

文章编号: 1000-7032(2026)09-1664-09

氨基酸基荧光碳点制备及其四环素检测应用

王梓萌¹, 贾书龙¹, 武泽芃¹, 武德轩¹, 赵金鑫², 王大伟², 李 旭^{1*}

(1. 河北大学 物理科学与技术学院, 河北省光电信息材料重点实验室, 河北 保定 071002;

2. 河北利福光电技术有限公司, 河北省半导体照明与显示关键材料重点实验室, 河北 保定 071000)

摘要: 四环素(Tetracycline, TC)作为一类广泛使用的广谱抗生素,易在环境水体中残留并带来潜在生态与健康风险,因此构建快速、灵敏且适用于复杂体系的检测方法具有重要意义。本文以L-半胱氨酸为单一前驱体,采用一步水热法制备了氮、硫共掺杂碳点(Cys-CDs),并将其用于TC的荧光检测。结果表明,所得Cys-CDs在475 nm处表现出稳定发射,具有较好的激发独立特性。在TC检测中,Cys-CDs的荧光可被TC明显猝灭,且在0~100 $\mu\text{mol/L}$ 范围内荧光猝灭效率与TC浓度呈良好线性关系,检出限为0.29 $\mu\text{mol/L}$ 。结合紫外-可见吸收光谱和荧光寿命分析了TC对Cys-CDs的猝灭机理。结果表明,Cys-CDs可作为一种简便、灵敏且具有实际应用潜力的荧光探针,用于环境水样中TC的快速检测。

关键词: 氨基酸; 碳点; 荧光探针; 四环素

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3724/CJL.20260108

CSTR: 32170.14.CJL.20260108

Preparation of Amino Acid-based Fluorescent Carbon Dots and Their Application in Tetracycline Detection

WANG Zimeng¹, JIA Shulong¹, WU Zepeng¹, WU Dexuan¹, ZHAO Jinxin², WANG Dawei², LI Xu^{1*}

(1. Hebei Key Laboratory of Optic-Electronic Information and Materials, College of Physics Science and Technology,

Hebei University, Baoding 071002, China;

2. Hebei Key Laboratory of Semiconductor Lighting and Display Critical Materials,

Hebei Ledphor Optoelectronics Technology Co., LTD., Baoding 071000, China)

* Corresponding Author, E-mail: lixcn@hbu.edu.cn

Abstract: Tetracycline (TC), as a widely used broad-spectrum antibiotic, tends to persist in environmental water bodies, posing potential ecological and health risks. Therefore, it is of great significance to develop a rapid, sensitive detection method suitable for complex systems. In this paper, L-cysteine was used as the sole precursor to prepare nitrogen and sulfur co-doped carbon dots (Cys-CDs) via a one-step hydrothermal method, and these Cys-CDs were utilized for the fluorescence detection of TC. The results indicated that the obtained Cys-CDs exhibited stable emission at 475 nm and possessed good excitation independence characteristics. In TC detection, the fluorescence of Cys-CDs was significantly quenched by TC, and the fluorescence quenching efficiency showed a good linear relationship with TC concentration within the range of 0–100 $\mu\text{mol/L}$, with a detection limit of 0.29 $\mu\text{mol/L}$. The quenching mechanism of TC on Cys-CDs was analyzed through UV-visible absorption spectroscopy and fluorescence lifetime analysis. The results demonstrate that Cys-CDs can serve as a simple, sensitive, and practically applicable fluorescent probe for the rapid detection of tetracycline in environmental water samples.

Keywords: amino acid; carbon dots; fluorescent probe; tetracycline

收稿日期: 2026-03-30; 修订日期: 2026-04-13

基金项目: 国家自然科学基金(62575094, 62259580); 河北省高层次人才科研项目(2025HBQZYCSB014, 2024HBQZYCY026); 河北省省级科技计划(253A7605D)

Supported by National Natural Science Foundation of China (62575094, 62259580); the Top Talent in Hebei Province (2025HBQZYCSB014, 2024HBQZYCY026); S&T Program of Hebei (253A7605D)

1 引言

四环素(Tetracycline, TC)是一类应用广泛的广谱抗生素,在畜牧养殖、水产养殖及临床治疗等领域均有重要用途^[1]。但由于其使用量大、环境迁移途径复杂,未被充分代谢或降解的TC容易随排放进入水体和土壤环境,并进一步造成持续性残留。长期暴露于低剂量TC不仅可能诱导耐药菌株的产生,还会给水体生态平衡及人体健康带来潜在风险^[2-3]。因此,建立一种快速、灵敏、低成本且适用于复杂水样的TC检测方法,具有重要的环境监测意义和实际应用价值^[4-5]。现有检测手段虽然在准确性方面表现较好,但往往依赖昂贵仪器、样品前处理繁琐、检测周期较长,难以满足现场快速筛查和大批量分析的需求^[6-7]。

