

文章编号: 1000-7032(XXXX)XX-0001-10

Fe-Cu 共掺杂碳点传感识别及活化 PMS 降解盐酸多西环素研究

柳 杨¹, 徐文波¹, 张丽莹², 张祈宁², 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)

摘要: 本文以柠檬酸、尿素为碳源, 硫酸铜和氯化铁为活性金属源, 采用水热法合成铁铜双金属共掺杂荧光碳点(Fe-Cu-CDs)。在水体系中, 该碳点兼具精准的荧光传感识别盐酸多西环素(DOX)与过一硫酸盐(PMS)活化催化高效降解 DOX 的双功能特性。Fe-Cu-CDs 的荧光量子产率 73.2%, 具有良好的荧光性能和抗干扰性。基于静态荧光猝灭与光诱导电子转移机制, Fe-Cu-CDs 可特异性识别水体中的 DOX, 在 0–100 $\mu\text{mol/L}$ 浓度范围内荧光猝灭程度与 DOX 浓度呈现良好线性关系, 最低检测限为 51.7 nmol/L。Fe-Cu-CDs 通过非自由基途径生成单线态氧, 进而介导类芬顿氧化过程, 60 min 内 DOX 降解率最高可达 83.6%, 经 3 次降解循环后, 降解率仍可保持在 65.6%。同时, X 射线光电子能谱、电化学阻抗谱、双电层电容归一化分析共同证实, Fe-Cu-CDs 的双金属协同效应从几何暴露与电子转移两个层面协同增强了材料的识别能力与催化效率。因此, 铁铜双金属掺杂碳点结合了荧光传感识别与单线态氧介导的非自由基高级氧化降解优势, 为水环境四环素类抗生素的一体化检测与治理方法提供了新型高效的荧光功能材料与技术支撑。

关键词: 碳点; 盐酸多西环素; 特异性识别; PMS 活化; 非自由基降解

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20260240

CSTR: 32170.14.CJL.20260240

Fe-Cu Codoped Carbon Dots for Fluorescence Sensing and Peroxymonosulfate-Activated Degradation of Doxycycline

LIU Yang¹, XU Wenbo¹, ZHANG Liying², ZHANG Qining², SHI Weiguang^{1*}, DONG Biao^{2*}

(1. National Key Laboratory of Continental Shale Oil, School of Chemistry and Chemical Engineering,

Northeast Petroleum University, Heilongjiang, Daqing 163318;

2. State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering,

College of Integrated Circuits, Jilin University, Jilin, Changchun 130012)

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

Abstract: In this study, iron and copper bimetallic co-doped fluorescent carbon dots (Fe-Cu-CDs) were synthesized via a hydrothermal method using citric acid and urea as carbon sources, and copper sulfate and ferric chloride as metal precursors. In aqueous systems, the as-prepared Fe-Cu-CDs exhibit a dual-functional capability, enabling both accurate fluorescence sensing of doxycycline hydrochloride (DOX) and efficient peroxymonosulfate (PMS)-activated catalytic degradation of DOX. The Fe-Cu-CDs possess a high fluorescence quantum yield of 73.2% and demonstrate excellent fluorescence performance with excellent anti-interference capability. Based on a mechanism involving static fluorescence quenching and photoinduced electron transfer, Fe-Cu-CDs can specifically recognize DOX in aquatic environments. Within a concentration range of 0 – 100 $\mu\text{mol/L}$, the degree of fluorescence quenching shows

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

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(ZYX-WST2021061) 资助

Supported by Program for Young Talents of Basic Research in Universities of Heilongjiang Province (YQJH2024036); Project of Jilin Provincial Department of Health (ZYXWST2021061)

a good linear relationship with DOX concentration, yielding a limit of detection (LOD) as low as 51.7 nmol/L. Meanwhile, the Fe-Cu bimetallic synergistic effect significantly enhances PMS activation, generating singlet oxygen ($^1\text{O}_2$) through a non-radical pathway to mediate Fenton-like oxidation, achieving a maximum DOX degradation efficiency of 83.6% within 60 min. After three consecutive degradation cycles, the degradation efficiency remained at 65.6%. Upon three degradation cycles, Fe-Cu-CDs retained a degradation rate of 65.6%. Combined analyses of X-ray photoelectron spectroscopy, electrochemical impedance spectroscopy, and normalized double-layer capacitance demonstrate that the bimetallic synergy of Fe-Cu-CDs boosts its recognition performance and catalytic efficiency through enhanced active-site accessibility and optimized electron transfer. Therefore, the Fe-Cu bimetallic doped carbon dots, integrating the advantages of fluorescence sensing and singlet oxygen-mediated non-radical advanced oxidation degradation, provide a novel and efficient fluorescent functional material and technical support for the integrated detection and treatment of tetracycline antibiotics in aquatic environments.

Keywords: Carbon dots; Doxycycline hydrochloride; Specific recognition; PMS activation; Non-radical degradation

1 引 言

抗生素滥用引发的生态环境风险已成为全球关注的焦点。四环素类药物,尤其是盐酸多西环素(DOX),凭借抗菌活性强、毒副作用低等优势,成为临床与畜牧领域应用最广泛的药物之一^[1]。然而,规模化持续使用、排放与处置不当,导致大量DOX以原型或代谢产物形式进入水环境。因其化学结构稳定,自然降解极慢,易在水体和沉积物中持续蓄积,经生物富集进入食物链^[2],不仅诱导细菌耐药性、加速耐药基因的环境扩散,还持续破坏生态系统,对人体健康构成潜在威胁^[3]。因此,研究兼具高灵敏检测与高效降解DOX的多功能新型材料,对实现环境精准监测与深度治理意义重大。

当前DOX检测以液相色谱、液质联用和酶联免疫吸附为主,精度高但样品前处理复杂、设备昂贵且依赖专业人员,无法适应快速现场监测。而现有处理技术,如 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-F}_2$ 光催化降解(120 min, 95.76%)^[4], $\text{Ca-Mn}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ 体系在90分钟内的降解率可达86%^[5],以及TAA-CQD对DOX检测限可达2.42 mmol/L^[6],均局限于单一检测或降解功能,且无法排除干扰。高级氧化技术(AOPs)是指利用强氧化性自由基,在常温常压下将难降解有机污染物矿化为无机物或小分子的技术。基于硫酸根自由基的高级氧化技术虽可高效降解DOX,但传统催化剂普遍存在“检测”与“降解”功能相分离的缺陷,难以实时反映催化界面的微观动态^[7]。因此,发展检测与降解一体化的新型材料,是破解水体抗生素污染难题的关键。

