

文章编号: 1000-7032(2026)03-0537-10

邻苯二胺绿色荧光碳量子点对盐酸多西环素的 传感识别与光催化降解

孟深化¹, 苗栋钦², 王镜然³, 施伟光^{1*}, 董彪^{2*}

(1. 东北石油大学化学化工学院 多资源协同陆相页岩油绿色开采全国重点实验室, 黑龙江 大庆 163318;

2. 吉林大学电子科学与工程学院 集成光电子全国重点实验室, 吉林 长春 130012;

3. 福建医科大学 基础医学院, 福建 福州 350100)

摘要: 以邻苯二胺和丙二酸为碳源, 通过乙醇溶剂热法成功合成了绿色荧光碳量子点 (Green fluorescent carbon dots, G-CDs)。采用透射电子显微镜、X 射线光电子能谱和顺磁共振波谱等表征方法对碳量子点结构、盐酸多西环素 (DOX) 识别机制与光催化降解性能进行了研究。结果表明, G-CDs 具有优异的荧光性能, 荧光量子产率高达 87.12%, 并对多种离子及其他非四环素类污染物表现出良好的抗干扰能力。基于光诱导电子转移机制, G-CDs 在与 DOX 作用后发生荧光猝灭, 从而实现对实际水样中 DOX 的特异性识别。在 0~100 $\mu\text{mol/L}$ 范围内, G-CDs 的荧光强度和 DOX 浓度呈现良好的线性关系, 检出限低至 91.92 nmol/L。G-CDs 光催化降解 DOX 过程中表现出明显的乙醇溶剂效应, 降解率最高可达 76.06%, 经 4 次降解循环后, 降解率仍可保持在 62.38%。这种兼具低检测限与高降解效率的双功能荧光传感材料展现出乙醇溶剂依赖的光催化降解特性, 为抗生素污染治理提供了新思路, 在环境监测与修复领域具有潜在的应用价值。

关键词: 碳量子点; 盐酸多西环素; 特异性识别; 光催化降解; 溶剂效应

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250259

CSTR: 32170.14.CJL.20250259

O-phenylenediamine-derived Green Fluorescent Carbon Quantum Dots for Sensing and Photocatalytic Degradation of Doxycycline Hydrochloride

MENG Shenhua¹, MIAO Dongqin², WANG Jingran³, SHI Weiguang^{1*}, DONG Biao^{2*}(1. State Key Laboratory of Continental Shale Oil, College of Chemistry & Chemical Engineering,
Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China;2. State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering,
Jilin University, Changchun 130012, China;

3. School of Basic Medical Sciences, Fujian Medical University, Fuzhou 350100, China)

* Corresponding Authors, E-mail: sswugg2003@126.com; dongb@jlu.edu.cn

Abstract: Green fluorescent carbon quantum dots (Green fluorescent carbon dots, G-CDs) were successfully synthesized via an ethanol-based solvothermal method using o-phenylenediamine and malonic acid as precursors. The structural properties of the G-CDs, the recognition mechanism toward doxycycline hydrochloride (DOX), and their photocatalytic degradation performance were systematically investigated through transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and electron paramagnetic resonance spectroscopy. The results demonstrate that G-CDs exhibit excellent fluorescence properties, with a high fluorescence quantum yield of up to 87.12%, and demonstrate strong resistance to interference from various ions and other non-tetracycline contaminants. Based on the photo-induced electron transfer mechanism, G-CDs undergo fluorescence quenching upon interaction with DOX, enabling

收稿日期: 2025-11-28; 修订日期: 2025-12-16

基金项目: 黑龙江省省属本科高校优秀青年教师基础研究支持计划重点项目 (YQJH2024036); 吉林省卫生厅项目 (ZYXWST2021061)
Supported by Program for Young Talents of Basic Research in Universities of Heilongjiang Province (YQJH2024036); Project of Jilin Provincial Department of Health (ZYXWST2021061)

specific detection of DOX in real water samples. A strong linear correlation between fluorescence intensity and DOX concentration was observed within the range of 0–100 $\mu\text{mol/L}$, with a low detection limit of 91.92 nmol/L. Furthermore, the photocatalytic degradation of DOX by G-CDs exhibits a significant ethanol solvent effect, achieving a maximum degradation rate of 76.06%. It maintains a degradation rate of 62.38% after four consecutive cycles, demonstrating good recyclability. This study presents a bifunctional fluorescent sensing material that combines a low detection limit with high photocatalytic efficiency, featuring ethanol-dependent degradation behavior. These findings provide new insights into the design of multifunctional materials for antibiotic pollution control and highlight the potential application of such systems in environmental monitoring and remediation.

Keywords: carbon quantum dots; doxycycline hydrochloride; specific recognition; photocatalytic degradation; solvent effect

1 引 言

抗生素污染是当今世界面临的最严峻的环境问题之一。其中,四环素类抗生素作为全球使用量最广泛的抗生素种类之一,其残留物通过各种途径进入水环境,不仅诱导抗生素抗性基因的产生和传播,更对生态系统稳定和人类健康构成严重威胁^[1]。盐酸多西环素(Doxycycline hydrochloride, DOX)作为一种典型的四环素类广谱抗生素,因其良好的抗菌活性和较低的成本,被广泛应用于医疗、畜牧和水产养殖业^[2]。然而,DOX在自然环境中难以降解,且易在水体和水生生物体内积累,近年来已在全球多地的地表水、地下水和饮用水中频繁检出^[3]。因此,开发兼具高灵敏检测和高效降解 DOX 的新材料与新技术,对环境监测和污染治理具有重大意义。

目前,DOX的常规检测方法主要包括高效液相色谱法、液相色谱-质谱联用法和酶联免疫吸附法等。这些方法虽具有较高的灵敏度与准确性,但通常需要复杂的样品前处理、昂贵的仪器设备和专业的操作人员,难以实现快速、实时的现场监测^[4]。在降解方面,基于高级氧化过程的光催化技术被认为是最具前景的途径之一^[5]。传统的半导体光催化剂(如 TiO_2 、 ZnO 等)在降解有机污染物方面已有广泛研究,但仍普遍存在光生载流子复合率高、太阳光利用率低、缺乏特异能力以及目标污染物选择性差等问题^[6]。

碳量子点(Carbon quantum dots, CDs)作为一种新兴的零维碳纳米材料,凭借其独特的荧光性质、良好生物相容性、低毒性和易于功能化等优势,在传感^[7]、生物成像^[8]、催化^[9]以及光学器件^[10]等领域展现出广阔的应用前景。近年来,基于 CDs 的荧光传感器已被广泛用于金属离子、阴离子及