碳点(Carbon dots, CDs)作为一类新兴的零维碳基荧光纳米材料,具有制备简便、水溶性好、生物相容性较佳、发光稳定性高以及表面易于功能化等优点,在离子检测、分子识别、食品安全和环境分析等领域展现出广阔前景^[8-10]。尤其是在荧光传感方面,CDs可通过表面官能团、碳核结构及杂原子掺杂的调控,实现对目标分析物的识别和信号输出,因此被认为是构筑新型荧光探针的重要材料体系^[11-13]。然而,CDs的发光行为与前驱体组成和合成条件密切相关,不同来源CDs常出现表面态复杂、发射中心分散及激发依赖发射明显等问题,这在一定程度上削弱了其定量检测中的信号稳定性和结果可靠性^[14-17]。由此可见,如何通过前驱体分子设计与杂原子调控获得发射行为更稳定、识别性能更突出的CDs材料,仍然是该领域值得关注的研究方向。

尽管已有研究通过多前驱体协同或后修饰策略构建CDs用于TC检测,并在灵敏度或选择性方面取得一定进展,但仍存在合成体系复杂、发光行为不稳定以及对猝灭机理认识不足等问题,这在一定程度上限制了其在实际定量分析中的应用^[18-19]。因此,开发一种合成简便、发光稳定且机理清晰的CDs体系,对于提升荧光传感方法的可靠性具有重要意义。基于此,本文以兼具氨基、羧基及可调侧链结构的L-半胱氨酸为单一前驱体,通过一步水热法构建了氮、硫共掺杂CDs(Cys-CDs)。相较于已有工作^[20],本研究采用单一氨基酸前驱体实现无助剂合成Cys-CDs,并表现出稳

定的激发独立发射特性,体系简单且具有良好的绿色化特征,并且有效避免了传统CDs中普遍存在的激发依赖问题,有利于提高定量检测的可靠性;进一步地,在TC检测中实现了较低的检出限($0.29\text{ }\mu\text{mol/L}$)和较宽的线性范围,表现出良好的分析性能,同时对其猝灭机制进行了系统探讨。该研究为构建结构简单且性能稳定的CDs荧光探针提供了新的思路。

2 实验

2.1 实验药品与仪器

实验中使用的主要药品:L-半胱氨酸(98%)、四环素(96%)、 Na_2CO_3 (AR)、KCl(99.5%)、 $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99%)、 $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%)、 AlCl_3 (99%)、 $\text{Cu}\cdot \text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (AR)、 HgCl_2 (AR)、 MnSO_4 (AR)、 NiCl_2 (AR)、 PbBr_2 (AR)、 NaHCO_3 (AR)、诺氟沙星($\geq 98\%$)、尿素(98%)购自Aladdin公司,浓盐酸(HCl)(质量分数36%~38%)购自天津大茂化学试剂厂,无水乙醇购自天津富宇精细化工有限公司。实验所用试剂均未经进一步纯化。

材料表征与性能测试使用的主要仪器:TEM图像通过JEM 2100 plus透射电子显微镜(JEOL, Japan)获得,工作电压为200 kV。X射线光电子能谱(XPS)使用ESCALAB250Xi型X射线光电子能谱仪(Thermo Fisher)测试得到。傅里叶变换红外(FTIR)光谱在 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内使用傅里叶红外光谱仪(ALPHA,BRUKER)获得。X射线衍射图谱(XRD)在型号为D8ADVANCE的X射线衍射仪(BRUKER)上测试得到,其辐射源为铜靶 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.154\,06\text{ nm}$),工作电压为40 kV。使用Lambda 950紫外-可见(UV-Vis)光谱仪测试紫外-可见吸收光谱。采用荧光分光光度计(F-7100,Hitachi)记录光致发光激发光谱(PLE)和发射(PL)光谱。在多功能稳态/瞬态荧光分光光度计(1712c-FL, HORIBA)上测试时间分辨光致发光光谱(TRPL)。所有测量均在室温下完成。

2.2 Cys-CDs制备

实验中采用水热法合成Cys-CDs。称取1 g L-半胱氨酸加入烧杯中,依次加入6 mL去离子水和4 mL浓盐酸,磁力搅拌约15 min至完全溶解。随后将混合溶液转移至25 mL聚四氟乙烯内衬反应釜中,在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下水热反应10 h。反应结束后自然冷却至室温,得到未纯化的Cys-CDs前驱体溶液。

将所得前驱体溶液采用柱色谱法纯化:以 200 目硅胶填充色谱柱并用去离子水预处理后,上样 10 mL 反应液,以去离子水作为洗脱剂进行洗脱。收集洗脱液后旋蒸至全干,再加去离子水重复蒸干 3 次以充分去除残余盐酸,最后以去离子水复溶,得到纯化的 Cys-CDs 水溶液。

2.3 Cys-CDs 对四环素的荧光检测

优化检测条件实验中,分别在 pH 为 2~13 环境下和反应时间为 0~10 min 条件下进行优化,以确定荧光检测 TC 的最佳条件。将 Cys-CDs 水溶液稀释至 0.2 mg/mL 备用;配制 0~200 $\mu\text{mol/L}$ 的 TC 标准溶液。分别取 5 mL 不同浓度的 TC 溶液与 5 mL Cys-CDs 溶液混合,得到终 TC 浓度为 0~100 $\mu\text{mol/L}$ 和 Cys-CDs 终浓度为 0.1 mg/mL 的检测体系,在 380 nm 激发下测试其荧光发射光谱。选择性实验中,采用 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、诺氟沙星、尿素等作为干扰物进行比较,干扰物浓度为 1 mmol/L。