碳点(CDs)作为零维碳基纳米发光材料,凭

借尺寸依赖发光、可调光致发光、水溶性好及低毒等特点,迅速成为光功能材料研究前沿^[8],并拓展至荧光传感和催化等领域^[9-10]。碳点的发光机制归因于量子限域效应与表面缺陷态的协同作用,其表面羧基、氨基等官能团既可保障分散性,又可作为识别或配位位点,影响电荷复合路径^[11]。掺杂杂原子或金属能有效优化光电性能,过渡金属可在禁带中引入杂质能级或d轨道态,增强自旋-轨道耦合、提升量子产率并引入类芬顿活性^[12-13]。因此,Fe、Cu双金属共掺,借助金属间电子协同,有望弥补单金属掺杂电荷复合快、活性位点不足等缺陷^[14],并利用表面富集的活性金属位点活化过一硫酸盐(PMS),使其同步完成DOX识别与PMS激发,将是突破现有局限的关键路径。

本文以柠檬酸、尿素和硫酸铜、氯化铁为原料,采用水热法合成了兼具特异性识别和活化PMS降解DOX的Fe-Cu共掺杂荧光碳点(Fe-Cu-CDs)。采用高分辨透射电子显微镜、X射线光电子能谱和原位顺磁共振波谱等表征方法对碳点结构、DOX传感机制与活化PMS降解性能进行了研究。该材料的荧光量子产率为73.2%,水体系中DOX的检出限低至51.7 nmol/L。Fe-Cu-CDs优化后的Fe:Cu摩尔比为1:2时,60 min内DOX的降解率达83.6%。Fe-Cu双金属存在显著协同效应活化PMS,通过非自由基路径生成单线态氧,进而介导类芬顿氧化过程。这一发现为设计集成荧光检测与高效降解于一体的纳米材料指明了新方向。

2 实 验

2.1 实验仪器和试剂

实验仪器:透射电子显微镜(TEM), Talos

F200X,美国 Thermo Fisher Scientific 公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),TENSOR27,德国布鲁克公司;X射线光电子能谱仪(XPS),K-Alpha,美国 Thermo Fisher Scientific 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;纳米粒度及 Zeta 电位分析仪,BeNano90Zeta,中国丹东百特仪器有限公司;电子顺磁共振波谱(EPR),200-Plus,中国国仪量子技术(合肥)股份有限公司;稳态瞬态荧光光谱仪,爱丁堡 FLS1000,英国爱丁堡仪器公司;电化学工作站,CHI1140D,上海辰华仪器有限公司;拉曼光谱仪,DXR3 Flex,美国 Thermo Fisher Scientific 公司。

实验试剂:柠檬酸(CA, AR)、尿素(UREA, AR)、硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, AR)、氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR)、过一硫酸盐(PMS, AR)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、左氧氟沙星、恩诺沙星、阿奇霉素、青霉素、阿莫西林、诺氟沙星、红霉素、头孢噻肟和谷胱甘肽为市售药物。

2.2 Fe-Cu-CDs 荧光碳点的合成

将 0.3 g 柠檬酸、0.2 g 尿素、0.07 g 硫酸铜和 0.03 g 氯化铁溶解在 50 ml 超纯水中,通过超声波振动 10 min 得到清澈溶液,将所得混合溶液置于特氟龙内衬高压反应釜中,在温度为 180°C 的条件下加热 10 h。反应结束后冷却至室温。将所得溶液置于 10000 r/min 的离心机中离心 10 min,除去沉淀收集上清液,截留分子量为 1 000 u 的透析袋纯化 24 h,得到碳点溶液。最后,经冷冻干燥获得固体粉末,并于 4°C 下保存备用。

2.3 DOX 检测与干扰性实验

检测限测定:将 0.5 ml 浓度为 30 mg/L Fe-Cu-CDs 溶液与 1 ml 不同浓度(0-1000 $\mu\text{mol/L}$)的 DOX 溶液混合,定容至 5 ml,于 440 nm 激发波长下测定荧光发射强度。

抗干扰实验:将 0.5 ml 浓度为 30 mg/L Fe-Cu-CDs 溶液与等体积 100 $\mu\text{mol/L}$ DOX 溶液及等浓度干扰物(包括左氧氟沙星、恩诺沙星、阿奇霉素、青霉素、阿莫西林、诺氟沙星、红霉素、头孢噻肟和谷胱甘肽)溶液混合,定容至 5 ml,静置 2 min,于 440 nm 激发波长下检测荧光强度。对照组为 Fe-Cu-CDs 与单一干扰物混合体系。

实际水样检测:将 1 mL 30 mg/L 的 Fe-Cu-CDs

溶液与等体积不同浓度 DOX 溶液混合,使用自来水定容至 5 ml,配制成 DOX 添加量分别为 10、20、30 $\mu\text{mol/L}$ 的混合溶液,于 440 nm 激发波长下检测荧光强度。去离子水体系作对照。

2.4 降解 DOX 实验

暗室中,将 0.3 g Fe-Cu-CDs 添加至含有 1000 $\mu\text{mol/L}$ DOX 的 100 ml 去离子水中。于 25°C 恒温水浴中搅拌 10 min,达到吸附平衡后,向溶液中加入 5 ml PMS 溶液进行降解实验。每隔 5 min 取 5 ml 溶液,通过紫外可见光谱进行催化进程监控,与反应前溶液的光谱进行对比。通过计算 DOX 在 350 nm 处光照前后的吸光度变化得到降解率^[15]。

3 结果与讨论

3.1 Fe-Cu-CDs 结构表征

TEM 测试结果表明,Fe-Cu-CDs 为纳米颗粒,粒径分布范围 5-15 nm,平均粒径为 8.24 nm(图 S1)。Fe-Cu-CDs 内部存在晶格衍射条纹,间距约为 0.26 nm,对应石墨的(100)平面^[16],表明 Fe-Cu-CDs 具有一定的结晶度(图 1)。