有机污染物的检测。同时,CDs作为新型光催化剂或助催化剂,在光解水制氢、 CO_2 还原以及有机污染物降解等方面也取得了重要进展^[11]。然而,如何精确调控碳量子点的电子结构与表面态,并将其荧光传感功能与光催化降解功能有效集成,构建“检测-降解”一体化平台,仍是当前研究面临的重要挑战^[12]。

邻苯二胺因其成本低廉、来源广泛且具有氮掺杂特性与偶联反应倾向而备受青睐^[13]。其分子富含氨基和苯环,在碳点形成过程中可有效引入氮掺杂位点和 sp^2 共轭结构,有助于调控碳量子点的表面态和荧光性能^[14]。此外,衍生碳点表面保留的氨基等官能团也为通过氢键、静电等相互作用实现与 DOX 的特异性识别提供了结构基础。

本文以邻苯二胺为碳源,通过乙醇溶剂热法成功制备了绿色荧光碳点(G-CDs)。该材料展现出高达 87.12% 的荧光量子产率,并具有优异的检测灵敏度,对水中 DOX 的检出限低至 91.92 nmol/L。同时,G-CDs表现出独特的乙醇溶剂依赖性光催化活性:在光照 3 h 后,对 DOX 的降解率可达 76.06%。电子顺磁共振结果表明,降解过程中的主要活性物种为单线态氧($^1\text{O}_2$),而非传统的羟基自由基或超氧自由基路径。这一“溶剂效应”的发现突破了传统水相光催化体系的局限,通过调控溶剂环境可有效优化碳点表面态、增强其与 DOX 的界面作用,从而显著提升降解效率,为构建适用于真实复杂环境的高效“检测-降解”集成系统提供了重要依据。

2 实 验

2.1 实验仪器和试剂

实验仪器:透射电子显微镜(TEM),Tecnai G2 F20 S-TWIN,美国 FEI 公司;傅里叶变换红外

光谱仪(FT-IR), TENSOR27, 德国布鲁克公司; 荧光分光光度计, LS55, 美国 Perkin-Elmer 公司; 紫外可见吸收光谱仪(UV-Vis), UV-2700i, 日本岛津公司; X射线光电子能谱仪(XPS), ESCALAB 250, 赛默飞世尔科技公司; 电子顺磁共振波谱(EPR), 200-Plus, 国仪量子技术(合肥)股份有限公司; 纳米粒度及 Zeta 电位分析仪, BeNano 90 Zeta, 丹东百特仪器有限公司; 光化学反应仪, ZQ-GHX-V, 上海争巧科学仪器有限公司; 液质联用仪, Agilent 1260-6120B, 美国安捷伦科技有限公司。

实验试剂: 丙二酸(MA, AR)、邻苯二胺(OPD, AR)、乙醇($\geq 99.5\%$)均购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。抗生素: 盐酸多西环素、诺氟沙星、奥司他韦、青霉素、盐酸多西环素、链霉素、盐酸普鲁卡因、谷胱甘肽、红霉素、阿奇霉素和异烟肼为市售药物, 由福建医科大学提供。

2.2 G-CDs 荧光探针制备

将 0.105 g 丙二酸与 0.324 g 邻苯二胺溶于 40 mL 乙醇中, 混合均匀后转移至高压反应釜, 于 160 °C 下反应 8 h。反应液经离心(10 000 r/min, 10 min)及 0.45 μm 滤膜过滤后, 收集上清液, 进一步通过截留分子量为 1 000 u 的透析袋纯化 24 h, 得到碳量子点溶液。最后, 经冷冻干燥获得黑色固体粉末, 并于 4 °C 下保存备用。

2.3 DOX 检测

检测限测定: 将 1 mL 25 mg/L G-CDs 溶液与等体积不同浓度(0~1 000 $\mu\text{mol/L}$)的 DOX 溶液混合, 定容至 5 mL, 于 420 nm 激发波长下测定荧光发射强度。

抗干扰实验: 将 1 mL 25 mg/L G-CDs 溶液与等体积 100 $\mu\text{mol/L}$ DOX 溶液及等浓度干扰物(包括诺氟沙星、奥司他韦、青霉素、链霉素、盐酸普鲁卡因、谷胱甘肽、红霉素、阿奇霉素和异烟肼)溶液混合, 定容至 5 mL, 静置 2 min, 于 420 nm 激发波长下检测荧光强度。对照组为 G-CDs 与单一干扰物混合体系。

实际水样检测: 将 1 mL 25 mg/L G-CDs 溶液与等体积不同浓度 DOX 溶液混合, 然后自来水定容至 5 mL, 配制成 DOX 添加量分别为 20, 40, 60 $\mu\text{mol/L}$ 的混合溶液, 于 420 nm 激发波长下检测荧光强度。去离子水体系作对照。

2.4 光催化降解 DOX

在暗室条件下, 采用光化学反应仪来研究

DOX 的紫外光催化降解行为。将 10 mL G-CDs 溶液(1 000 mg/L)与 90 mL DOX 溶液(1 000 mg/L)混合, 于 25 °C 恒温水浴中搅拌 20 min, 达到吸附-解吸平衡。随后, 将溶液置于光化学反应仪, 在 200 W、365 nm 紫外光照射下反应 2 h。每隔 20 min 取 5 mL 溶液, 离心 10 min 后进行 UV-Vis 光谱表征, 与反应前溶液的光谱进行对比。降解率 D 基于 DOX 在 350 nm 处光照前后的吸光度变化计算获得:

$$D = \left[1 - \left(\frac{A_t}{A_0} \right) \right] \times 100\%, \quad (1)$$

其中, A_t 是在光照过程中 DOX 溶液的吸光度, A_0 是 DOX 溶液的初始吸光度。

3 结果与讨论

3.1 G-CDs 结构表征

TEM 图片显示 G-CDs 为纳米颗粒, 粒径分布于 3~7 nm, 平均粒径为 4.49 nm。G-CDs 内部存在晶格衍射条纹, 间距约为 0.27 nm, 对应石墨的(100)平面^[15], 表明 G-CDs 具有一定的结晶度(图 1, 补充文件图 S1)。

