

# CdTe 量子点荧光探针测定盐酸四环素含量的研究

王嘉楠<sup>1</sup>, 赵雅琼<sup>2</sup>, 纳鹏军<sup>1</sup>, 李玲玲<sup>1</sup>, 倪刚<sup>\*1</sup>

(1. 宁夏大学化学化工学院, 宁夏银川 750021;

2. 宁夏建筑材料研究院, 宁夏银川 750021)

**摘 要:**研究了 CdTe 量子点(QDs) 荧光猝灭法测定盐酸四环素含量的分析方法。以 3-巯基丙酸(3-MPA) 修饰的 CdTe QDs 为荧光探针, 考察了缓冲液体系及 pH 值、反应时间等不同条件下盐酸四环素对 CdTe QDs 的荧光猝灭作用。结果表明在 pH 7.5 的 0.10 mol·L<sup>-1</sup> 磷酸盐缓冲溶液(PBS) 中, 反应时间 5 min 时, 盐酸四环素浓度在 20 ~ 180 μg·mL<sup>-1</sup> 范围内呈良好的线性关系( $r = 0.9978$ ), 检测限(S/N = 3) 为 1.3 μg·mL<sup>-1</sup>, 对盐酸四环素胶囊中盐酸四环素含量进行定量测定, 相对标准偏差(RSD) 在 1.2% ~ 2.7% 之间, 加标回收率在 96.5% ~ 101.1% 之间。该方法快速、简便、灵敏、准确, 可用于实际样品中盐酸四环素含量的测定。

**关键词:** CdTe; 量子点; 盐酸四环素; 荧光探针; 荧光猝灭

**中图分类号:** O657.39

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1006-6144(2014)04-501-04

盐酸四环素是一种广谱抑菌剂, 高浓度时具有杀菌作用, 可作为预防和治疗畜禽疾病的兽药或作为促进畜禽生长的饲料添加剂而广泛应用。对四环素药物检测的方法研究较多, 已报道的方法有分光光度法<sup>[1]</sup>、萃取-液相色谱分析法<sup>[2]</sup>、酶联免疫法<sup>[3]</sup>、荧光光度法<sup>[4]</sup>、高效液相色谱法<sup>[5-6]</sup>和微生物法<sup>[7]</sup>。量子点(QDs) 又称为半导体纳米晶体, 是一种荧光纳米材料, 具有激发光谱宽、发射光谱峰形好、荧光颜色可调、荧光强度高、耐光漂白等荧光特性, 使得 QDs 作为一种荧光探针广泛应用于生物标记及药物分析领域<sup>[8-9]</sup>。1998 年, Alivisatos 等<sup>[10]</sup> 和 Nie 等<sup>[11]</sup> 在初步解决 QDs 水溶性的问题后将 QDs 作为生物探针使用。魏宏等<sup>[12]</sup> 采用荧光猝灭法对烟酸诺氟沙星的含量进行了检测; 张萍等<sup>[13]</sup> 利用 L- 半胱氨酸包覆的水溶性的 ZnS: Mn<sup>2+</sup> 量子点荧光探针测定了氟尿嘧啶的含量。本研究采用以 3-MPA 修饰的 CdTe QDs 为荧光探针, 基于荧光猝灭法直接检测盐酸四环素的含量, 测定方法符合定量测定要求。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

TU-1810 型紫外-可见分光光度计(北京瑞利公司); F-4600 型荧光分光光度计(日本, 日立公司); PB-10 型酸度计(赛多利斯); BS 224S 型电子天平(赛多利斯)。

盐酸四环素标准品(批号: 090228) 由中国药品生物制品检定所提供; 碲粉(批号: 44515, 100 目), Aldrich; 3-巯基丙酸(3-MPA) (> 99%); CdCl<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O (> 99%); NaBH<sub>4</sub> (99%) 等试剂为分析纯; 所用

水均为二次蒸馏水。

金晶康盐酸四环素胶囊(批号: 111117) 宁夏启元国药有限公司。

### 1.2 水溶性 CdTe QDs 的合成

**参考文献**[14] 合成 3-MPA 修饰的 CdTe QDs。准确称取 40 mg Te 粉与 48 mg NaBH<sub>4</sub>, 加入 2.5 mL

收稿日期: 2013-12-18

修回日期: 2014-02-17

基金项目: 国家自然科学基金(No. 21067010); 宁夏高校科学研究基金(2012)