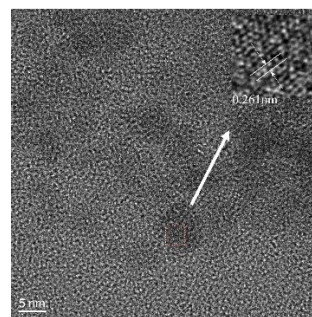


图 1 Fe-Cu-CDs 透射电子显微镜图片

Fig.1 TEM image of Fe-Cu-CDs

FTIR 谱图显示,Fe-Cu-CDs 在 3000 - 3500 cm^{-1} 区间的宽峰归属于碳点的表面羟基、氨基的伸缩振动。DOX 的谱线在 1000 - 1600 cm^{-1} 区间分布着多个尖锐特征峰,其中 1670 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰、1615 cm^{-1} 处的芳环 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动峰是 DOX 的特征峰。将二者物理混合后,3000 - 3500 cm^{-1} 的特征峰明显展宽,这是形成分子间氢键的直接证据^[17]。DOX 分子的羰基、酚羟基的含氧官能团,一方面与碳点表面的羟基、氨基形成氢键锚定,另一方面直接与 Fe、Cu 双金属位点发生配位螯合(双键振动减弱),多重作用实现了对 DOX 的特异性富集^[18]。

如图 3a 所示,Fe-Cu-CDs 的 C 1s 谱可拟为三

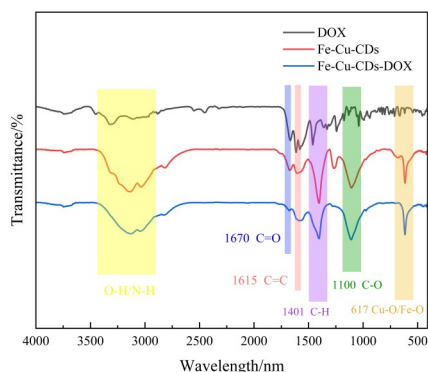


图2 DOX、Fe-Cu-CDs 和 Fe-Cu-CDs+DOX 的红外光谱
Fig.2 FT-IR spectra of DOX, Fe-Cu-CDs and Fe-Cu-CDs+DOX

重峰: sp^2 石墨碳 $C=C/C-C$ (284.80 eV, 54.65%)、 $C-O/C-N$ (286.88 eV, 38.80%) 及 $C=O$ (289.38 eV, 11.24%)。 Sp^2 碳骨架与 TEM 观测到的 (100) 晶格条纹相对应, 其 $C=C$ 、 $C=O$ 和 $C-O/C-N$ 结构也被红外光谱的特征振动模式所验证。经 DOX 吸附及 PMS 催化降解后, $C=C/C-C$ 占比降至 52.47%, 表明共轭碳域向 PMS 过氧键转移电子, 为氧化剂活化提供电子通道; $C-O/C-N$ 峰位偏移至 286.12 eV 占比降至 24.95%, 源于表面 $-OH/-NH_2$ 与 DOX 形成氢键吸附及 PMS 诱导的部分氧化消耗; $C=O$ 占比升至 22.58% (288.07 eV), 说明羰基作为电子受体参与界面电荷迁移。

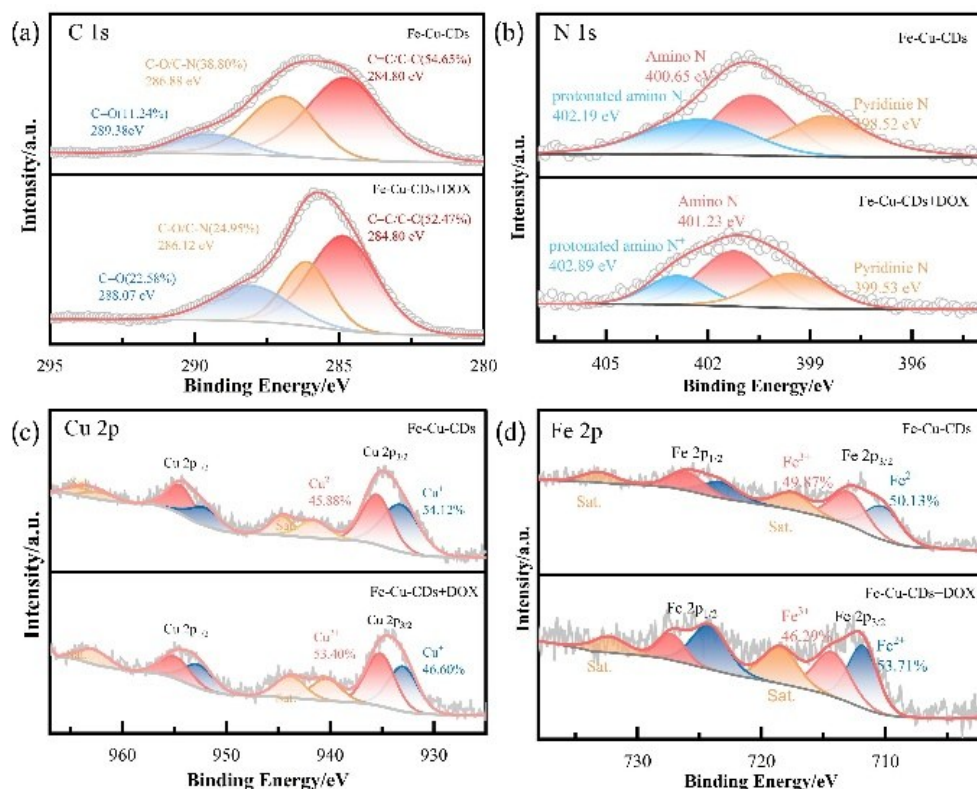


图3 Fe-Cu-CDs 与 DOX 混合前后的 (a) C 1s 高分辨 XPS 谱图; (b) N 1s 高分辨 XPS 谱图; (c) Cu 2p 高分辨 XPS 谱图; (d) Fe 2p 高分辨 XPS 谱图

Fig.3 (a) C 1s high-resolution XPS spectra; (b) N 1s high-resolution XPS spectra; (c) Cu 2p high-resolution XPS spectra; (d) Fe 2p high-resolution XPS spectra of Fe-Cu-CDs before and after mixing with DOX