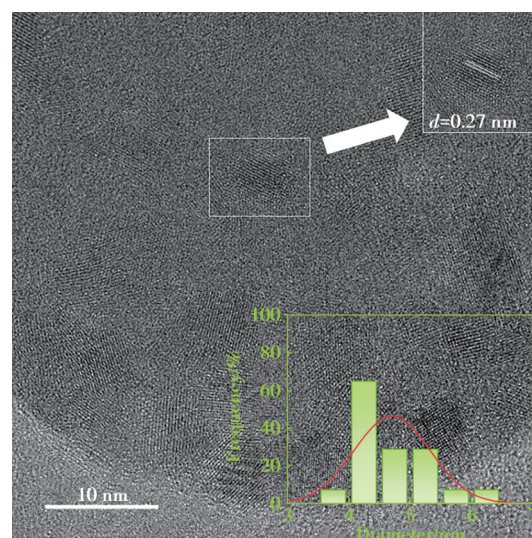


图1 G-CDs透射电子显微镜图片

Fig.1 TEM image of G-CDs

FT-IR 谱图显示, 在 3 120~3 560 cm^{-1} 范围内的吸收峰归属于—OH 和—NH₂ 的伸缩振动, 表明 G-CDs 具有良好的水溶性(图 2)。1 630 cm^{-1} 处特征峰对应 C=O/C=N 的伸缩振动, 1 587 cm^{-1} 、1 498 cm^{-1} 的特征峰为芳环的骨架振动, 共同表明 G-CDs 具有 sp² 共轭碳结构。1 270 cm^{-1} 的信号来自 C—N 伸缩振动, 进一步证明酰胺官能团的存

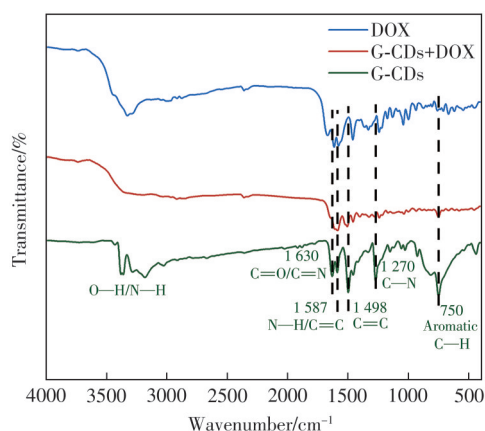


图2 DOX、G-CDs和G-CDs+DOX的红外光谱
Fig.2 FT-IR spectra of DOX, G-CDs and G-CDs+DOX

在^[16], 740 cm^{-1} 信号源于Ar—H弯曲振动^[17]。G-CDs与DOX混合后, $1\ 630\text{ cm}^{-1}$ (C=O/C=N伸缩振动)和 $1\ 587\text{ cm}^{-1}$ (芳环的骨架振动)的特征峰发生明显位移, 两峰间距缩小且强度降低。该现象表明, DOX分子中的酚羟基、酮基等官能团与G-CDs表面的亚胺基、氨基之间通过氢键作用和静电

作用形成了基态复合物^[18], 抑制了相关官能团的振动。

如图3所示, G-CDs的O 1s谱可拟合为C=O(531.88 eV)和C—O(533.28 eV)两个峰, 加入DOX后O 1s谱可解卷积为C=O(532.28 eV)和C—O(533.58 eV), 且C=O含量从54.73%增至55.89%, 总氧含量也从11.95%上升到13.83%; N 1s谱显示, G-CDs中存在吡啶N(398.68 eV)和氨基N(399.88 eV), 说明氮已成功掺杂且表面富含氨基^[13], 与DOX混合后, N 1s谱可解卷积为吡啶N(399.38 eV)、氨基N(400.58 eV)和质子化氨基N(402.28 eV)^[19]。不仅原有的双峰结合能整体都升高了0.7 eV, 还出现了质子化氨基氮新峰, 证明带正电的DOX通过静电作用吸附于碳量子点表面, 与碳量子点形成了氢键, 导致氮原子周围电子云密度降低, 从而引起结合能整体蓝移。而402.28 eV处的峰可能来自于DOX表面质子化的氨基, 其与碳点之间同样存在静电吸引作用。

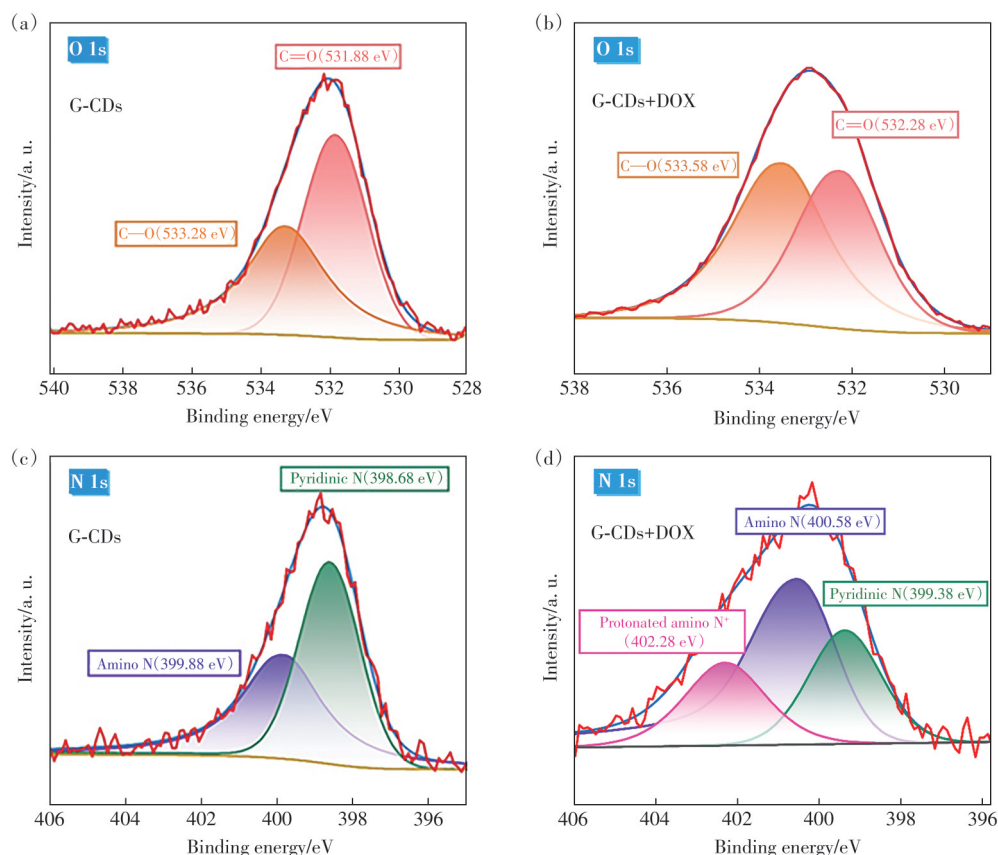


图3 (a)G-CDs的O 1s高分辨XPS谱图;(b)混合体系的O 1s高分辨XPS谱图;(c)G-CDs的N 1s高分辨XPS谱图;(d)混合体系的N 1s高分辨XPS谱图

Fig.3 (a)High-resolution O 1s XPS spectrum of G-CDs. (b)High-resolution O 1s XPS spectrum of the mixed system. (c)High-resolution N 1s XPS spectrum of G-CDs. (d)High-resolution N 1s XPS spectrum of the mixed system

