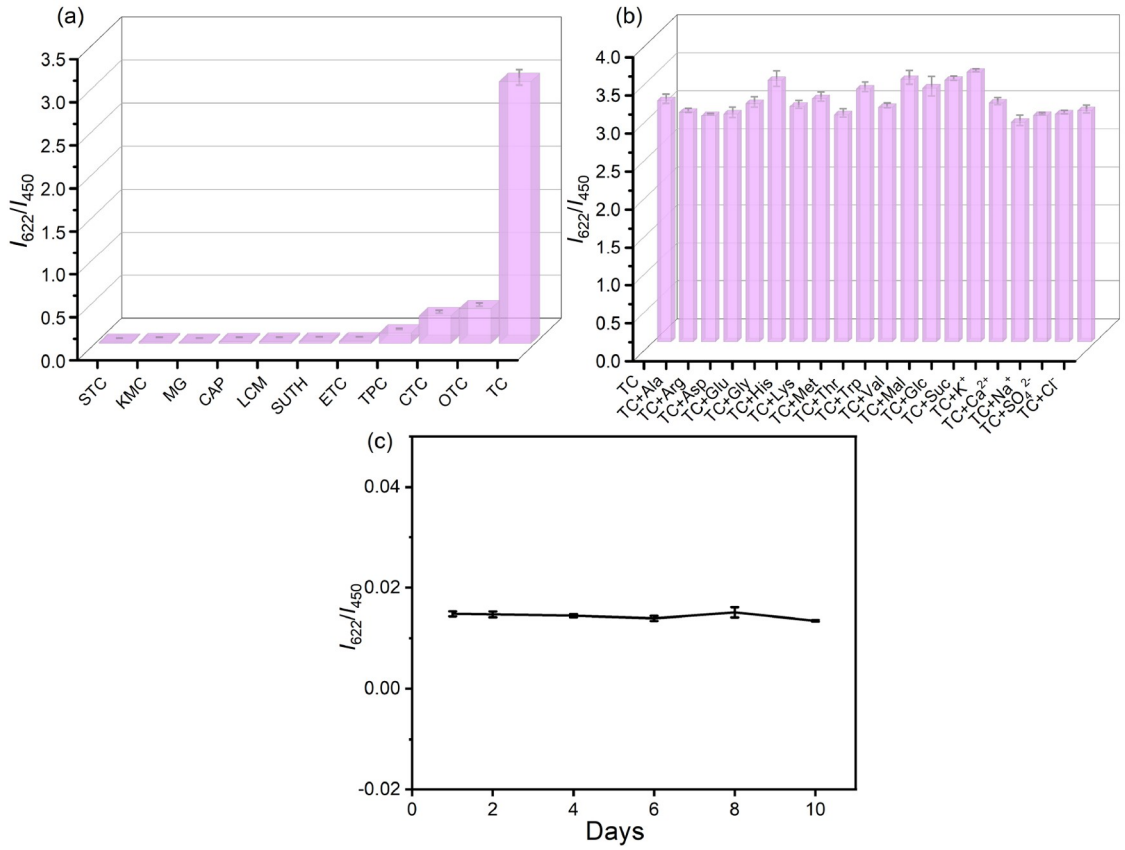


图 6 (网络版彩图)选择性与稳定性研究. (a) 选择性研究; (b) 抗干扰研究; (c) 稳定性研究. TC浓度为10 μM, 干扰物浓度为200 μM

Figure 6 (Color online) Selectivity and stability studies. (a) Selectivity study; (b) anti-interference study; (c) stability study. The concentration of TC was 10 μM, and that of interferents was 200 μM.

表 2 比率荧光法测定实际样品中TC的回收率

Table 2 Recovery of TC in actual samples by ratiometric fluorescence method

Sample	Spiked (μM)	Found (μM)	Recovery (%)	RSD (%, *n*=3)
Honey	0	ND	/	/
	5	5.29	105.8	3.4
	10	10.17	101.7	1.7
	20	19.73	98.65	4.1
Milk	0	ND	/	/
	5	5.34	106.8	4.6
	10	10.38	103.8	4.4
	20	21.87	109.4	3.9

检测结果一致. 进一步地, 我们利用智能手机颜色识别应用(Color Grab)分析其RGB数值, 并建立红色与蓝色比值(R/B)与TC浓度之间的关系. 如图8c所示, R/B值随TC浓度增加而逐渐增大, 并在1.0~20 μM范围内呈现良好的线性关系, 检出限为0.45 μM. 上述结果表明, 本方法不仅为便携式检测设备的设计提供了新思路, 也为实现TC的定量监测及食品安全控制提供了一种可行的替代方案.