图 3b 中, N 1s 谱拟为吡啶 N (398.52 eV)、氨基 N (400.65 eV) 及质子化氨基 N^+ (402.19 eV)。反应后三类氮峰结合能均向高结合能偏移 (分别至 399.53、401.23、402.89 eV), 且 N^+ 含量显著升高, 表明含氮官能团通过静电富集与质子耦合电子转移介导 DOX 吸附及界面电子传递^[19]。

Cu 2p 谱中, Cu 2p_{3/2} 分解为 Cu^+ (932.6 eV) 与 Cu^{2+} (934.8 eV), 伴特征卫星峰。反应后 Cu^+ 含量

由 54.12% 降至 46.60%, Cu^{2+} 含量升至 53.40% (图 3c)。这说明 Cu^+ 是电子供体, 向 PMS 转移电子后被氧化为 Cu^{2+} 而触发 PMS 活化。反应后仍有 Cu^+ , 说明 Cu^{2+} 可能存在还原再生路径, 这种 Cu^+/Cu^{2+} 循环有助于维持催化界面的电子供给。

Fe 2p 谱中, Fe^{2+} (710.5 eV) 与 Fe^{3+} (712.6 eV) 初始占比分别为 50.13% 与 49.87%; 反应后 Fe^{2+} 升至 53.71%, Fe^{3+} 占比降至 46.29% (图 3d)。 Fe^{2+}

占比的提升说明 Fe^{3+} 被 DOX 还原的程度超过了 Fe^{2+} 的消耗, 这将提高 DOX 的传感识别效率。

为探究碳点的结构演化, 采用拉曼光谱对反应前后 Fe-Cu-CDs 的缺陷密度变化进行了监测。如图 S2 所示, 反应前后 I_D/I_G 比值由 1.13 降至 0.99, 表明反应后碳点的石墨化程度升高, 结构有序性增强。高石墨化结构有利于提升体系内的电子转移效率。PMS 活化所生成的强活性物种优先攻击并氧化刻蚀碳点表面的无定形碳及弱缺陷位点, 致使 D 峰强度减弱, I_D/I_G 值相应降低。这一过程不仅诱导了碳晶格的局部结构重构, 还伴随着有效的电子转移, 从而显著促进了 PMS 的活化及 DOX 的降解。

3.2 Fe-Cu-CDs 的光学性质

UV-Vis 光谱表明, Fe-Cu-CDs 在 220 nm、340 nm 处特征吸收峰, 分别归属于芳香 sp^2 碳域的 $\pi-\pi^*$ 跃迁与 C=O 键、C=N 键的 $n-\pi^*$ 跃迁^[20]。Fe-Cu-CDs 溶液在紫外光照射下发出明亮的蓝色荧光 (图 4a), 这与 CIE 色坐标结果一致 (图 S3)。三维荧光光谱表明 Fe-Cu-CDs 最佳激发波长为 340 nm, 非激发依赖发射峰位于 440 nm (图 4b)。以硫酸奎宁作为参比物, 计算 Fe-Cu-CDs 在 340 nm 激发下的荧光量子产率为 73.2%^[15]。

3.3 Fe-Cu-CDs 对 DOX 的传感识别

在 0-100 $\mu\text{mol/L}$ 范围内, DOX 的浓度与 Fe-Cu-CDs 的荧光强度关系能够精确拟合为线性关系 (图 5), 拟合得到方程 $y=0.00887x+0.99349$ ($R^2=0.9916$), 检测限 (LOD) 为 51.7 nmol/L^[15]。另外, 随着 DOX 浓度增加, Fe-Cu-CDs 的荧光发射不仅强度降低, 且发射峰位发生红移。原因可能是 DOX 与 CDs 通过 $\pi-\pi$ 堆积、氢键和静电作用形成基态复合物, 其 HOMO-LUMO 能隙比原始 CDs 窄^[21], 这与拉曼光谱中的 D 峰强度下降、 I_D/I_G 值降低的现象是一致的 (图 S2), 都指向碳点表面态经历了结构重构, 使其 sp^2 共轭区域增大, 带隙减小, 发射波长红移。

针对 Fe-Cu-CDs 的特异性识别 DOX 和抗干扰性能, 本文对多种抗生素 (左氧氟沙星、恩诺沙星、阿奇霉素、青霉素、阿莫西林、诺氟沙星、红霉素、头孢噻肟和谷胱甘肽) 以及水体中常见阴阳离子、微量有机物 (Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、甘氨酸、双酚 A、谷氨酸、葡萄糖、半胱氨酸) 进行了研究 (图 6、图 S4)。结果表明, 仅 DOX 引起 Fe-Cu-CDs 的荧

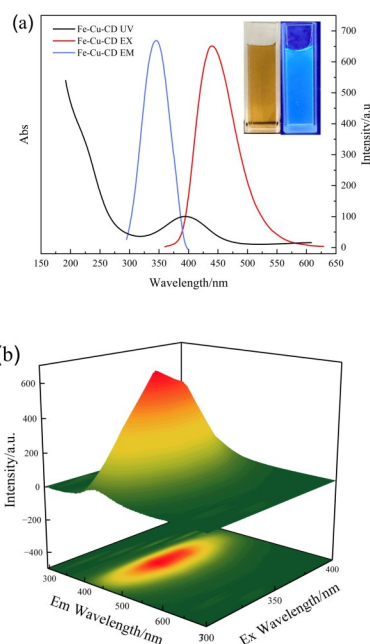


图 4 Fe-Cu-CDs 的 (a) 紫外、荧光激发和发射光谱, (b) 三维荧光谱

Fig.4 (a) UV, fluorescence excitation and emission spectra. (b) Three-dimensional fluorescence spectrum of Fe-Cu-CDs

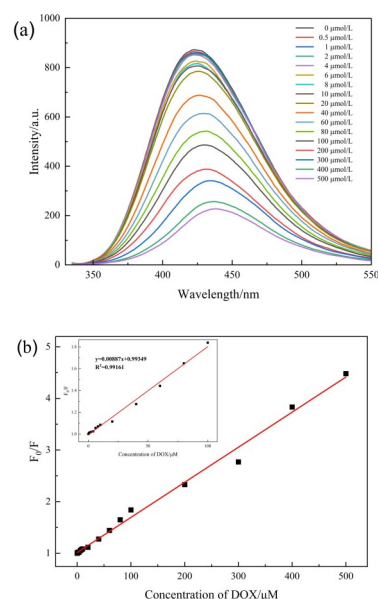


图 5 (a) 随 DOX 浓度变化的 Fe-Cu-CDs 荧光光谱 (b) F_0/F 与 DOX 浓度的线性关系

Fig.5 (a) Fluorescence spectra of Fe-Cu-CDs versus DOX concentration; (b) Linear relationship between F_0/F and DOX concentration