\* 通讯作者: 倪刚, 男, 博士, 教授, 主要从事复合材料的制备与分析应用。

水溶解,通  $N_2$  30 min 以除去体系中的氧气,磁力搅拌下反应至反应液澄清透明,即生成 NaHTe 前驱体。在 250 mL 三口烧瓶中加入  $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ ,用 100 mL 水溶解,再加入 125  $\mu L$  3-MPA 溶液,调 pH 至 10 后通  $N_2$  30 min,在剧烈搅拌下加入上述新制备的 NaHTe 溶液,使  $nTe^{2-} : nCd^{2+} : n3-MPA$  为 1 : 2 : 5,  $N_2$  保护下温度 98  $^{\circ}C$  油浴加热回流反应 2 h,生成橙黄色水溶性 3-MPA 修饰的 CdTe QDs(浓度为  $3.1 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$ ),备用。

### 1.3 测定方法

将制备好的 3-MPA 修饰的 CdTe QDs 溶液稀释 5 倍后,移取该溶液 1 mL,向其中加入不同浓度的盐酸四环素标准溶液,用 0.10  $mol \cdot L^{-1}$  PBS (pH = 7.50) 定容到刻度,摇匀。室温下放置 5 min 后,在激发波长  $\lambda_{ex} = 320 nm$  条件下扫描荧光光谱,测定其在 565 nm 下的荧光强度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CdTe QDs 光谱性能研究

QDs 荧光性能的好坏对于以 QDs 为荧光探针的分析方法的可靠性、稳定性和灵敏度都有很大的影响。图 1 为 3-MPA 修饰的 CdTe QDs 的可见-紫外吸收和荧光光谱图。由图可知,在激发波长 320 nm 时扫描发射光谱,在 565 nm 处的荧光发射光谱峰峰形好, CdTe QDs 的荧光强度高。因此,本实验选用 565 nm 为测量波长。

图 2 为加入不同量的盐酸四环素标准溶液后 CdTe QDs 的荧光光谱图。如图所示,在一定浓度范围内,盐酸四环素可以明显猝灭 CdTe QDs 的荧光,而量子点的荧光强度随盐酸四环素浓度增加而逐渐下降。因此可以以 3-MPA 修饰的 CdTe QDs 为荧光探针测定盐酸四环素。

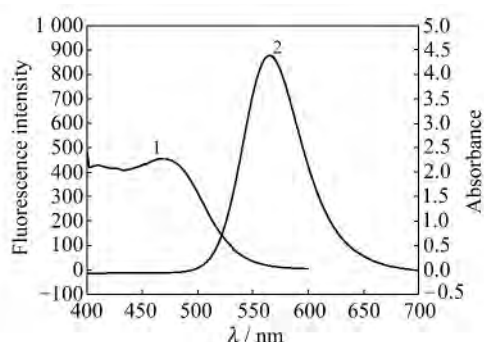


图 1 CdTe QDs 的紫外-可见(1)和荧光(2)光谱图  
Fig.1 UV-Vis absorption(1) and fluorescence spectra(2) of CdTe QDs

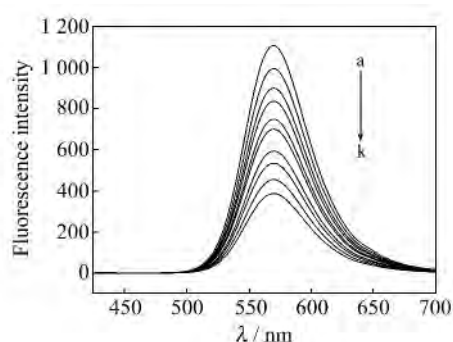


图 2 盐酸四环素浓度对 CdTe QDs 荧光强度的影响  
Fig.2 Effect of tetracycline hydrochloride concentration on fluorescence intensity of CdTe QDs  
The concentration of tetracycline hydrochloride from a to j: 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180  $\mu g \cdot mL^{-1}$ .

