

文章编号:1000-2367(2020)04-0051-07

DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2020.04.008

# 绿色荧光碳点的合成及其对 $\text{CrO}_4^{2-}$ 的检测

崔凤灵, 冯慧慧, 蔡林, 刘彩

(河南师范大学 化学化工学院, 河南 新乡 453007)

**摘要:** 以天然酸浆草为原料, 使用一锅水热法制备了平均粒径约为 2.3 nm 的绿色荧光碳点。经紫外光谱和荧光光谱表征之后发现其在 277 nm 处出现明显的紫外吸收, 最佳激发波长为 390 nm, 最佳发射波长为 492 nm, 用硫酸奎宁作标准物测得其量子产率为 9.7%。合成的绿色荧光碳点在不同浓度的 NaCl 溶液中、常见金属阳离子以及大多数阴离子存在情况下, 荧光性能都没有受到很大的影响, 具有良好的稳定性。经过进一步的研究发现在  $\text{CrO}_4^{2-}$  存在的条件下, 该绿色荧光碳点的荧光强度出现了一定程度的猝灭, 并且荧光强度与  $\text{CrO}_4^{2-}$  质量浓度在 10~80  $\mu\text{mol/L}$  时表现出良好的线性关系, 因此该绿色荧光碳点可以在此范围内检测  $\text{CrO}_4^{2-}$ , 检测限为 3.60  $\mu\text{mol/L}$ 。

**关键词:** 碳点; 水热法; 荧光;  $\text{CrO}_4^{2-}$  检测

**中图分类号:** O657.3

**文献标志码:** A

碳元素广泛存在于自然界中, 各种绿色植物中含有丰富的碳元素, 其来源广, 易获得, 越来越多的研究人员致力于碳纳米材料的研究。目前应用最广泛的碳纳米材料有富勒烯、石墨烯、碳纳米管等, 它们都具有良好的导电性, 可以用作很好的半导体材料<sup>[1]</sup>。近些年新出现的碳纳米点也具有良好的生物相容性、低毒性和化学稳定性, 在催化<sup>[2]</sup>、传感<sup>[3]</sup>、细胞成像<sup>[4]</sup>等领域被广泛研究应用。碳纳米点(碳点)是碳质纳米材料的新成员, 由分散的类球状纳米粒子组成, 尺寸一般小于 10 nm, 是金属量子点和半导体量子点的一个很好的替代品<sup>[5]</sup>。目前, 已经报道的关于碳点的制备方法很多。从大的方面来讲, 主要有自上而下法和自下而上法两类方法<sup>[6~9]</sup>。然而在这些方法中, 很多方法都需要有复杂的设备或工艺要求苛刻的合成条件, 并且成本高、荧光量子产率低, 这一系列缺点限制了碳点在环境科学、化学和生物学等领域的应用。其中水热法由于溶液易于控制、对空气污染较小并且能耗较低, 已经被广泛用于制备各种材料<sup>[10]</sup>。ZHANG 等人<sup>[11]</sup>最先使用水热法, 以 L-抗坏血酸为碳源制备了水溶性和分散性良好且具有较高的光致发光效率的荧光纳米碳点。

铬是人体中的重要元素之一, 在维持人体健康方面发挥着重要作用, 但是 Cr(VI) 的毒性很大, 它可以通过消化道、呼吸道等进入人体, 引发一系列疾病<sup>[12]</sup>。目前, 检测 Cr(VI) 的方法主要有分光光度法、原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法、电感耦合等离子质谱法和离子色谱法等<sup>[13]</sup>, 但是这些方法的设备一般都比较复杂, 因此需要寻找更加简便的方法对其进行检测。

本文采用天然酸浆草为原料, 用一锅水热法合成了强荧光、高稳定性的碳点, 使用红外光谱和 X-射线光电子能谱对其进行表征后发现, 该绿色碳点表面含有丰富的氨基和羧基等亲水性基团。对该绿色碳点的稳定性进行了测定, 发现常见金属阳离子、不同浓度的 NaCl 溶液和大多数阴离子对其都没有很大的干扰, 表现出很好的稳定性, 而当  $\text{CrO}_4^{2-}$  存在时, 碳点的荧光强度受到了一定程度的影响。随着  $\text{CrO}_4^{2-}$  的加入, 碳点的荧光强度不断下降, 并且在一定浓度范围内呈现出较好的线性关系, 因此, 可以用该碳点对  $\text{CrO}_4^{2-}$  进行检测。

收稿日期: 2020-02-20; 修回日期: 2020-05-18.

基金项目: 国家自然科学基金(U1704170)

作者简介(通信作者): 崔凤灵(1963—), 女, 山东郓城人, 河南师范大学教授, 博士生导师, 主要从事荧光纳米材料、活性药物小分子与生物大分子的相互作用机理及对接模型研究, E-mail: fenglingcui@hotmail.com.

# 1 实验部分

## 1.1 试 剂

酸浆草采摘于河南师范大学西校区, KCl、BaCl<sub>2</sub>、ZnSO<sub>4</sub>、MgSO<sub>4</sub>、MnSO<sub>4</sub>、CaCl<sub>2</sub>、AlCl<sub>3</sub>、Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、AgNO<sub>3</sub>、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 等金属盐和 KI、KIO<sub>3</sub>、KClO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、Na<sub>2</sub>S、K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 等阴离子试剂均购于国药集团化学试剂有限公司, 硫酸奎宁(98%)购于阿拉丁试剂公司, 实验用水均为二次水。