3.2 G-CDs的荧光性质

采用紫外可见吸收光谱、荧光激发-发射光谱、溶剂依赖荧光光谱和CIE色坐标对G-CDs的光学性质进行了系统表征。UV-Vis光谱显示(图4(a)),G-CDs在290 nm和430 nm处存在两个特征吸收峰,分布归属于芳香 sp^2 碳域的 $\pi-\pi^*$ 跃迁与表面的C=O键/C-N键的 $n-\pi^*$ 跃迁^[20]。激发-发射二维荧光光谱表明G-CDs具有双激发特性,最佳激发波长分别为420 nm和440 nm,其最佳发射峰均位于537 nm(图4(b))。G-CDs溶液在日光下呈淡黄色,在紫外光照射下发出明亮的绿色荧光,这与

CIE色坐标结果一致(图4(c))。以罗丹明6G作为参比物,计算G-CDs在420 nm激发下的荧光量子产率为87.12%。值得注意的是,G-CDs表现出显著的溶剂致变色效应:乙醇中荧光发射峰位于537 nm,强度约650 keps;而在水中发射峰红移至557 nm,强度降至250 keps(图4(d))。这归因于水分子与G-CDs表面官能团之间更强的氢键作用,形成的氢键网络增强了 $\pi-\pi$ 共轭效应与共振能量转移,降低了发射能级,导致光谱红移。同时,极性增大会导致G-CDs聚集,进一步引起荧光猝灭^[21-22]。

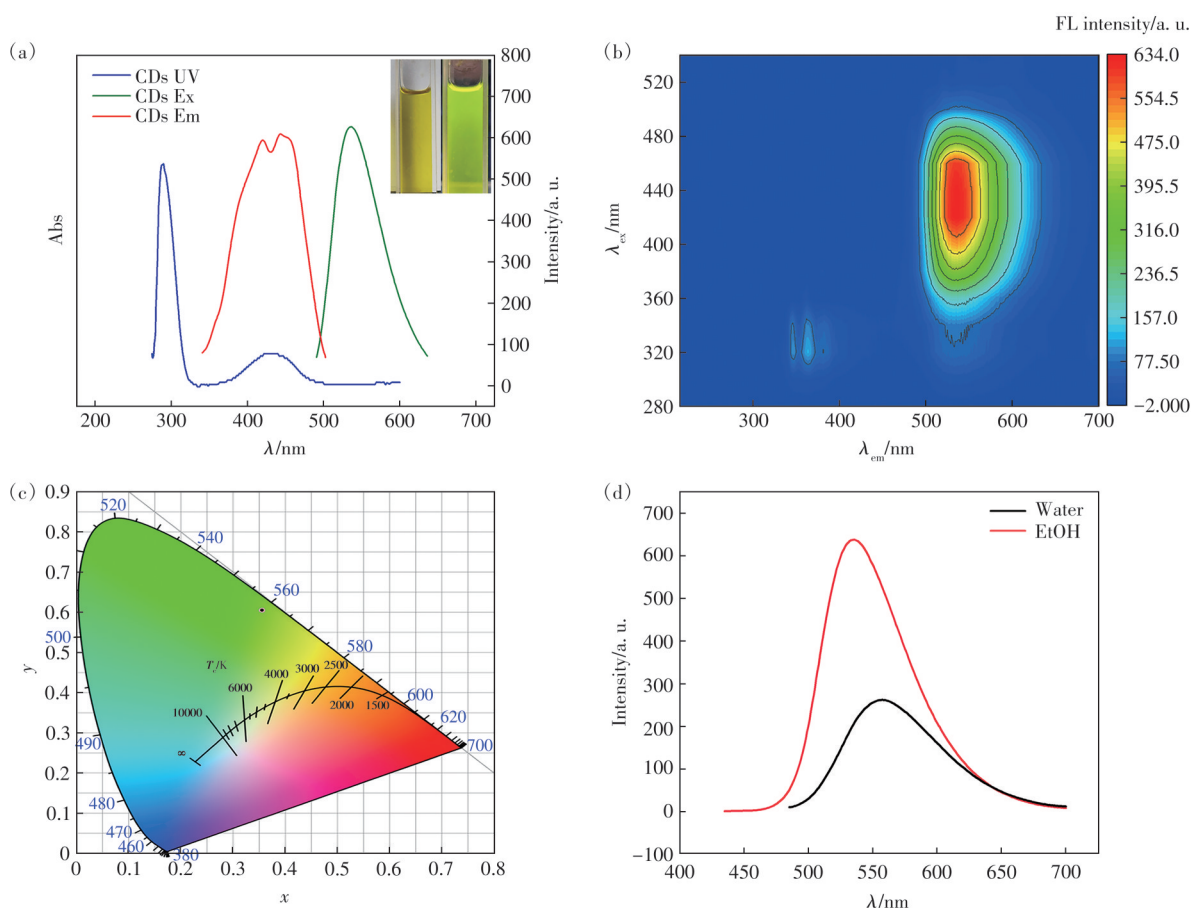


图4 G-CDs的(a)紫外光谱、荧光激发和发射光谱,(b)二维荧光光谱,(c)CIE色谱,(d)不同溶剂中的荧光光谱

Fig.4 (a)UV absorption spectrum, fluorescence excitation and emission spectra. (b)Two-dimensional fluorescence spectrum of G-CDs. (c)CIE chromaticity diagram. (d)Fluorescence spectrum of G-CDs in different solvents

3.3 G-CDs对DOX的传感识别

如图5、图6所示,随着DOX浓度升高,G-CDs的荧光强度逐渐降低。经计算发现,在0~100 $\mu\text{mol/L}$ 范围内,DOX的浓度与G-CDs的荧光强度关系能够精确拟合为线性关系,拟合得到方程 $y=0.00153x+0.99827$ ($R^2=0.99325$),检测限(LOD) D_L 采用如下公式计算:

$$D_L = \frac{3\sigma}{s}, \quad (2)$$

其中 σ 和 s 分别是标准偏差($n=5$)和校准曲线的斜率,计算得出最低检测限为91.92 nmol/L。

为评估G-CDs的实际应用潜力,本文研究了G-CDs对金属阳离子(Na^+ 、 Al^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 和 Pb^{2+})和抗生素(诺氟沙星、奥司他韦、青霉素、盐酸多西环素、链霉素、盐酸普