### 2.2 检测条件的优化

**2.2.1 pH 值的选择** 考察了不同 pH 值的 PBS 对检测体系荧光强度变化率  $(F_0 - F)/F_0$  的影响。如图 3 所示,体系的  $(F_0 - F)/F_0$  随 pH 的增加而增加。当 pH 值为 7.50 时,  $(F_0 - F)/F_0$  最大,随后开始降低。因此选择体系的 pH 为 7.50。

**2.2.2 缓冲液体系的选择** 固定体系的 pH 值为 7.50,考察了 Tris-HCl 缓冲液、PBS 和硼酸盐缓冲液三种不同的缓冲液对检测体系荧光强度变化率的影响。实验结果表明,在 PBS 中  $(F_0 - F)/F_0$  值较大,因此选择 PBS 为缓冲液。

**2.2.3 检测温度和检测时间的选择** 考察了检测温度和检测时间的变化对体系荧光强度变化率的影响。在 0.10  $mol \cdot L^{-1}$  的 PBS (pH = 7.50) 中,体系的  $(F_0 - F)/F_0$  在温度 10 ~ 40  $^{\circ}C$  范围内的变化不大,

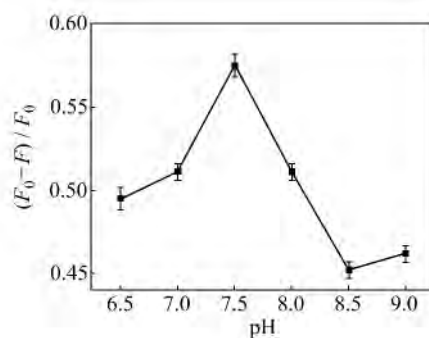


图 3 pH 值对  $(F_0 - F)/F_0$  的影响  
Fig.3 Effects of pH on  $(F_0 - F)/F_0$

为使操作方便,本实验选择室温为检测温度;同样考察四环素与 CdTe QDs 混合后不同检测时间对其荧光猝灭的影响。发现体系的  $(F_0 - F)/F_0$  值随盐酸四环素与 CdTe QDs 混合时间的延长变化不大,在 50 min 内基本稳定,本研究选择 5 min 为实验的检测时间。

### 2.3 线性范围与检出限

在优化的实验条件下,配制不同浓度的盐酸四环素标准工作液,在 320 nm 波长激发下测定其 565 nm 处的荧光强度。以荧光强度为纵坐标,盐酸四环素浓度为横坐标,绘制标准工作曲线,得到线性回归方程为:  $\Delta F = 3.897c + 30.16$ ,  $r = 0.9978$ ,检测限( $S/N = 3$ )为  $1.3 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。结果表明盐酸四环素浓度在  $20 \sim 180 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  范围内线性关系良好。

### 2.4 干扰性实验

盐酸四环素胶囊中添加有适量的淀粉、糊精、葡萄糖等,按相同实验方法考察了它们对测定的影响。实验结果表明,100 倍淀粉、糊精、葡萄糖在测定波长处均无吸收,对 CdTe QDs 荧光均不产生猝灭现象,不干扰盐酸四环素含量的测定。

### 2.5 样品测定

取金晶康盐酸四环素胶囊 10 粒,研成粉末混匀后精确称取适量,用  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  稀盐酸溶解,定容至 100 mL,得到盐酸四环素胶囊待测样品溶液并进行测定。加入已知量的对照品盐酸四环素,进行回收率测定,平行测定 6 次,测定结果如表 1 所示。由表可知,所测样品的相对标准偏差(RSD)在  $1.2\% \sim 2.7\%$  之间,加标回收率在  $96.5\% \sim 101.1\%$  之间,说明方法符合分析测定要求,可用于盐酸四环素含量的定量检测。

表 1 样品测定结果( $n = 6$ )

Table 1 Determination results of samples( $n = 6$ )

| Sample | Labeled<br>( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) | Found<br>( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) | RSD<br>(%) | Added<br>( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) | Found<br>( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) | Recovery<br>(%) |
|--------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------|
| 1      |                                                   | 138.4                                           | 1.2        | 112.0                                           | 113.2                                           | 101.1           |
| 2      | 140.0                                             | 137.6                                           | 2.7        | 140                                             | 135.1                                           | 96.50           |
| 3      |                                                   | 141.2                                           | 1.3        | 168                                             | 164.6                                           | 97.98           |