2.4 实际水样中的四环素检测

采集实验室内的自来水和当地白洋淀的湖

水,在 8 000 r/min 下离心 10 min,取上清液,再用 0.22 μm 的聚四氟乙烯滤膜进行过滤,保存待用。移取 1 mL Cys-CDs 溶液和 1 mL 水样至 10 mL 离心管中,向溶液中添加一定浓度一定体积的 TC,再用 pH=7 的缓冲溶液定容至 10 mL,充分混合 30 s 后,测定其在 380 nm 波长激发下的发射光谱,平行测定 3 次取平均值。

3 结果与讨论

3.1 Cys-CDs 结构表征

图 1(a)清晰地显示了 TEM 图像,Cys-CDs 呈较规则的球形纳米颗粒,分散性良好,没有明显的团聚现象。从高分辨 TEM 图中可观察到约 0.21 nm 的晶格条纹,可归属于石墨烯(100)晶面,说明样品内部存在一定程度的局部石墨化有序结构。同时统计了 100 个颗粒得到其粒径主要分布在 2.3~5.8 nm 之间,平均粒径为 (3.96 ± 0.78) nm。图 1(b)为 Cys-CDs 的 XRD 图谱,在 $2\theta=24^\circ$ 附近出现一个宽衍射峰,表明 Cys-CDs 具有典型的类石墨非晶碳结构。

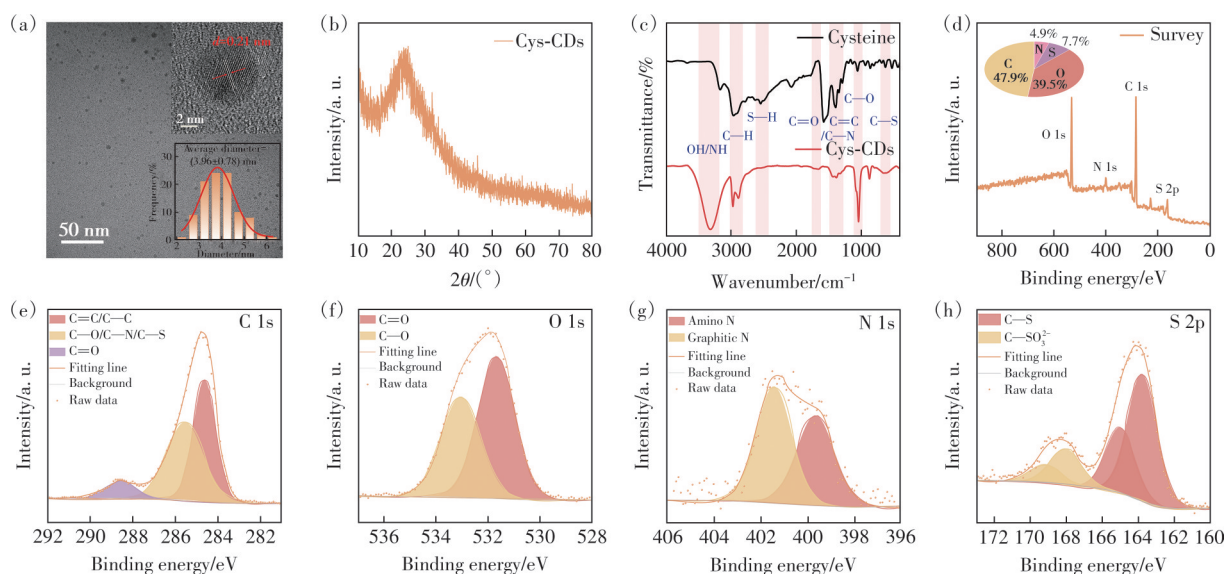


图 1 Cys-CDs 的(a)TEM 图像、(b)XRD 图谱、(c)半胱氨酸和 Cys-CDs 的傅里叶红外光谱;Cys-CDs 的(d)XPS 全谱和各元素比例、(e)高分辨 C 1s 谱、(f)高分辨 O 1s 谱、(g)高分辨 N 1s 谱、(h)高分辨 S 2p 谱

Fig.1 Structural and chemical characterization of Cys-CDs. (a) TEM image. (b) XRD pattern. (c) FTIR spectra of cysteine and Cys-CDs. (d) XPS survey spectrum and elemental composition. (e) C 1s, (f) O 1s, (g) N 1s, (h) S 2p high-resolution XPS spectra

FTIR 结果(图 1(c))显示,3 322 cm^{-1} 处的宽峰归属于 O—H/N—H 伸缩振动,2 970 cm^{-1} 和 2 886 cm^{-1} 对应 C—H 伸缩振动,1 658 cm^{-1} 归属于 C=O,1 386 cm^{-1} 对应 C=C/C—N,1 044 cm^{-1} 对应 C—O,654 cm^{-1} 则归属于 C—S。与前驱体半胱氨