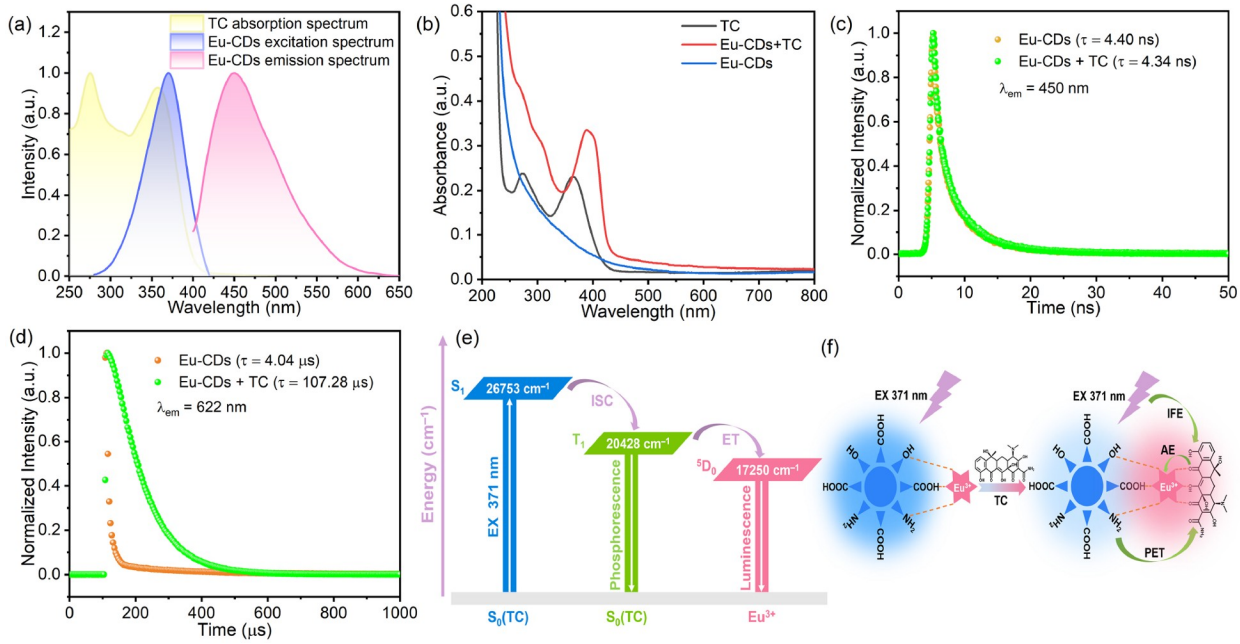


图 7　(网络版彩图) TC传感机制研究. (a) TC吸收光谱、Eu-CDs激发光谱与发射光谱的重叠光谱; (b) TC、Eu-CDs和Eu-CDs+TC的吸收光谱; TC加入前后Eu-CDs在450 nm (c)和622 nm (d)的荧光寿命; (e) TC增强Eu^{3+}发射机理图; (f) TC检测原理图

Figure 7　(Color online) Study of TC sensing mechanism. (a) Overlap spectra of TC absorption spectrum, Eu-CDs excitation spectrum, and emission spectrum; (b) absorption spectra of TC, Eu-CDs, and Eu-CDs+TC; fluorescence lifetimes of Eu-CDs at 450 nm (c) and 622 nm (d) before and after the addition of TC; (e) mechanism diagram of TC enhanced Eu^{3+} emission; (f) schematic diagram of TC detection.