## 3 结论

本文以 3-巯基丙酸(3-MPA)为修饰剂,在水相中制备出了 CdTe QDs,基于盐酸四环素对 CdTe QDs 的荧光猝灭作用,建立了一种测定盐酸四环素含量的新分析方法。在优化的检测条件下,盐酸四环素浓度在  $20 \sim 180 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  范围内线性良好。方法检测结果准确可靠、灵敏度高。可为四环素类药物的质量控制提供了一种新的检测方法。

## 参考文献:

- [1] China Pharmacopoeia Committee(国家药典委员会), China Pharmacopoeia(中华人民共和国药典)[M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社),2005:395.
- [2] MA Qiao(马 乔), YU Qiong-wei(余琼卫), RONG Liang-bin(容亮斌), LUO Yan-bo(罗彦波), FENG Yu-qi(冯钰琦). Journal of Analytical Science(分析科学学报)[J], 2011, 27(5):545.
- [3] LI Li-dong(李利东), FU Xiao-li(苒晓黎), YUAN Jian-xing(袁建兴), PAN Rong-sheng(潘荣生), LI Ping(李 平). Journal of Dairy Science and Technology(乳业科学与技术)[J], 2004, 107(2):52.
- [4] AODENG Gao-wa(敖登高娃), LIU Hui-min(刘惠民), DAI Gang(代 钢). Journal of Analytical Science(分析科学学报)[J], 2005, 21(4):461.
- [5] LU Zhen-feng(岳振峰), ZHENG Wei-ping(郑卫平), XIE Li-qi(谢丽琪), JI Cai-ni(吉彩霓), CHEN Pei-jin(陈佩金). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析实验室)[J], 2006, 25(10):24.
- [6] HUANG Jing (黄 静), ZHANG Yi(张 毅), DU Zeng-hui(杜增辉). Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis(药物分析杂志)[J], 2009, 29(1):110.

- [7] Link N, Weber W, Fussenegger M. J Biotechnol[J], 2007, **128**(3): 668.
- [8] GONG Min(龚 敏), LI Jing-mi(李金密), DENG Shao-li(邓少丽). International Journal of Laboratory Medicine(国际检验医学杂志)[J], 2011, **32**(14): 1596.
- [9] Chen Y F, Rosenzweig Z. Anal Chem[J], 2002, **74**(19): 5132.
- [10] Bruchez M, Moronne M, Gin P. Science[J], 1998, **281**(5385): 2013.
- [11] Chan W C, Nie S. Science[J], 1998, **281**(5385): 2016.
- [12] WEI Hong(魏 宏), WANG Yun-yun(王云云), SONG Er-qun(宋尔群). Acta Chimica Sinica(化学学报)[J], 2011, **69**(17): 2039.
- [13] ZHANG Ping(张 萍), JING Jian-ping(金建平). Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis(药物分析杂志)[J], 2011, **31**(6): 1175.
- [14] Ge S G, Lu J J, Ge L. Spectrochim Acta A[J], 2011, **79**(5): 1704.

## Determination of Tetracycline Hydrochloride Using CdTe Quantum Dots as Fluorescence Probe

WANG Jia-nan<sup>1</sup>, ZHAO Ya-qiong<sup>2</sup>, NA Peng-jun<sup>1</sup>, LI Ling-Ling<sup>1</sup>, NI Gang<sup>\*1</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021;

2. Ningxia Building Materials Research Institute, Yinchuan 750021)

**Abstract:** A method for the determination of tetracycline hydrochloride was developed by using quantum dots(QDs) as the fluorescence probe. The fluorescence quenching of tetracycline hydrochloride to CdTe QDs has been systematically investigated by using 3-MPA modified CdTe QDs as a fluorescence probe. The detection conditions such as the buffer fluid system, pH of buffer and reaction time were optimized. The fluorescence was quenched stably under PBS( pH 7.5, 0.10 mol · L<sup>-1</sup>), and the response time was 5 min. The results show that tetracycline hydrochloride has a good linearity in the range of 20–180 μg · mL<sup>-1</sup> ( $r = 0.9978$ ), the relative standard deviation is between 1.2% and 2.7% and the recovery is in the range of 96.5%–101.1%. This method is rapid and sensitive and can be used in the determination of tetracycline hydrochloride from Tetracycline Hydrochloride Capsules with good repeatability.

**Keywords:** CdTe; Quantum dots; Tetracycline hydrochloride; Fluorescence probe; Fluorescence quenching