酸相比,2 550 cm^{-1} 处的 S—H 特征吸收基本消失,表明巯基参与了 CDs 形成过程,而氨基、羟基等极性基团则保留在 CDs 表面。

通过 XPS 进一步分析了 Cys-CDs 的化学组成。如图 1(d)所示,XPS 全谱证实样品中存在 C、

O、N和S元素。元素组成中,C、O、N、S的相对含量分别为47.9%、39.5%、4.9%和7.7%,说明样品表面含有较丰富的含氧官能团,同时实现了氮、硫共掺杂。如图1(e)所示,高分辨C 1s谱可分解为C=C/C—C(284.6 eV)、C—O/C—N/C—S(285.5 eV)和C=O(288.5 eV)三类组分。图1(f)为高分辨O 1s光谱,其在531.7 eV和533.0 eV处有两个拟合峰,分别归属于C=O键和C—O键。N 1s谱(图1(g))显示Cys-CDs中同时存在氨基氮和石墨氮,分别位于399.7 eV和401.4 eV处。如图1(h)所示,S 2p谱中164.1 eV和168.3 eV附近的特征峰分别对应C—S和氧化态硫物种,说明硫不仅掺入碳骨架,也以表面含硫官能团形式存在。此外,通过高分辨XPS图谱测试时刻意监测了Cl 2p区,确认没有检测到明显峰信号,进一步说明纯化后样品中没有明显含氯残留,表明Cys-

CDs为氮、硫共掺杂CDs。

3.2 Cys-CDs的光学性质

如图2(a)所示,在365~450 nm不同激发波长下,Cys-CDs均在475 nm附近表现出稳定的发射峰位,峰形变化不明显,显示出较好的激发独立性。图2(b)表明,其最佳激发波长为440 nm,在330~450 nm范围内均可实现有效激发。图中插图分别为Cys-CDs水溶液在自然光下及365 nm紫外光激发下的实物照片,可见Cys-CDs在紫外激发下可发射出明亮的蓝绿色荧光。将Cys-CDs溶于乙醇中,通过积分球测试得到量子产率为15.5%。相比常见蓝光CDs^[13-14],Cys-CDs发射位于蓝绿光区域,这与半胱氨酸提供的硫源密切相关。含硫官能团及硫相关掺杂位点的引入有助于形成新的表面态或中间能级,从而使发射发生一定程度红移。

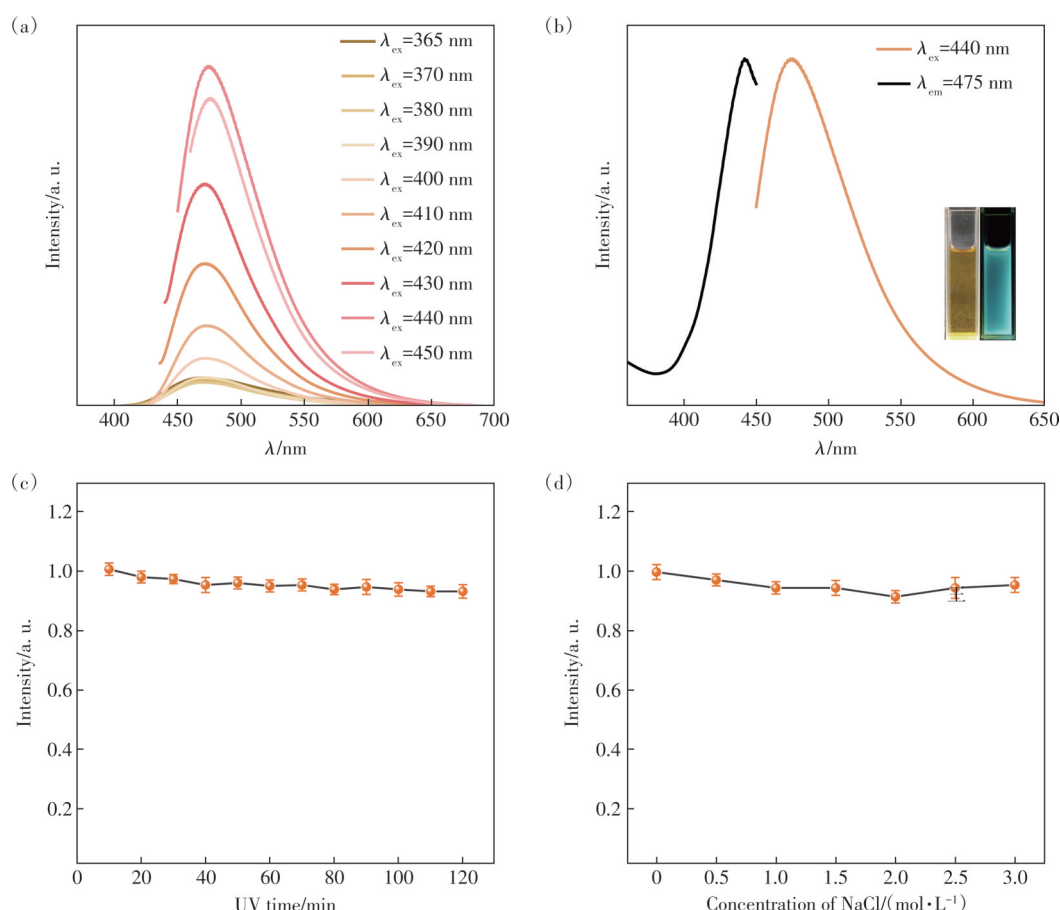


图2 (a)Cys-CDs在不同激发下的发射光谱;(b)Cys-CDs的最佳激发与发射图谱;(c)UV照射时间对Cys-CDs的荧光强度影响;(d)NaCl浓度对Cys-CDs的荧光强度影响