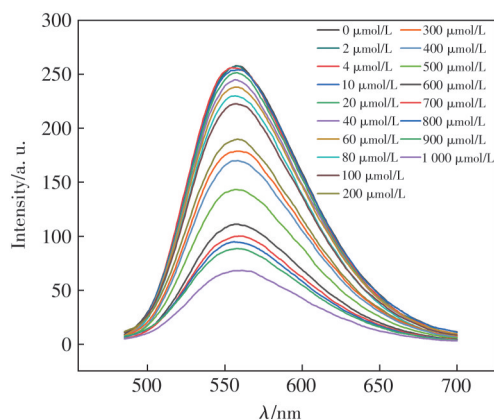
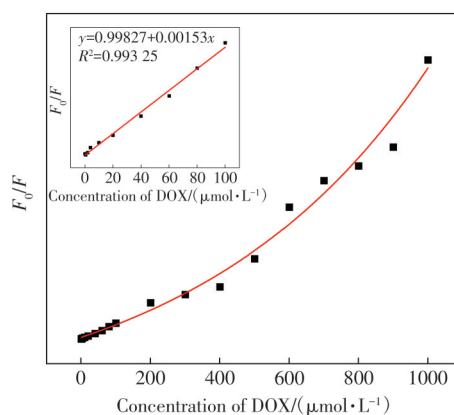


图 5 随 DOX 浓度变化的 G-CDs 荧光光谱

Fig.5 Fluorescence spectra of G-CDs vs DOX concentration

鲁卡因、谷胱甘肽、红霉素、阿奇霉素和异烟肼)的特异性识别和抗干扰性能(图7)。结果表明,不同金属离子(100 μmol/L)存在时,G-CDs的荧光强度均未发生显著变化,证明G-CDs对DOX具有优异的选择性。对比于其他抗生素,仅DOX引起G-CDs的荧光强度显著下降,说明该探针具有良好的抗干扰能力与特异性识别性能。此外,G-CDs对四环素类抗生素(盐酸多西环素(DOX)、四环素

图 6 F_0/F 与 DOX 浓度的线性关系Fig.6 Linear relationships between F_0/F and DOX concentration

(TC)、金霉素(CTC)、土霉素(OTC))均产生不同程度的荧光响应,其中对DOX的响应最为显著(图S4)。这是由于该类抗生素都具有四环素母核结构,因 π - π 堆积和氢键作用而产生响应,但其分子在精细结构和尺寸上的差异影响了其与G-CDs的结合强度,从而导致荧光响应的程度不同。

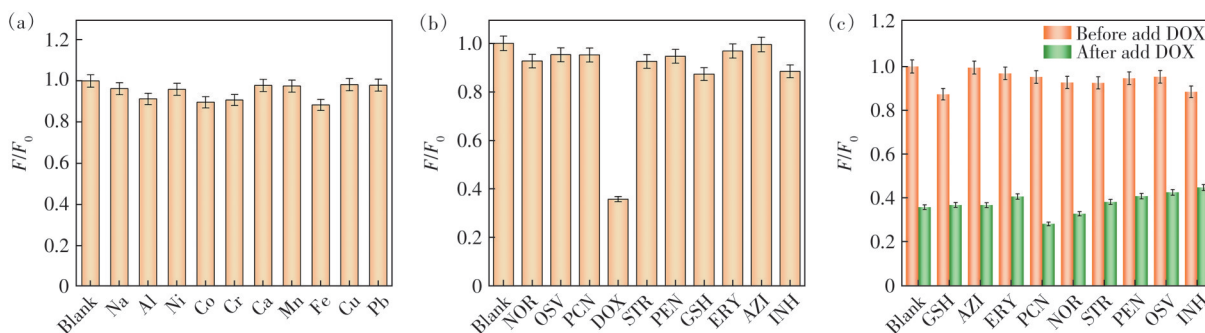


图 7 G-CDs 对(a)不同金属的选择性,(b)不同抗生素的选择性,(c)不同抗生素的抗干扰性

Fig.7 (a)Selectivity of different metals. (b)Selectivity of different antibiotics. (c)Anti-interference test for different antibiotics

3.4 G-CDs 对 DOX 的传感机理

UV-Vis 光谱表明,DOX 与 G-CDs 混合后光谱发生显著变化:DOX 特征峰(375 nm)与 G-CDs 吸收带(435 nm)消失,并于 350 nm 处出现一新吸收峰。该现象表明二者并非简单的物理混合,而是通过分子间相互作用形成了新的基态复合物^[23],导致电子能级改变与光谱蓝移(图 8(a))。

由图 8(b)可知,G-CDs 和 DOX 的 Zeta 电位分别为 -6.55 mV 和 +8.40 mV,等体积混合后体系的 Zeta 电位为 +0.21 mV,这说明 DOX 与 G-CDs 通过静电吸引作用结合,破坏了 G-CDs 和 DOX 各自体系的稳定性,进而导致荧光强度的降低和猝灭^[24]。同时,G-CDs 的荧光寿命为 4.47 ns,而 DOX 引起

的荧光寿命降至 4.29 ns,这一变化幅度排除了动态猝灭机制(图 8(c))。因此,G-CDs 的荧光猝灭主要源于光诱导电子转移过程。G-CDs 富含芳香 sp^2 碳域及羧基、氨基等表面官能团,而 DOX 分子具有四环芳香骨架和多个酚羟基、氨基,二者结构的高度互补性促使其通过 π - π 堆积、氢键及静电作用将 DOX 分子“锚定”于 G-CDs 表面。G-CDs 的电子转移至 DOX 分子,引发静态荧光猝灭,最终实现对 DOX 的高选择性传感与准确定量检测(图 9)。

3.5 实际水样检测

采用标准加入法(DOX 浓度为 20,40,60 μmol/L)对大庆市自来水进行了荧光识别检测。纯水及自来水体系的荧光光谱(图 S2、S3)表明,DOX 添加

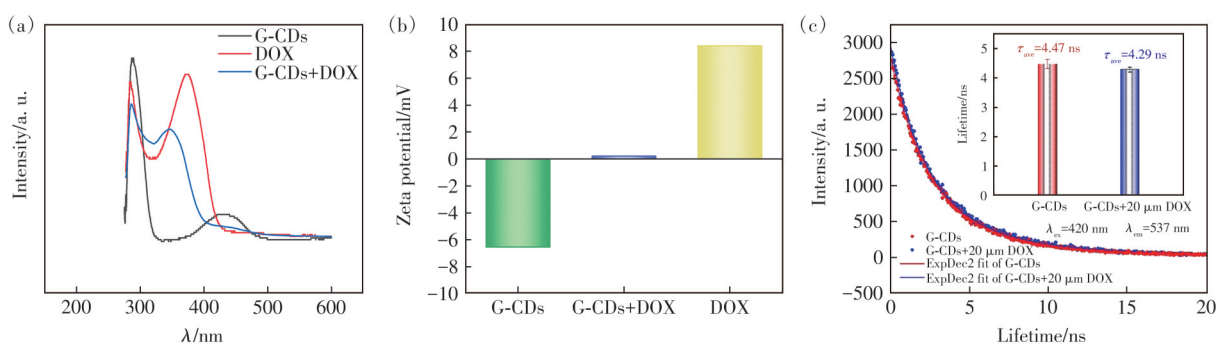


图8 G-CDs、G-CDs+DOX和DOX的(a)UV-Vis光谱、(b)Zeta电位和(c)G-CDs猝灭前后荧光衰减曲线

Fig.8 (a)UV-Vis spectrum, (b)zeta potential of G-CDs、G-CDs+DOX and DOX, and (c)fluorescence decay curves of G-CDs before and after quenching