光强度显著下降, 说明碳点具有抗干扰能力与特异性识别性能。

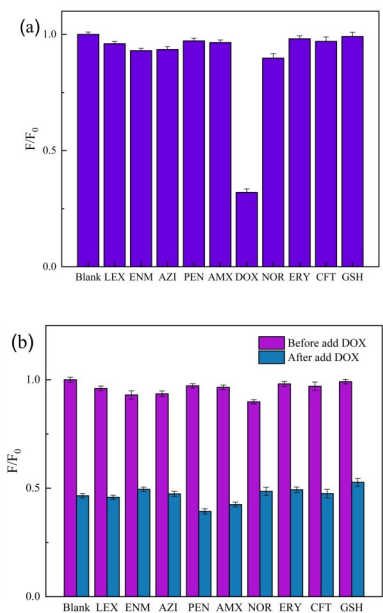


图6 Fe-Cu-CDs 对(a)不同抗生素的选择性(b)不同抗生素的抗干扰性

Fig.6 Selectivity of Fe-Cu-CDs for (a) different antibiotics (b) interference resistance to different antibiotics

3.4 Fe-Cu-CDs对DOX的传感机理

UV-Vis 中, DOX 的 275 nm 吸收峰与 Fe-Cu-CDs 的 340 nm 吸收带同时消失, 且 290 nm 处出现一新特征吸收峰。这说明二者通过分子间相互作用形成了新的复合物, 改变了电子能级, 导致光谱蓝移, 这种紫外吸收光谱变化可能是由静态猝灭而引起的结果(图 7a)。Zeta 电位分别为-3.94

mV 和+6.20 mV 的 Fe-Cu-CDs 和 DOX, 等体积混合后 Zeta 电位为+0.51 mV(图 7b), 这说明静电吸引作用破坏了 Fe-Cu-CDs 和 DOX 各自体系的稳定性, 降低其荧光强度。同时, Fe-Cu-CDs 的荧光寿命由 13.70 ns 略降至 13.09 ns, 变化幅度较小, 指示静态猝灭为荧光猝灭的主导机制(图 7c)。在未添加 PMS 的电解液中引入 DOX 后, Fe-Cu-CDs 修饰电极表现出优异的光电化学稳定性, 3 h 的电流-时间(I-T)测试中光电流几乎无衰减(图 S5), 这一结果从光电化学角度验证了荧光猝灭机制的归属。若猝灭过程为激发态碰撞动态机制, 光电流在长时间测试中应呈现明显波动; 而静态猝灭形成的基态复合物在持续光照及偏压驱动下, 可维持稳定的光电流响应。综上, I-T 稳定性、UV-Vis 吸收中新峰的出现以及荧光寿命的微弱下降三者互相印证, 共同支持静态猝灭主导的猝灭机制^[22]。

3.5 自来水水样检测

采用标准加入法对自来水中的 DOX 进行荧光识别检测, DOX 的浓度分别为 10、20、30 $\mu\text{mol/L}$ (图 S6, S7)。每个浓度在 $\text{pH}=7(\pm 0.1)$ 的条件下测量三次取平均值, 计算后得到 DOX 回收率为 99.6%~101.2%, 相对标准偏差范围 1.28%~4.52%(表 1)。由于部分天然地表水、城市湖泊水的 pH 受到地质、气候、生物活动, 处于弱中性和弱酸性区间(5.0-7.4)。因此, Fe-Cu-CDs 作为一种新型纳米荧光探针, 在实际水样 DOX 检测中展现

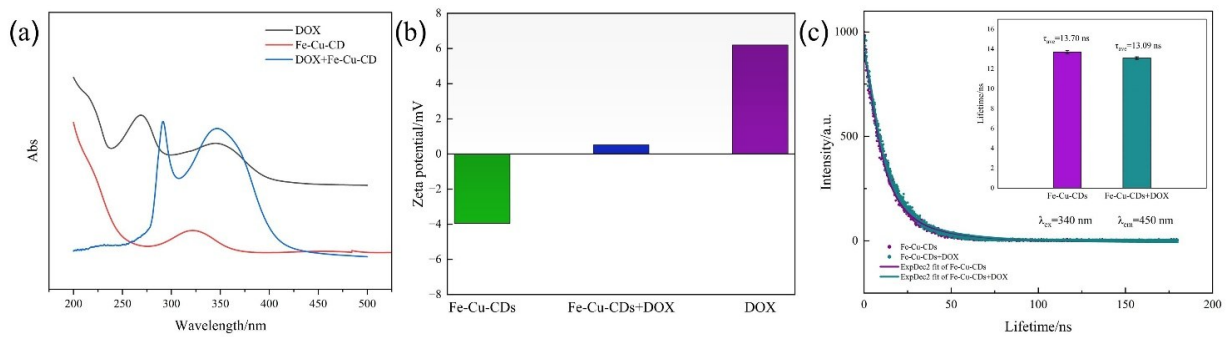


图7 Fe-Cu-CDs、DOX 和 Fe-Cu-CDs+DOX 的(a)UV-Vis 光谱(b)Zeta 电位(c)Fe-Cu-CDs 猝灭前后荧光衰减曲线

Fig.7 (a) UV-Vis spectrum (b) zeta potential of Fe-Cu-CDs、DOX and Fe-Cu-CDs+DOX (c) fluorescence decay curves of Fe-Cu-CDs before and after quench

表 1 真实水样检测

Tab. 1 Real water sample testing

水样	添加量($\mu\text{mol/L}$)	检测结果($\mu\text{mol/L}$)	回收率/%	相对标准偏差/%(n=3)
	0	—	—	—
自来水	10	9.96	99.6	1.28
	20	20.23	101.2	3.24
	30	29.57	98.57	4.52