Fig.2 (a)Emission spectra of Cys-CDs under different excitations. (b)Optimal excitation emission spectra. Effects of (c)UV irradiation time, (d)NaCl concentration on the fluorescence intensity of Cys-CDs

对Cys-CDs的荧光稳定性进行了深入研究。如图2(c)所示,当经过120 min的紫外光照射后,

Cys-CDs的荧光强度基本没有影响,这表明Cys-CDs具有良好的抗光漂白性。如图2(d)所示,不

同浓度 NaCl 溶液对 Cys-CDs 的荧光强度也几乎没有影响,这表明 Cys-CDs 在高盐度的海水环境中也可以稳定发射荧光。

3.3 对四环素的响应

为优化 Cys-CDs 探针对 TC 的检测性能,考察了响应时间和 pH 的影响。首先测定了 Cys-CDs 对 TC 的响应时间,如图 3(a)所示。在添加了 TC 后, Cys-CDs 的荧光立即表现出明显猝灭,并在之后 10 min 内荧光强度保持稳定。为了保证检测体系的稳定性和检测效率,选用 30 s 作为响应时间。随后探究了 pH(2~13)对 Cys-CDs 荧光强度的影响,对比了 Cys-CDs 在加入 TC 前后的荧光强度。如图 3(b)所示, Cys-CDs 的荧光强度在 pH 为 2~10 范围

内变化较小;当 pH 超过 10 后,荧光强度大幅下降。由于 Cys-CDs 表面富含羧基、氨基及含硫基团等,这些极性官能团在 CDs 表面占据重要比例,并参与其发光过程。在强碱性条件下,表面官能团去质子化程度增大导致表面电荷分布发生显著改变。这种变化会带来两方面影响:一方面,去质子化后的羧酸盐基团增强了电子给体能力,可能改变表面态能级结构,从而影响辐射跃迁过程;另一方面,表面电荷的增加会促进非辐射跃迁过程,如电子转移或振动弛豫,从而导致荧光猝灭^[21-22]。而添加了 TC 后 Cys-CDs 在不同 pH 环境下荧光强度均明显猝灭且保持稳定。考虑到实验方便性与真实水样检测情况,因此选用 pH=7 环境下进行实验。

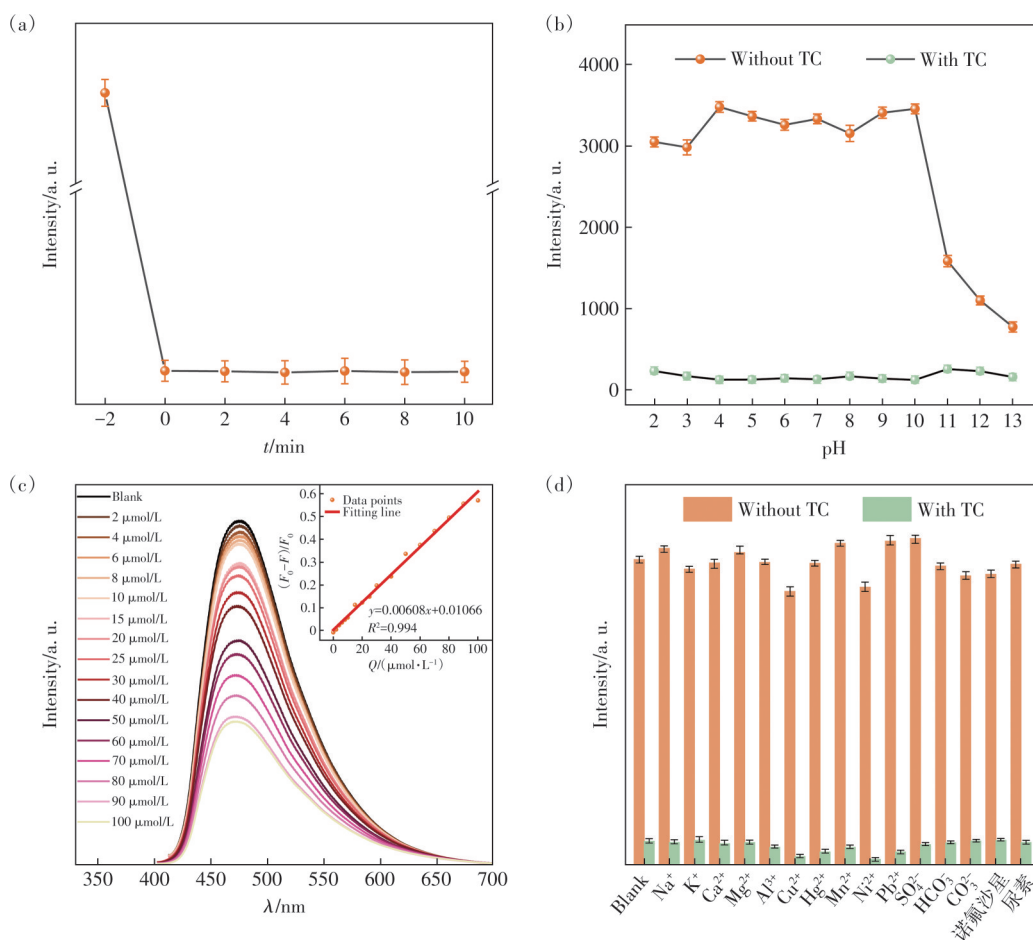


图 3 (a)反应时间对 Cys-CDs/TC 体系荧光强度的影响;(b)pH 对 Cys-CDs 不添加和添加 TC 荧光强度的影响;(c)不同 TC 浓度下 Cys-CDs 的荧光光谱及荧光强度与 TC 浓度变化的关系;(d)不同干扰物质对 TC 猝灭 Cys-CDs 的影响