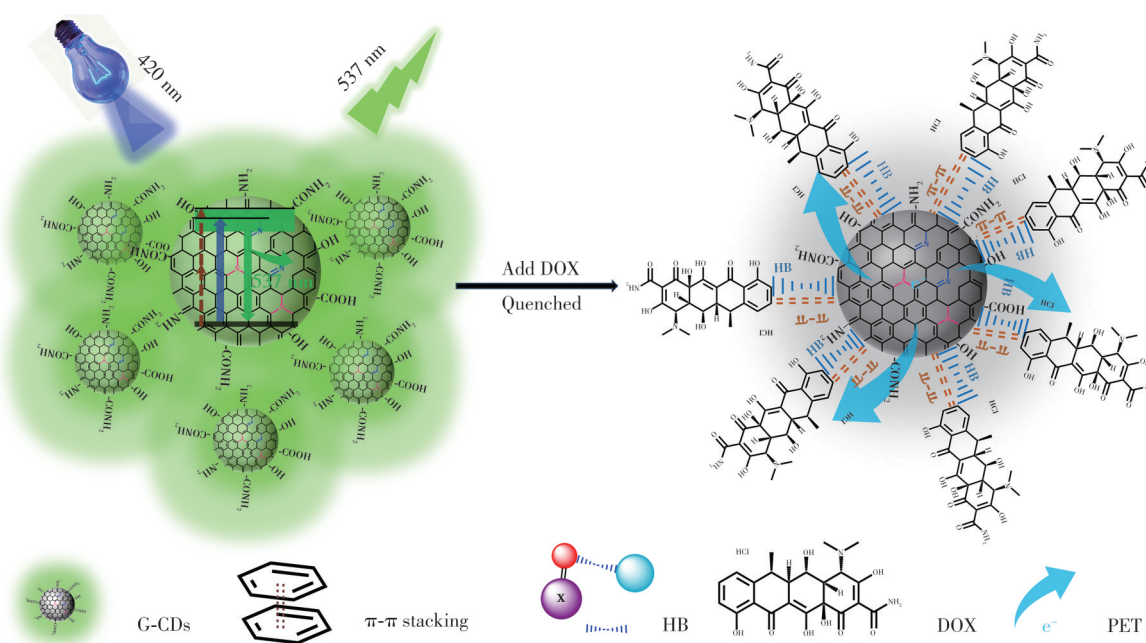


图9 G-CDs对DOX的传感示意图

Fig.9 Schematic diagram of G-CDs sensor for DOX detection

量与G-CDs的荧光信号强度呈良好线性关系,证实了在真实水体中的适用性。同时,DOX的回收率为99.50%~103.06%,相对标准偏差范围1.39%~5.12%(表1)。G-CDs作为新型的纳米传感器,可应用于实际水样中DOX的检测。

表1 真实水样检测

Tab. 1 Real water sample testing

水样	添加量/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	检出量/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/ %	相对标准 偏差/($n=3$)
	0	—	—	—
自来水	20	20.61	103.06	1.39
	40	41.35	103.37	2.21
	60	59.70	99.50	5.12

3.6 G-CDs对DOX的光催化降解

为探究溶剂对降解行为的影响,评估了乙醇(20%~100%)对G-CDs光催化降解DOX的作用。

UV-Vis光谱显示,紫外光照射2 h后,DOX的特征吸收峰强度随乙醇体积的增加而降低,其降解率从20%乙醇溶液中的1.86%递增至纯乙醇中的44.29%,展现出显著的溶剂依赖性(图10(a),图S5)。原因是水相中G-CDs通过氢键桥联或 π - π 堆积发生聚集,引起荧光猝灭,而乙醇可有效抑制碳点间的荧光共振能量转移与聚集行为^[25]。该发现为实际水体应用提供了重要思路:利用“溶剂效应”对G-CDs进行表面改性(如引入大分子基团、带电基团),可在保持水相主体的同时抑制其聚集,从而显著提升在实际水环境中的降解效率。

G-CDs浓度和光催化时间进一步优化结果表明,当G-CDs浓度为2.5 mg/mL、光照时间为3 h时,DOX在乙醇中降解效率高达76.06%(图10(b)、(c),图S6、S7)。UV-Vis光谱监测降解过程的结