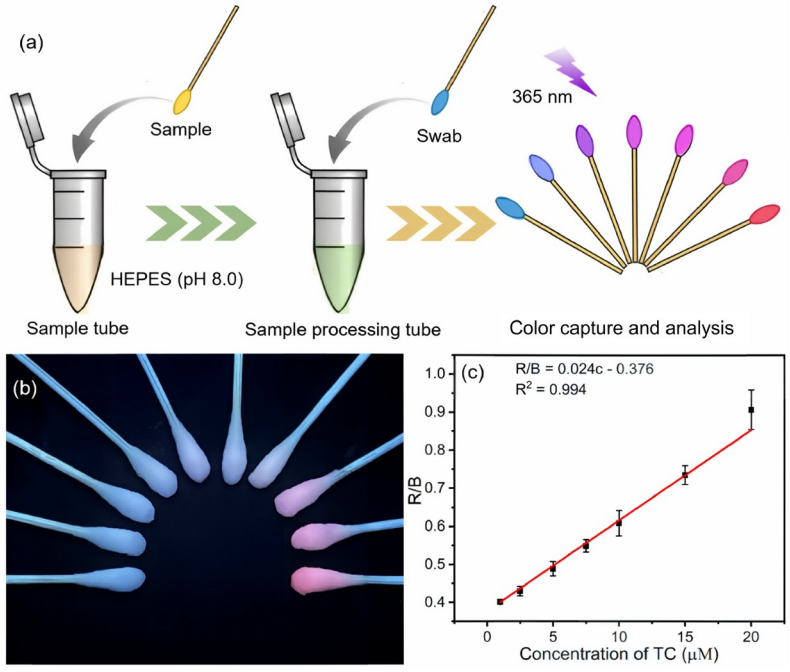


图 8　(网络版彩图)基于棉签拭子半定量检测TC. (a) 棉签拭子检测TC的示意图; (b) 棉签拭子蘸取不同浓度TC后在365 nm紫外光下的照片; (c) TC浓度与R/B比值的拟合曲线

Figure 8　(Color online) Semi-quantitative detection of TC based on cotton swab. (a) Schematic diagram of TC detection by using cotton swab; (b) photo of cotton swabs dipped in different concentrations of TC under 365 nm ultraviolet light; (c) fitting curve between the TC concentrations and R/B values.

4 结论

综上所述，本研究通过一锅热熔法成功地制备了一种新型的Eu-CDs比率荧光探针用于TC检测. 所制备的Eu-CDs在450 nm处的蓝色荧光通过与TC之间的IFE和PET被猝灭，而在622 nm处Eu^{3+}的红色发射由于AE得到增强. Eu-CDs在0.5~30 μM范围内检测TC具有较高的灵敏度和特异性, 检出限为39.8 nM. 此外, 基于TC诱导Eu-CDs荧光颜色变化, 开发了棉签拭子结合智能手机用于TC的便携式现场检测和可视化识别策略. 总的来说，这项工作不仅可以为监测抗生素污染提供技术手段，而且还可能有助于扩大智能手机辅助分析方法在监测环境危害和食品污染物方面的新应用.