Fig.3 (a)The effect of reaction time on the fluorescence intensity of the Cys-CDs/TC system. (b)The influence of pH on the fluorescence intensity of Cys-CDs with and without TC added. (c) Fluorescence spectra of Cys-CDs at different tetracycline concentrations and the relationship between fluorescence intensity and changes in tetracycline concentration. (d)The influence of different interfering substances on TC quenching Cys-CDs

随后,进一步开展定量检测实验,以 380 nm 作为激发波长系统测定了不同浓度 TC 作用下 Cys-

CDs 的荧光发射光谱(475 nm),并对荧光强度随 TC 浓度的变化趋势展开系统分析。实验结果如

图 3(c)所示,在 TC 浓度处于 0~100 μmol/L 的范围内, Cys-CDs 溶液的荧光强度随 TC 浓度的递增呈现出明显的递减趋势,表明 Cys-CDs 对 TC 具备高度灵敏的响应特性及良好的检测特异性。

图 3(c)中插图直观呈现了 TC 浓度与 Cys-CDs 荧光猝灭效率之间的关联。其中, Q 表示 TC 浓度, F_0 定义为未添加 TC 时 Cys-CDs 的初始荧光强度, F 为加入不同浓度 TC 后 Cys-CDs 的实际荧光强度。当 TC 浓度在 0~100 μmol/L 区间内时, 荧光猝灭效率 $(F_0-F)/F_0$ 与 TC 浓度呈现出良好的线性对应关系, 其线性拟合方程为 $y=0.00608x+0.01066$, 相关系数 R^2 达到 0.994, 表明该检测体系具有较高的线性相关性。检出限(LOD) D_{LO} 依据如下公式进行计算:

$$D_{LO} = \frac{3\sigma}{k},$$

(1)

其中, σ 是空白样品的标准偏差, k 是工作曲线的斜率, 最终得出 Cys-CDs 对 TC 的检出限为 0.29 μmol/L。

为了测试 Cys-CDs 是否可以用于河湖水样中

TC 的测定, 选取实际水样中可能存在的潜在干扰物, 包括 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、诺氟沙星、尿素。如图 3(d)所示, 在添加了干扰物质的环境下, 对比了 Cys-CDs 和 Cys-CDs/TC 体系的荧光强度。实验表明, 在 Cys-CDs 中加入其他常见物质后, 荧光强度几乎没有变化, 显示出 Cys-CDs 对 TC 的特异性检测; 但在干扰物与 TC 共存的环境下, Cys-CDs 均出现明显的荧光猝灭。这一结果表明, Cys-CDs 作为 TC 检测的荧光传感器具有良好的选择性和抗干扰性。

为进一步评估该方法的分析性能, 将其与已报道的 TC 荧光检测方法进行了比较(表 1)。结果表明, 尽管部分分子印迹 CDs 探针等方法可获得更低的检出限, 但通常构建过程相对复杂。相比之下, 本工作所构建的 Cys-CDs 探针以 L-半胱氨酸为单一前驱体, 经一步水热即可获得, 并可在 30 s 内实现对 TC 的快速响应, 在合成路线简洁性、检测便捷性及响应速度方面具有较好的综合优势。

表 1 检测 TC 的方法比较
Tab. 1 Comparison of methods for detecting TC

方法/材料	碳前驱体/原材料	响应时间	线性范围/ (μmol·L ⁻¹)	检出限/ (μmol·L ⁻¹)	文献
CdTe-QDs@SiO ₂ / N-CDs@MIPs	CdTe-QDs+SiO ₂ +N-CDs+MIP 的双发射印迹荧光体系	1 min	0~140	0.846	[7]
N-CDs	牛奶	2 min	2~200	0.60	[23]
P-CDs	生物质松果壳		0.01~30	0.29	[24]
B-CDs	以 L-脯氨酸+L-色氨酸+十六烷基三甲基溴化铵		0~80	8.576	[25]
B-CDs	吡啶丁酸+L-色氨酸 CDs		0~100	0.33	[26]
B-CDs	葡萄糖	20 s	0.1~30	0.031 1	[27]
CDs@SiO ₂ -MIP	生物质 CDs+SiO ₂ 分子印迹层	25 min	0.1~500	0.093	[28]
CQDs@MIPs	微波法制备 CQDs, 并进一步表面接枝分子印迹聚合物		0.02~14	0.005 48	[29]
Cys-CDs	L-半胱氨酸	30 s	0~100	0.29	本工作

3.4 Cys-CDs 猝灭机理分析

为阐明 TC 对 Cys-CDs 的荧光猝灭机理, 对加入 TC 前后的紫外-可见吸收光谱、FTIR、¹H NMR 和荧光寿命进行了比较。如图 4(a)所示, Cys-CDs 与 TC 混合后的紫外吸收光谱基本可视作为两者单独吸收光谱的线性叠加, 未观察到新的特征吸收峰和明显峰位偏移或峰形改变。这表明 TC 与 Cys-CDs 在基态下未形成明显新的复合吸收物种, 二者之间不存在较强的基态络合作用, π - π 堆积作用较弱, 排除静态猝灭。为进一步验证这一结论, 对 Cys-CDs、TC 及其混合体系进行了 FT-IR 和 ¹H NMR 测试(如图 4(b)、(d)、(e)、(f)所