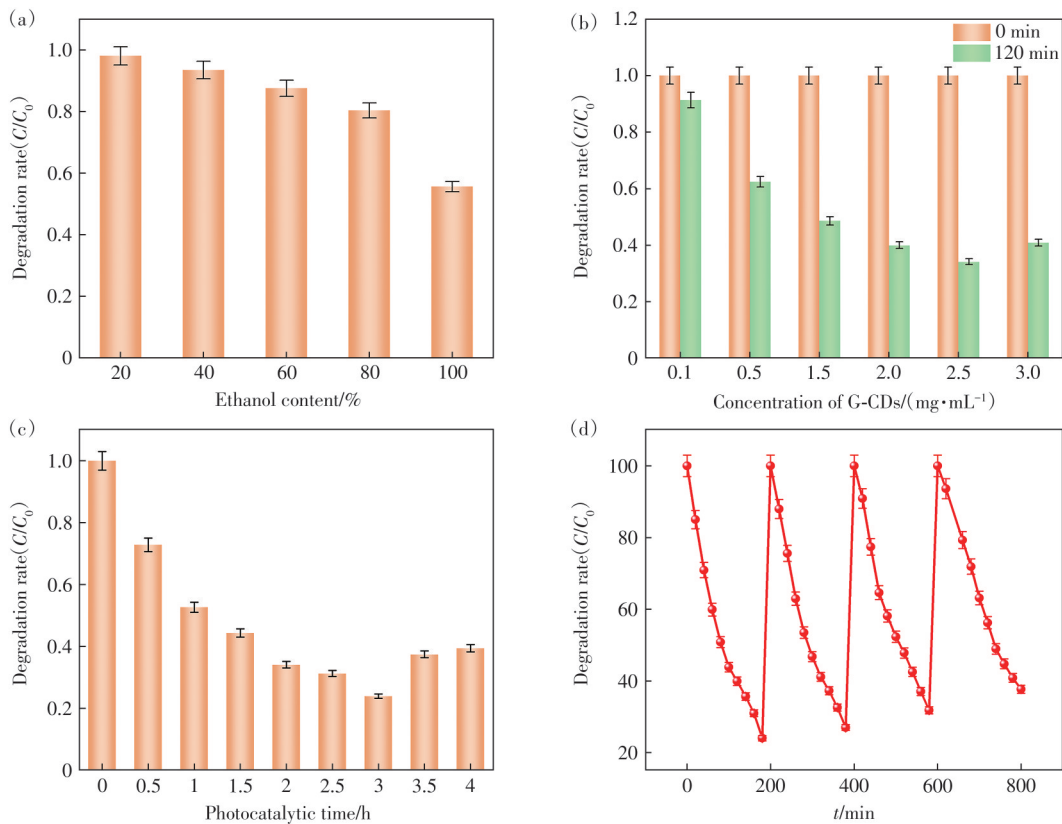


图 10 G-CDs 对 DOX 的光催化降解条件优化。(a)乙醇浓度;(b)G-CDs 浓度;(c)降解时间;(d)降解循环

Fig.10 Optimization of photocatalytic degradation conditions for DOX by G-CDs. (a)Ethanol concentrations. (b)G-CDs concentrations. (c)Degradation time. (d)Degradation cycle

果表明,即使经过 4 次降解循环,G-CDs 对 DOX 的降解率仍可保持在 62.38% (图 10(d)),说明 G-CDs 具有良好的重复使用性,其降解性能在碳点类光催化剂中处于较高水平(表 S1)。

为明确 G-CDs 光催化体系的反应机理,采用电子顺磁共振波谱对光催化过程中产生的活性物种进行了直接捕获与鉴定。首先,固态 G-CDs 在 $g \approx$

2.003 处信号可归属为表面氧空位缺陷,该缺陷有助于捕获光生电子并促进电荷转移^[26]。以 TEMP 为捕获剂检测到典型的 1:1:1 三重峰单线态氧($^1\text{O}_2$)信号。对比实验表明, $^1\text{O}_2$ 在黑暗条件下无明显消耗,而光照下则被持续反应,证明 $^1\text{O}_2$ 是降解过程的主要活性物种。相反,以 DMPO 为捕获剂并未检测到羟基或超氧自由基的特征信号(图 11)。

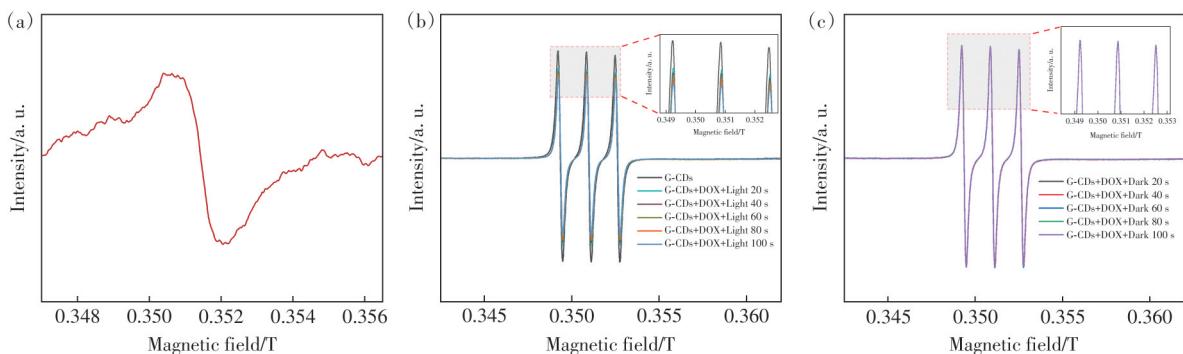


图 11 (a)G-CDs 的 EPR 测试;(b)光照条件下 G-CDs 混合 DOX 后的单线态氧测试;(c)暗室条件下 G-CDs 混合 DOX 后的单线态氧测试

Fig.11 (a)EPR test of G-CDs. (b)Singlet oxygen test under light conditions. (c)Singlet oxygen test under dark conditions

最后,G-CDs 催化降解 DOX 产物的质谱检测结果表明(图 S8),DOX 分子离子峰(m/z 445)消

失,产物碎片峰分布于 m/z 101~437 之间,表明其结构发生显著破坏,推测其经历了去脱烷基化、去

羟基化及开环断键等系列反应,生成了分子量显著降低的多种产物。另外,产物中存在小分子离子碎片($453 < m/z < 495$),与Deng报道的现象一致^[27],这间接说明降解过程中可能出现G-CDs与DOX基态复合物,与红外光谱中特征振动受到抑制,以及紫外光谱中出现新吸收带的结果相互印证,也解释了DOX降解率达不到100%的原因。综上所述,G-CDs对DOX表现出高效的光催化降解能力,为其环境应用提供了重要的机理依据。

4 结 论

本文成功制备了具有高荧光量子产率(87.12%)的绿色荧光碳量子点(G-CDs)。该G-CDs具有对盐酸多西环素(DOX)的高选择性识别与光催化降解双功能,检测限低至91.92 nmol/L,并对多种共存金属离子及抗生素具有良好的抗干扰能力。其识别机理源于G-CDs与DOX分子间的多重协同作用:G-CDs的 sp^2 碳核与DOX的蒽醌结构发生 π - π 堆积;G-CDs表面丰富的羧基、氨基与DOX的羟基、氨基等形成氢键;G-CDs表面负

电性与质子化DOX所带正电性产生强静电吸引。三种作用共同驱动DOX与G-CDs紧密结合,形成基态复合物,发生静态荧光猝灭,从而实现精准传感检测。G-CDs在紫外光照下对DOX展现出显著的光催化活性,3 h时降解率可达76.06%。G-CDs固有的氧空位缺陷作为高效的电子捕获中心,有效促进了光生电子转移,且明确单线态氧为降解过程中的主导活性物种。另外,乙醇溶剂不仅为合成高荧光G-CDs提供了最优反应介质,其适中的极性还有效保障了G-CDs的单分散性,抑制聚集导致的荧光猝灭,为后续高效的“识别-催化”过程奠定了基础。

综上所述,本研究开发了一种兼具高荧光特性、精准识别与高效催化能力的G-CDs,为构建针对抗生素污染物的“监测-治理”一体化平台提供了新材料设计思路与技术支撑,并在环境修复领域具有潜在的应用前景。

本文补充文件和专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250259>

参 考 文 献:

- [1] LARSSON D G J, FLACH C F. Antibiotic resistance in the environment [J]. *Nat. Rev. Microbiol.*, 2022, 20(5): 257-269.
- [2] WU H F, CHEN Y B, XU M Q, *et al.* Dual-response fluorescent probe based on nitrogen-doped carbon dots and europium ions hybrid for ratiometric and on-site visual determination of oxytetracycline and tetracycline [J]. *Sci. Total Environ.*, 2023, 860: 160533.
- [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] WANG W, LI S Q, YIN P Y, *et al.* Response surface methodology optimization for the synthesis of N, S-codoped carbon dots and its application for tetracyclines detection [J]. *Chemosphere*, 2022, 303: 135145.
- [5] MIKLOS D B, REMY C, JEKEL M, *et al.* Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment — A critical review [J]. *Water Res.*, 2018, 139: 118-131.
- [6] RENGIFO-HERRERA J A, PULGARIN C. Why five decades of massive research on heterogeneous photocatalysis, especially on TiO_2 , has not yet driven to water disinfection and detoxification applications? Critical review of drawbacks and challenges [J]. *Chem. Eng. J.*, 2023, 477: 146875.
- [7] 张思凡, 梁亚川, 刘凯凯, 等. 水相室温磷光碳点进展 [J]. *发光学报*, 2025, 46(2): 260-272.
ZHANG S F, LIANG Y C, LIU K K, *et al.* Progress in water-soluble room-temperature phosphorescent carbon dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2025, 46(2): 260-272. (in Chinese)
- [8] STURABOTTI E, SIERRA-SERRANO B, APRESTO S M, *et al.* Carbon dots as multi-modal contrast agents: opportunities and open challenges for *in vivo* bioimaging [J]. *Adv. Drug Delivery Rev.*, 2025, 224: 115659.
- [9] ALMEIDA GONZALEZ H D, GUERRERO PORRAS G R, VEZIN H, *et al.* On the enhanced photocatalytic activity of N-doped carbon dots [J]. *Catal. Sci. Technol.*, 2025, 15(16): 4713-4726.
- [10] 陈劲良, 曲丹, 赵雯辛, 等. 长波长发射碳点合成、调控及应用研究进展 [J]. *发光学报*, 2024, 45(4): 534-556.
CHEN J L, QU D, ZHAO W X, *et al.* Research progress on synthesis, regulation and applications of long-wavelength emission carbon dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(4): 534-556. (in Chinese)

- [11] HAN M, ZHU S J, LU S Y, *et al.* Recent progress on the photocatalysis of carbon dots: classification, mechanism and applications [J]. *Nano Today*, 2018, 19: 201-218.
- [12] YANG T Q, ZHOU H M, ZHAO Y, *et al.* Synergistic effect mechanism of the core state, surface state, and solvent relaxation of N-doped red carbon dots [J]. *AIP Adv.*, 2024, 14(12): 125220.
- [13] HE P Y, BAI J L, YANG G H, *et al.* Regulation of the unconventional luminescence behaviors of phenylenediamine-based carbon dots with high PLQY values [J]. *Chem. Eng. J.*, 2025, 506: 160342.
- [14] DU Y X, SUN H L, HAN L Y, *et al.* Review on Phenylenediamine derived carbon dots and their applications [J]. *Results Chem.*, 2025, 18: 102846.
- [15] WANG B Y, WEI Z H, SUI L Z, *et al.* Electron-phonon coupling-assisted universal red luminescence of o-phenylenediamine-based carbon dots [J]. *Light: Sci. Appl.*, 2022, 11(1): 172.
- [16] SHEN Z, ZHANG C, YU X L, *et al.* Microwave-assisted synthesis of cyclen functional carbon dots to construct a ratiometric fluorescent probe for tetracycline detection [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(36): 9636-9641.
- [17] DONG X P, LI W Q, CHEN X, *et al.* Ethylenediamine assisted synthesis of o-phenylenediamine-based red emissive carbon quantum dots: a strategy to improve the fluorescence quantum yield [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2025, 13(3): 2402173.
- [18] ARCUDI F, ĐORĐEVIĆ L. Supramolecular chemistry of carbon-based dots offers widespread opportunities [J]. *Small*, 2023, 19(31): 2300906.
- [19] SONG L, LIU F Q, ZHU C Q, *et al.* Facile one-step fabrication of carboxymethyl cellulose based hydrogel for highly efficient removal of Cr(VI) under mild acidic condition [J]. *Chem. Eng. J.*, 2019, 369: 641-651.
- [20] WANG H B, ZHANG M L, MA Y R, *et al.* Carbon dots derived from citric acid and glutathione as a highly efficient intracellular reactive oxygen species scavenger for alleviating the lipopolysaccharide-induced inflammation in macrophages [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(37): 41088-41095.
- [21] GAO Q J, LIU K, HU M Y, *et al.* Lignin-derived green-emitting carbon quantum dots for sensitive fluorometric detection of water in ethanol [J]. *Diamond Relat. Mater.*, 2025, 153: 112009.
- [22] XU X K, HU G Q, MO L Q, *et al.* Red, orange, yellow and green luminescence by carbon dots: hydrogen-bond-induced solvation effects [J]. *Nanoscale*, 2021, 13(14): 6846-6855.
- [23] TIAN X L, FAN Z F. Novel ratiometric probe based on the use of rare earth-carbon dots nanocomposite for the visual determination of doxycycline [J]. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2021, 260: 119925.
- [24] KONG T T, HAO L Y, WEI Y Y, *et al.* Doxorubicin conjugated carbon dots as a drug delivery system for human breast cancer therapy [J]. *Cell Prolif.*, 2018, 51(5): e12488.
- [25] CUI C, XU Q, ZHAO Y S, *et al.* Porphyrin-based covalent organic polymer as an effective and stable dispersed nanoquencher for rapid fluorescence sensing of nucleic acid [J]. *APL Mater.*, 2023, 11(7): 071101.
- [26] WANG S H, LI T, ZHANG K, *et al.* Oxygen vacancy-modulated interfacial hydrogen bond electron channels between carbon quantum dots and calcined CuCoFe-LDH for boosting molecular oxygen activation [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2025, 707: 163614.
- [27] DENG C X, LI S, WANG J Y, *et al.* Fabrication of α -Fe₂O₃/TiO₂ heterojunction for photocatalytic degradation of doxycycline hydrochloride [J]. *J. Mol. Liq.*, 2025, 417: 126618.



孟深化(1997-),女,河南平顶山人,硕士研究生,2020年于河南科技大学获得学士学位,主要从事碳量子点化学传感器与应用的研究。
E-mail: msh18317668081@163.com



董彪(1978-),男,吉林省吉林市人,博士,教授,2008年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事光电材料及其生物应用的研究。
E-mail: dongb@jlu.edu.cn



施伟光(1979-),男,吉林省吉林市人,博士,副教授,2010年于吉林大学获得博士学位,主要从事多功能纳米材料的研究。
E-mail: sswgg2003@126.com