参考文献

1 Yue X, Fu L, Zhou J, Li Y, Li M, Wang Y, Bai Y. *Food Chem*, 2024, 432: 137213
2 Hu F, Fu Q, Li Y, Yan C, Xiao D, Ju P, Hu Z, Li H, Ai S. *Food Chem*, 2024, 431: 137097
3 Wang C, Jiang H, Li H, Xu X, Yue W. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 2940–2954 (in Chinese) [王聪聪, 蒋浩天, 李宏达, 许晓德, 岳伟. 中国科学: 化学, 2025, 55: 2940–2954]
4 Cui ML, Lin ZX, Xie QF, Zhang XY, Wang BQ, Huang ML, Yang DP. *Food Chem*, 2023, 412: 135554
5 Liao S, Liu J, Luo J, Wang S, Li Y, Li Q, Chen S, Wang G. *Optical Mater*, 2022, 134: 113160
6 Sang Y, Wang K, Kong X, Cheng F, Zhou C, Li W. *Sens Actuat B-Chem*, 2022, 362: 131780
7 Mehata AK, Lakshmi Suseela MN, Gokul P, Kumar Malik A, Kasi Viswanadh M, Singh C, Selvin J, Muthu MS. *Microchem J*, 2022, 179: 107573
8 Goh KKK, Toh WGH, Hee DKH, Ting EZW, Chua NGS, Zulkifli FIB, Sin LJ, Tan TT, Kwa ALH, Lim TP. *Antibiotics*, 2022, 11: 54
9 Shang Y, Hu A, Ma C, Gu J, Zhu C, Li L, Gao H, Yang T, Chen G. *Food Chem*, 2025, 496: 146747
10 Wu D, Karimi-Maleh H, Liu X, Fu L. *J Anal Methods Chem*, 2023, 2023: 6443610
11 Wu M, Jiang ZW, Zhang P, Gong X, Wang Y. *Sens Actuat B-Chem*, 2023, 383: 133596
12 Liu M, Wei S, Xie Y, Su K, Yin X, Song X, Hu K, Sun G, Liu Y. *Sens Actuat B-Chem*, 2025, 423: 136753
13 Jiang ZW, Gong X, Zhang P, Wang Y. *TrAC Trends Anal Chem*, 2025, 184: 118133
14 Song N, Huai R, Zhao Y, Yang L, Zhang D, Zhou Z. *CrystEngComm*, 2024, 26: 577–593
15 Liu H, Zhong X, Pan Q, Zhang Y, Deng W, Zou G, Hou H, Ji X. *Coord Chem Rev*, 2024, 498: 215468
16 Wu S, Li W, Zhou W, Zhan Y, Hu C, Zhuang J, Zhang H, Zhang X, Lei B, Liu Y. *Adv Opt Mater*, 2018, 6: 1701150
17 Fu R, Liu J, Ma Y, Li H, Hai X, Niu J, Guo X, Di X. *J Hazard Mater*, 2025, 487: 137143
18 Jia Y, Cheng Z, Wang G, Shuang S, Zhou Y, Dong C, Du F. *Food Chem*, 2023, 402: 134245
19 Fan P, Zhang X, Deng H, Guan X. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 285: 119829
20 Meng Y, Sun X, Xing J, Dong C. *SpectroChim Acta Part A-Mol Biomol Spectr*, 2026, 345: 126811
21 Uriarte D, Domini C, Garrido M. *Talanta*, 2019, 201: 143–148
22 Sohail M, Xie B, Li B, Huang H. *Sens Actuat B-Chem*, 2022, 363: 131558
23 Ma L, Wang F, Hua Y, Chen Q, Zhang M, Zhao Q, Yang G, Zhao Y. *Spectrochim. Acta, Part A*, 2026, 348: 127063
24 Zheng X, Xu H, Zhang R, Zhao T, Wang Z, Zhao X, Wang H. *J Fluoresc*, 2026, 36: 2209–2220
25 Luo C, Ji X, Hou S, Eidson N, Fan X, Liang Y, Deng T, Jiang J, Wang C. *Adv Mater*, 2018, 30: 1706498
26 Bharathi KK, Moorthy B, Dara HK, Durai L, Kim DK. *J Mater Sci*, 2019, 54: 13236–13246
27 Molina R, Espinós JP, Yubero F, Erra P, González-Elipe AR. *Appl Surf Sci*, 2005, 252: 1417–1429
28 Babenova A, Zhumanova K, Zhussupbekova A, Zhussupbekov K, Tosi D, Atabaev TS. *ACS Omega*, 2024, 10: 619–626
29 Zhang J, Chen Y, Qi J, Miao Q, Deng D, He H, Yan X, Luo L. *Analyst*, 2024, 149: 1571–1578
30 Li Z, Wang Y, Chen J, Zhang L, Hua Y, Huang D, Guo H, Qiu X. *Optical Mater*, 2024, 150: 115227
31 Liu J, Li W, Li J, Li J. *Sens Actuat B-Chem*, 2025, 422: 136573
32 Jiang ZW, Zou YC, Zhao TT, Zhen SJ, Li YF, Huang CZ. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 3300–3306

Eu-doped carbon dots-based ratiometric fluorescence probe for portable and real-time detection of tetracycline

Xinyu Liu, Jing Luo, Xuemei Wang, Minhui Xiao, Zhongwei Jiang*, Yi Wang*

Engineering Research Center for Biotechnology of Active Substances (Ministry of Education), Chongqing Key Laboratory of Green Catalysis Materials and Technology, College of Chemistry and Materials Science, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China
**Corresponding authors (email: zwjiang@cqnu.edu.cn; ywang@cqnu.edu.cn)*

Abstract: The persistent residues of tetracycline (TC) in animal-derived foods pose a significant threat to human health. Therefore, establishing a simple, rapid, and sensitive method for TC detection is of significant implications for food quality assessment. In this work, a Eu-doped carbon dot (Eu-CDs) fluorescent probe was successfully synthesized via a thermal melting method using citric acid, cysteine, and $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ as precursors. Based on its unique fluorescence properties, the fluorescence probe achieved highly sensitive, selective, and rapid detection of TC, with a detection range of 0.5–30 μM and a detection limit of 39.8 nM. It was successfully applied to determine TC content in honey and milk. Additionally, this study developed a test swab for portable and naked-eye recognizable detection of TC. The as-developed Eu-CDs fluorescence probe and the portable fluorescent sensing swab not only save testing time and costs but also provide a forward-looking approach for the rapid and sensitive on-site detection of antibiotic residues.

Keywords: carbon dots, tetracyclines, ratiometric fluorescence, visual detection, portable swab

doi: 10.1360/SSC-2026-0008