示)。结果显示, 混合体系中的 FTIR 谱图整体表现为两者特征峰的叠加, 未观察到新的特征峰和明显峰位偏移; ¹H NMR 谱图中各质子信号亦未出现新增峰或显著化学位移变化, 仅表现为轻微信号变化。上述结果共同表明, TC 与 Cys-CDs 之间未形成稳定的共价键或强配位作用, 排除了静态猝灭或基态络合机制, 这一结论与紫外-可见吸收光谱分析结果一致。同时, 由图 4(c)中荧光衰减曲线图谱可知, 加入 TC 后 Cys-CDs 的平均荧光寿命由 3.95 ns 缩短至 3.03 ns, 表明 TC 的存在增加了体系的非辐射衰减速率, 猝灭过程直接作用于激发态。综合分析认为, TC 对 Cys-CDs 的荧光猝

为1.79%~2.83%。较高且稳定的回收率、较低的相对标准偏差表明,所构建的Cys-CDs荧光探针对于复杂水样具有良好的检测准确性、重复性与一定的抗干扰能力,具备用于环境水体中TC快速筛查的应用潜力。

4 结 论

本文以L-半胱氨酸为单一前驱体,通过一步水热法构建了氮、硫共掺杂CDs(Cys-CDs),实现了无需额外助剂的简化合成路径。所得Cys-CDs粒径分布均一,表面富含羧基、氨基及含硫官能团,并在475 nm处表现出稳定的激发独立发射特性,这对于提升荧光定量分析的可靠性具有重要意义。基于其稳定的发光行为,构建了针对TC的荧光检测体系。在0~100 $\mu\text{mol/L}$ 范围内,荧光猝灭效率与浓度呈良好线性关系,检出限为0.29 $\mu\text{mol/L}$ 。

与已有报道相比,该体系在保持合成策略简洁性的同时,实现了较高的检测灵敏度和更宽的适用范围,体现出良好的综合性能优势。机理研究表明,TC的引入未改变体系的基态吸收特征,但显著缩短了荧光寿命,说明其猝灭过程主要来源于激发态相互作用引发的动态猝灭机制。该结果从发光过程角度进一步深化了对CDs荧光传感行为的理解。

综上,本研究在简化CDs合成体系、实现稳定发光输出以及明确作用机理等方面进行了系统探索,为构建高稳定性、高可靠性的荧光传感平台提供了实验依据与理论参考。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.3724/CJL.20260108>

参 考 文 献:

- [1] SEMENOVA Y, MAKALKINA L, GLUSHKOVA N, *et al.* Tetracyclines in the modern era: global consumption, antimicrobial resistance, environmental occurrence, and degradation techniques [J]. *Antibiotics*, 2025, 14(12): 1183.
- [2] JIA W L, SONG C, HE L Y, *et al.* Antibiotics in soil and water: occurrence, fate, and risk [J]. *Curr. Opin. Environ. Sci. Health*, 2023, 32: 100437.
- [3] XU L Y, ZHANG H, XIONG P, *et al.* Occurrence, fate, and risk assessment of typical tetracycline antibiotics in the aquatic environment: a review [J]. *Sci. Total Environ.*, 2021, 753: 141975.
- [4] LI H Y, ZHAO L, XU Y, *et al.* Single-hole hollow molecularly imprinted polymer embedded carbon dot for fast detection of tetracycline in honey [J]. *Talanta*, 2018, 185: 542-549.
- [5] 毛惠会, 湛志华, 周国华, 等. 荧光碳量子点在药物分析中的应用研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(8): 1245-1256.
MAO H H, ZHAN Z H, ZHOU G H, *et al.* Advances in application of fluorescent carbon quantum dots in drug analysis [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(8): 1245-1256. (in Chinese)
- [6] ZHOU T C, HALDER A, SUN Y. Fluorescent nanosensor based on molecularly imprinted polymers coated on graphene quantum dots for fast detection of antibiotics [J]. *Biosensors*, 2018, 8(3): 82.
- [7] WANG J X, QIN Y W, MA Y, *et al.* Low-toxicity and high-stability fluorescence sensor for the selective, rapid, and visual detection tetracycline in food samples [J]. *Molecules*, 2024, 29(24): 5888.
- [8] LIU J J, LI R, YANG B. Carbon dots: a new type of carbon-based nanomaterial with wide applications [J]. *ACS Cent. Sci.*, 2020, 6(12): 2179-2195.
- [9] QURESHI Z A, DABASH H, PONNAMMA D, *et al.* Carbon dots as versatile nanomaterials in sensing and imaging: efficiency and beyond [J]. *Heliyon*, 2024, 10(11): e31634.
- [10] 吴君, 曲松楠. 深红至近红外碳点光热特性研究进展 [J]. *发光学报*, 2024, 45(1): 11-24.
WU J, QU S N. Research progress on photothermal property of deep red to near-infrared carbon dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(1): 11-24. (in Chinese)
- [11] LOU X T, ZHAN L, CHEN B B. Recent progress of carbon dots in fluorescence sensing [J]. *Inorganics*, 2025, 13(8): 256.
- [12] SHABBIR H, CSAPÓ E, WOJNICKI M. Carbon quantum dots: the role of surface functional groups and proposed mechanisms for metal ion sensing [J]. *Inorganics*, 2023, 11(6): 262.
- [13] 张路鹏, 张清梅, 何松杰, 等. 碳点的功能化研究进展 [J]. *发光学报*, 2022, 43(7): 1147-1164.
ZHANG L P, ZHANG Q M, HE S J, *et al.* Progress on functionalization of carbon dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(7):