出良好的灵敏度,具有实际应用前景。

3.6 Fe-Cu-CDs 活化 PMS 降解 DOX

为探索双金属对比对催化活性的调控规律,本文采用最低量的 0.2 g 碳点, 2 mmol/L PMS 研究了 Fe-CDs、Cu-CDs、以及 Fe-Cu-CDs (双金属不同摩尔比) 对 DOX 的降解能力 (图 S8)。暗室中优化了 Fe-Cu-CDs 预吸附 DOX 的时间为 10 min, 之后再加入 PMS 进行降解实验 (图 S9)。实验结果表明, Fe:Cu=1:2 为最佳金属掺杂摩尔比 (EDS 结果表明实际摩尔比为 1:1.66, 图 S10, 表 S1), 进而优化 Fe-Cu-CDs 用量、PMS 浓度、体系 pH 对 DOX 降解性能的影响。先固定 pH=6 (碳点溶液的原始 pH), 改变 Fe-Cu-CDs 用量 (0.2-0.4 g) 和不同浓度的等体积 PMS 溶液 (2-6 mmol/L), 结果 DOX 的降解率呈现先上升后小幅下降的趋势 (图 S11)。最后确定 0.3 g Fe-Cu-CDs, 6 mmol/L PMS 为最佳用量, 在 60 min 内 DOX 降解率达到 82%。其他条件不变, 优化 pH 结果表明, 当 pH=5 时, DOX 降解率达最高的 83.6% (图 8a), 该 pH 下 DOX 以两性离子存在, 其兼具阳离子氨基与阴离子酚羟基, 可作为 π 电子受体, 通过 π - π 堆积、氢键及静电吸引多重作用与 Fe-Cu-CDs 表面实现最强结合, 从而显著提升催化降解效率^[23]。该体系经过三次循环后降解率仍达到 65.6% (图 8b, 图 S12), 可能归因于金属浸出引起的活性位点流失, 以及碳骨架刻蚀导致的比表面积降低与传质受限。然而, 三次循环后的 XPS 结果表明, Fe 2p 谱中 Fe^{2+} 比例由 53.71% 升至 61.91%, Fe^{3+} 相应下降; Cu 2p 谱中 Cu^+ 比例从 46.60% 显著增至 70.38% (图 S13)。两种金属离子在循环过程中同步向低价态富集, 充分证实 Fe-Cu 双金属位点间的氧化还原循环在多次反应后仍保持有效运转。

EPR 结果表明, 低场区域 ($g \approx 7$) 观测到的宽化强信号, 归属于 Fe、Cu 物种中未成对电子的自旋响应。这证实了 Fe-Cu 双金属已成功掺杂进入碳点内部, 而非仅物理吸附于材料表面^[24]; 同时, 这一结果揭示了双金属活性位点的存在, 为 DOX 的配位络合提供了结构基础。此外, 相比于单金属掺杂, Fe-Cu-CDs 在 $g \approx 2$ 附近观测到轮廓完整且强度较高的共振峰 (图 S14), 表明 Fe-Cu 双金属掺杂有效诱导碳点生成碳缺陷和氧空位。同时, 电化学表征进一步揭示了 Fe-Cu-CDs 双金属协同的本征优势 (图 9, 图 S15, 图 S16)。电化学阻抗谱测

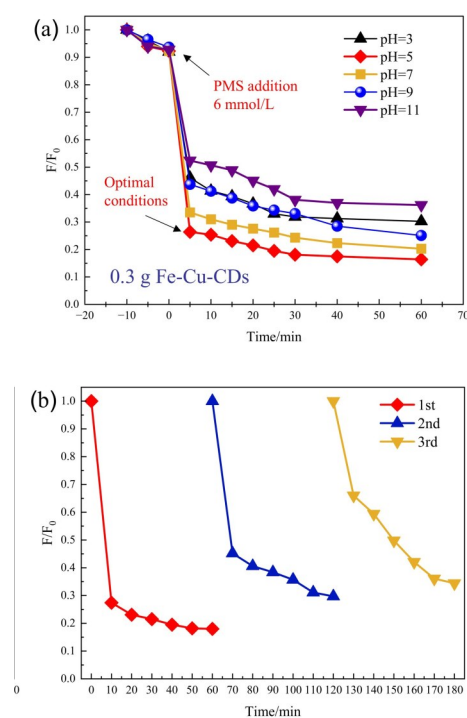


图 8 (a) pH 的条件优化 (b) 循环降解
Fig.8 (a) Optimization of pH conditions (b) Degradation cycle

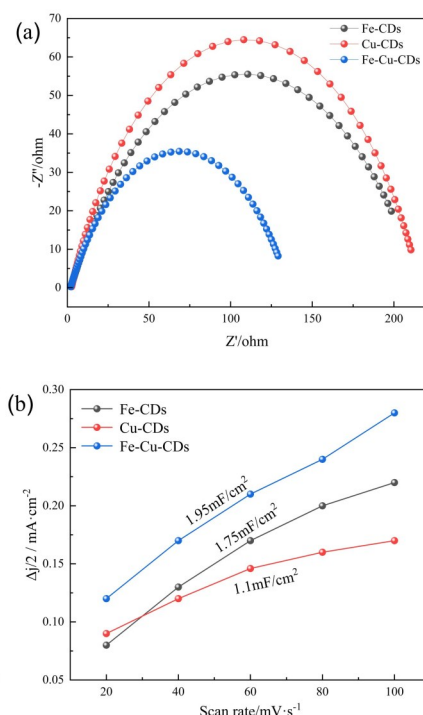


图 9 Fe-CDs、Cu-CDs 和 Fe-Cu-CDs 的 (a) EIS 测试 (b) 双电层电容 C_{dl}
Fig. 9 (a) EIS measurements and (b) double-layer capacitance (C_{dl}) of Fe-CDs, Cu-CDs, and Fe-Cu-CDs

得 Fe-Cu-CDs 电荷转移电阻仅为 112 Ω , 较 Fe-CDs (183 Ω)、Cu-CDs (201 Ω) 分别下降 38.8% 和 44.3%, 证明金属位点耦合优化了碳点表面电子构型。其电化学活性面积对应的双电层电容值提升至 1.95 $\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$, 相比 Fe-CDs (1.1 $\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$) 和 Cu-CDs (1.75 $\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$) 分别增大 77.3%、11.4%, 表明双金属共掺杂抑制位点团聚, 实现活性位点充分暴露。线性扫描伏安法中 1.9 V 下 Fe-Cu-CDs 极限电流密度达 54 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 明显优于两种单金属碳点。这一现象可归结于双金属协同加速电荷转移, 最终促进 PMS 活化降解 DOX。

采用 2,2,6,6-四甲基哌啶 (TEMP) 作为单线态氧 ($^1\text{O}_2$) 的特异性自旋捕获剂, 通过 EPR 表征各反应体系中 $^1\text{O}_2$ 的生成情况。纯 DOX 体系中未检测到 TEMP- $^1\text{O}_2$ 特征三重峰, 证实 DOX 单体无法自主生成 $^1\text{O}_2$ 。在 DOX/Fe-Cu-CDs 体系中, 仅观测到极微弱的 $^1\text{O}_2$ 特征 EPR 信号, 推测该微量 $^1\text{O}_2$ 源于 Fe-Cu-CDs 表面氧空位与内嵌双金属

位点的协同作用, 可活化体系中的溶解氧并诱导微量 $^1\text{O}_2$ 生成。引入 PMS 后, 体系的 TEMP- $^1\text{O}_2$ 特征三重裂分峰强度显著提升, 充分表明 Fe-Cu-CDs 可高效催化 PMS 活化转化, 促进 $^1\text{O}_2$ 的大量生成。而且, 随反应时间延长, $^1\text{O}_2$ 信号强度呈持续衰减趋势, 证明原位生成的 $^1\text{O}_2$ 可快速参与并驱动 DOX 的氧化降解反应, 在污染物降解过程中发挥关键作用。

为明确反应过程中涉及的关键活性自由基类型, 同步进行了 DMPO 自旋捕获实验。结果表明, 在 PMS 存在下, 无论体系处于厌氧还是有氧条件, 均未检测到 DMPO- $\text{SO}_4\cdot^-$ 或 DMPO- $\cdot\text{OH}$ 加合物的特征信号, 表明 $\text{SO}_4\cdot^-$ 与 $\cdot\text{OH}$ 并非该降解体系中的主要活性物种 (图 S17)。

因此, 碳缺陷与表面氧空位作为 Fe-Cu 双金属掺杂的结构效应, 协同促进了界面电子迁移, 有效推动 PMS 沿非自由基路径转化为 $^1\text{O}_2$; 该活性氧物种依靠选择性氧化能力高效降解 DOX, 证明了 Fe-Cu-CDs 催化降解的非自由基作用机制。

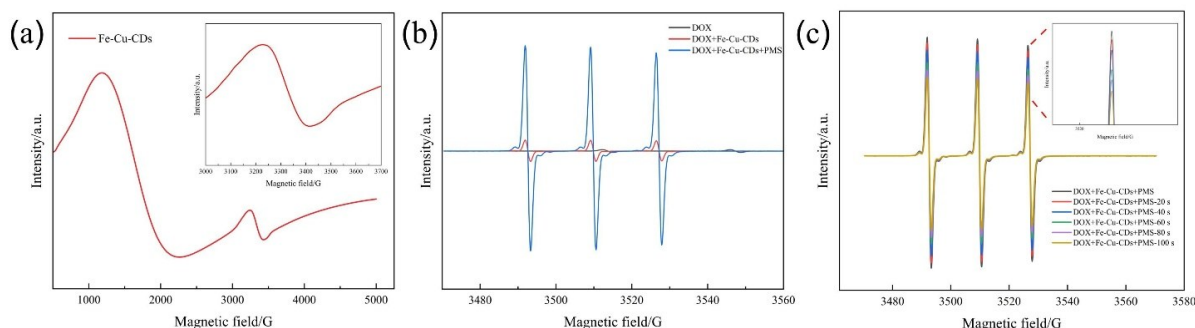


图 10 (a) Fe-Cu-CDs 的 EPR (b) Fe-Cu-CDs 与 DOX 混合的 $^1\text{O}_2$ (c) 不同时间下 Fe-Cu-CDs 与 DOX 混合的 $^1\text{O}_2$

Fig.10 (a) EPR spectra of Fe - Cu - CDs (b) Singlet oxygen test of Fe-Cu-CDs mixed with DOX (c) Test of singlet oxygen levels in Fe-Cu-CDs mixed with DOX at different time points

4 结 论

本文通过 Fe-Cu 双金属电子协同效应同步优化碳点的荧光性能与催化活化能力, 成功构建了集特异性荧光传感识别盐酸多西环素 (DOX)、抗干扰性、高效活化过一硫酸盐 (PMS) 降解于一体的多功能双金属共掺杂荧光碳点 (Fe-Cu-CDs)。

Fe-Cu-CDs 的荧光量子产率达 73.2%, 基于静态荧光猝灭与光诱导电子转移效应, 对水中 DOX 表现出高度特异性的荧光响应。在 0 - 100 $\mu\text{mol/L}$ 浓度范围内, 荧光强度与 DOX 浓度呈线性关系, 检出限低至 51.7 nmol/L。该传感体系在复杂共存基质中展现出优异的抗干扰能力及实际水

样检测稳定性。同时, Fe-Cu 双金属活性位点可构建稳定、可逆的氧化还原循环体系, 显著提升 PMS 的活化效率。双金属掺杂所诱导生成的碳缺陷与氧空位, 可主导单线态氧 ($^1\text{O}_2$) 的生成过程, 且反应以非自由基路径为核心, 60 min 内 DOX 的降解率可达 83.6%。

同时, X 射线光电子能谱揭示的 Fe-Cu-CDs 电子结构优化, 电化学阻抗谱验证的电荷转移加速, 双电层电容归一化后单位面积本征活性的提升, 共同证明 Fe-Cu-CDs 双金属协同效应通过活性位点几何暴露与电子调控本征活性的双重机制, 实现传感选择性与 PMS 活化效率的同步增

强。因此, Fe-Cu-CDs 成功实现了精准荧光检测与高级氧化高效修复的功能耦合, 可适配天然水体 pH 值从弱酸性到弱中性的变化范围, 为水环

境抗生素污染物“监测-治理”一体化平台的构建提供了新型碳基功能材料设计思路与可靠的技术支撑。

参 考 文 献:

- [1] LONG Y, HU S Y, LEI P, *et al.* Preparation of green silver nanoparticles with high antibacterial ability using N-maleoyl chitosan and montmorillonite[J]. *Materials Letters*, 2022, 316, 132044.
- [2] KHMAISSA M, MECHICHI Z H, SCIARA G, *et al.* Pollution from livestock farming antibiotics an emerging environmental and human health concern: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 2024, 13, 100410.
- [3] ZHUANG Y R, LIN B X, YU Y, *et al.* A ratiometric fluorescent probe based on sulfur quantum dots and calcium ion for sensitive and visual detection of doxycycline in food[J]. *Food Chemistry*, 2021, 356, 129720.
- [4] DENG C, LI S, WANG J, *et al.* Fabrication of α -Fe₂O₃/TiO₂ heterojunction for photocatalytic degradation of doxycycline hydrochloride[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2025, 417, 126618.
- [5] LI X, ZHANG H. Alkaline earth metal-doped Mn₃O₄ for peroxymonosulfate activation: A non-radical strategy dominated by ¹O₂ for tetracycline degradation[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2026, 95, 109800.
- [6] KUMAR D, CHANDRA S, KUMAR V, *et al.* Fluorometric sensing probe using carbon quantum dots for selective detection of doxycycline antibiotic[J]. *Carbon Letters*, 2025, 35(2): 895-905.
- [7] XIA X H, ZHU F Y, LI J J, *et al.* A review study on sulfate-radical-based advanced oxidation processes for domestic/industrial wastewater treatment: degradation, efficiency, and mechanism[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8, 592056.
- [8] YANG C Y, REN W Q, GUI Y, *et al.* Carbon dots in food detection: synthesis, properties, applications and perspectives for improvement[J]. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2026, 34(8): 848-867.
- [9] MOHAMMAD S, PAUKER S C, DORADO N Z, *et al.* Fluorescent sodium alginate hydrogel-carbon dots sensor for detecting perfluorooctanoic acid in potable water[J]. *Analytical chemistry*, 2025, 97, 18, 10075-10084.
- [10] CHOI Y S, LIU Y, WOO C, *et al.* Structurally and electronically coupled Bi/Bi₃Ni - carbon dot catalyst for efficient and long-lived CO₂ electroreduction to formate[J]. *Nano Energy*, 2026, 148, 111690.
- [11] HE D M, ZHANG L S, SUN Y Q. Meso-substituted pyronine: colorful emission and versatile platform for the rational design of fluorescent probes[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 461, 214507.
- [12] FU Y J, SHAO J, LI Z. Catalytic synergy between the low Si/Al ratio Zn/ZSM-5 and high Si/Al ratio HZSM-5 for high-performance methanol conversion to aromatics[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 291, 120098.
- [13] MIAO D Y, CHENG N B, WANG X F, *et al.* Sandwich-Structured textiles with hierarchically nanofibrous network and janus wettability for outdoor personal thermal and moisture management[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450 (P1), 138012.
- [14] DEVI S A A, PRASAD S M, MARY V D, *et al.* Coupling solar-light photocatalysis with defect-assisted charge separation in CuO - Fe₂O₃ nanocomposites for sustainable water treatment[J]. *Catalysis Today*, 2026, 476, 115902.
- [15] 孟深化, 苗栋钦, 王镜然, 等. 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[J]. *发光学报*, 2026, 47(3): 537-546.
MENG S H, MIAO D Q, WANG J R, *et al.* Sensing and recognition of doxycycline hydrochloride and photocatalytic degradation by phenylenediamine-based green fluorescent carbon quantum dots [J]. *Acta Optica Sinica*, 2026, 47(3): 537 - 546. (in Chinese)
- [16] HJORT R G, POLA C C, CASSO H L, *et al.* Carbon dots using a household cleaning liquid as a dopant for iron detection in hydroponic systems[J]. *RSC advances*, 2023, 13(25): 17244-17252.
- [17] XU L L, LIN X Y, LI L, *et al.* Effectively detect doxycycline in variable sample fields through simple fluorescence strategy using nitrogen doped carbon dots as probe. [J]. *Scientific reports*, 2026, 16(1): 6199.
- [18] GUO Y, ZHU J, SUN C, *et al.* Synthesis of Composite-color fluorescent carbon dots for simultaneous accurate quantitative detection of Cu²⁺ and Fe³⁺[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2025, 36(6): 1-12.
- [19] REN X Q, XU P, TIAN K, *et al.* Peroxymonosulfate activation by CuO-Fe₂O₃-Modified Ni foam: A ¹O₂-dominated process for efficient and stable degradation of tetracycline[J]. *Catalysts*, 2023, 13(2): 329-329.

- [20] PRIYADHARSHIN A, DEEPAK R, KUMAR S M, *et al.* Heteroatom and metal co-doped fluorescent carbon dots for dual detection of Al^{3+} and Cu^{2+} ions in test strips, environmental, pharmaceutical samples, flower extract and bioimaging applications[J]. *Microchemical Journal*, 2026, 225, 118071.
- [21] MIAO H, WANG Y Y, YANG X M. Carbon dots derived from tobacco for visually distinguishing and detecting three kinds of tetracyclines[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(17):8139-8145.
- [22] 梁倩,王玉林,郑梅琴,等. 基于碳点的荧光探针“关-开”测定卡托普利 [J]. 发光学报, 2022, 43(3): 430-439.
LIANG Q, WANG Y L, ZHENG M Q, *et al.* Carbon dot-based fluorescent probe for "on-off" determination of captopril [J]. *Acta Optica Sinica*, 2022, 43(3): 430-439. (in Chinese)
- [23] RACOVITA S, TROFIN A M, VASILIU L A, *et al.* Studies on sorption and release of doxycycline hydrochloride from zwitterionic microparticles with carboxybetaine moieties[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2024, 25(14): 7871.
- [24] ZHANG Q, XU W, HAN C, *et al.* Graphene structure boosts electron transfer of dual-metal doped carbon dots in photo-oxidation[J]. *Carbon*, 2018, 126, 128-134.



柳杨(2002—),男,内蒙古呼伦贝尔人,硕士研究生,2024年于内蒙古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: liuy20020@163. com



董彪(1978—),男,吉林市人,博士研究生,教授,2008年于中科院长春光机所获得博士学位,主要从事光电材料及其生物应用研究。
E-mail: dongb@jlu. edu. cn



施伟光(1979—),男,吉林市人,博士研究生,副教授,2010年于吉林大学获得博士学位,从事多功能纳米材料研究。
E-mail: sswwgg2003@126. com