- 1147-1164. (in Chinese)
- [14] 孟维雪, 杨柏, 卢思宇. 从碳点到碳化聚合物点: 发展和挑战 [J]. 发光学报, 2021, 42(8): 1075-1094.
MENG W X, YANG B, LU S Y. From carbon dots to carbonized polymer dots: development and challenges [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(8): 1075-1094. (in Chinese)
- [15] MONDAL M, PRAMANIK S. A mechanism for excitation-dependent emission from carbon nanodots [J]. *Mater. Lett.*: X, 2023, 18: 100195.
- [16] YI H, LIU J, YAO J, *et al.* Photoluminescence mechanism of carbon dots: triggering multiple color emissions through controlling the degree of protonation [J]. *Molecules*, 2022, 27(19): 6517.
- [17] 鲁思宇, 刘悠嵘, 蔡佳, 等. 含碳量子点的聚合物分散液晶薄膜的电光及荧光特性 [J]. 液晶与显示, 2026, 41(2): 177-187.
LU S Y, LIU Y R, CAI J, *et al.* Electro-optical and fluorescent properties of polymer-dispersed liquid crystal films containing carbon quantum dots [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2026, 41(2): 177-187. (in Chinese)
- [18] KOLANOWSKA A, DZIDO G, KRZYWIECKI M, *et al.* Carbon quantum dots from amino acids revisited: survey of renewable precursors toward high quantum-yield blue and green fluorescence [J]. *ACS Omega*, 2022, 7(45): 41165-41176.
- [19] WANG Z, XU C, LU Y X, *et al.* Fluorescence sensor array based on amino acid derived carbon dots for pattern-based detection of toxic metal ions [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2017, 241: 1324-1330.
- [20] BISHT K, DUTTA R K. L-valine functionalized nitrogen doped non-graphitic carbon dots as a photoluminescent probe for detection of tetracycline [J]. *Dyes Pigments*, 2023, 208: 110823.
- [21] ZHOU Y J, YE C Y, ZHANG J C, *et al.* Mechanistic insights into pH-sensitive photoluminescence of carbon dots: the role of carboxyl group [J]. *J. Chem. Phys.*, 2024, 161(23): 234704.
- [22] LIU C, ZHANG F, HU J, *et al.* A mini review on pH-sensitive photoluminescence in carbon nanodots [J]. *Front. Chem.*, 2021, 8: 605028.
- [23] 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.
- [24] 武利, 李青, 连嘉欣, 等. 新型松果壳碳量子点的合成及其用于四环素的快速检测 [J]. 沈阳药科大学学报, 2025, 42(7): 623-629.
WU L, LI Q, LIAN J X, *et al.* Preparation of novel carbon quantum dots from conifer cone shells and their application in rapid detection of tetracycline [J]. *J. Shenyang Pharm. Univ.*, 2025, 42(7): 623-629. (in Chinese)
- [25] LUO Y, WU S G. Hydrothermal fabrication of proline-derived carbon dots with enhanced fluorescence: toward efficient tetracycline sensing in aqueous solutions [J]. *Chem. Sel.*, 2025, 10(37): e03575.
- [26] XUE J, LI N N, ZHANG D M, *et al.* One-step synthesis of a carbon dot-based fluorescent probe for colorimetric and ratiometric sensing of tetracycline [J]. *Anal. Methods*, 2020, 12(42): 5097-5102.
- [27] ZHANG M, YU H M, TANG X D, *et al.* Multifunctional carbon dots-based fluorescence detection for Sudan I, Sudan IV and tetracycline hydrochloride in foods [J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(23): 4166.
- [28] WANG X J, WANG J, JI G Y, *et al.* Tetracycline molecularly imprinted fluorescent sensor based on tomato stalk-derived carbon dots [J]. *Sensors*, 2025, 25(22): 6993.
- [29] HOU J, LI H Y, WANG L, *et al.* Rapid microwave-assisted synthesis of molecularly imprinted polymers on carbon quantum dots for fluorescent sensing of tetracycline in milk [J]. *Talanta*, 2016, 146: 34-40.
- [30] PANIGRAHI S K, MISHRA A K. Inner filter effect in fluorescence spectroscopy: as a problem and as a solution [J]. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, 2019, 41: 100318.



王梓萌(2001-),女,河南南阳人,硕士研究生,2023年于北京工商大学获得学士学位,主要从事荧光碳量子点材料的制备及发光性能调控方向的研究。
E-mail: wzmengyd@163.com



李旭(1978-),男,河北石家庄人,博士,研究员,2016年于北京交通大学获得博士学位,主要从事发光材料及器件相关研究。
E-mail: lixcn@hbu.edu.cn