## 1.2 仪 器

碳点的荧光光谱和紫外可见吸收光谱分别用 LS-55 型荧光光谱仪(PerkinElmer, 美国)和 Cary 100 型紫外-可见分光光度计(Agilent Technologies, 美国)进行测量; 50 mL 水热合成反应釜(郑州长城仪器有限公司)用作碳点的水热反应容器; 用 TGL-16G 型离心机(上海安亭科学仪器厂)对所得碳点进行离心处理; NEXUS 傅里叶变换红外拉曼光谱仪(美国尼高力仪器公司)用于样品的结构分析; 使用 JEM 2100 型超分辨透射电子显微镜(日本电子公司)对所得碳点的粒径进行测量; ESCALAB250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(美国赛默飞世尔科技)用于分析所得碳点的元素价态和表面组成。

## 1.3 碳点的制备

把采到的自然生长的酸浆草, 分别用自来水、一次水、二次水清洗干净, 然后烘干研碎, 保存备用。称取 0.300 0 g 干燥过的酸浆草, 转移到 50 mL 密闭的聚四氟乙烯反应釜中, 加入 30 mL 二次水, 在鼓风干燥箱中于 220 ℃ 下反应 12 h, 自然冷却至室温, 将得到的溶液在离心机上以 12 000 r/min 转速下离心 20 min, 除去沉淀物, 上清液用 0.22 μm 的滤膜过滤, 即得到绿色碳点溶液, 然后将其放在 4 ℃ 冰箱中备用。

## 1.4 荧光量子产率的测定

用硫酸奎宁作标准物, 分别扫描碳点和硫酸奎宁溶液在相应激发波长下的吸光度以及它们的荧光发射峰(为了保证再吸收效应的最小化, 所测溶液的吸光度值应小于 0.1), 根据下面的公式计算碳点的荧光量子产率:  $Q = Q_s (I_x/I_s) (A_s/A_x) (\eta_x/\eta_s)^2$ , 其中 s 和 x 分别表示标准物和待测物, Q 表示荧光量子产率, I 表示荧光发射峰的积分面积, A 表示相应激发波长下溶液的吸光度, η 表示溶剂的折射率。

## 1.5 金属阳离子和其他阴离子对碳点荧光性能影响测试

取 100 μL 制备好的碳点溶液于 1 mL 的离心管中, 然后分别加入 K<sup>+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Hg<sup>2+</sup> 等金属阳离子溶液和 I<sup>-</sup>、IO<sub>3</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>、S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>、S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>、S<sup>2-</sup>、CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 等阴离子溶液, 且最终浓度为 50 μmol/L, 然后使用荧光光谱仪在最佳激发波长激发下测定它们的发射光谱。

## 1.6 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 离子的检测

移取 100 μL 的碳点溶液于 1 mL 的离心管中, 然后加入 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 配制不同浓度的 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 溶液, 然后在荧光光谱仪上测定其荧光强度。

# 2 结果与讨论

## 2.1 合成条件的优化

### 2.1.1 酸浆草质量对碳点荧光强度的影响

为了探究酸浆草质量对碳点荧光强度的影响, 首先保持反应温度, 反应时间等其他条件完全一样, 在酸浆草质量不同的条件下合成 4 种碳点溶液, 然后在荧光光谱仪上分别测定它们的荧光强度, 结果如图 1(a)所示。可以看到, 当酸浆草质量增加时, 碳点的荧光强度先增强然后迅速减弱, 当酸浆草质量为 0.300 0 g 时荧光强度最强, 因此选用 0.300 0 g 为最佳质量。

### 2.1.2 反应温度对碳点荧光强度的影响

在最佳质量的基础上, 为了探究反应温度对碳点荧光强度产生的影响, 保证酸浆草质量和反应时间等其他条件完全一样, 分别在 150、180、200、220 ℃ 下合成 4 种碳点溶液, 然后在荧光光谱仪上测定它们的荧光强度, 结果如图 1(b)所示。可以看到, 随着反应温度的升高, 碳点的荧光强度也逐渐增强, 但是考虑到实验的安

全性,选择220℃作为最佳反应温度,此时荧光强度已经足够好。

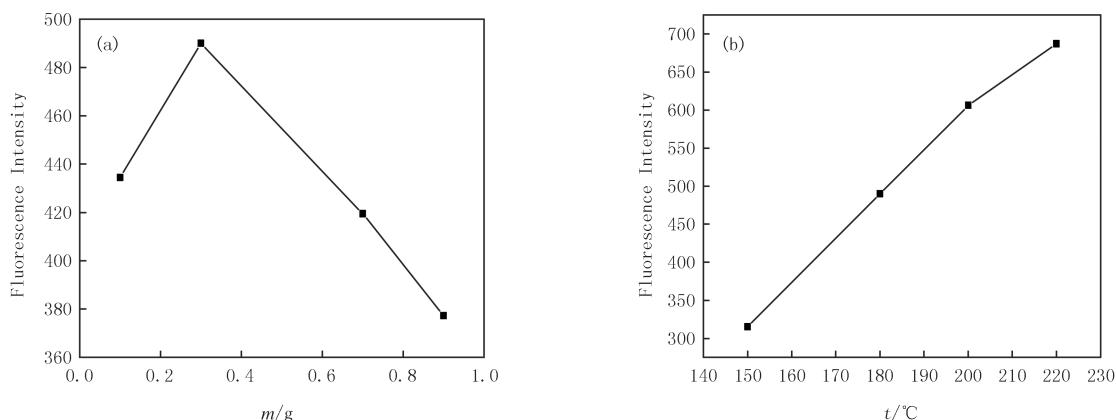


图1 酸浆草质量(a)和反应温度(b)对碳点荧光强度的影响

Fig. 1 The influence of Oxalis mass(a) and reaction temperature(b) on the fluorescence intensity of carbon dots

## 2.2 碳点的表征

图2是合成碳点的透射电镜图(图2(a))和粒径分布图(图2(b)),从图2中可以看到,碳点的形状近似于球形,粒径分布在1.0~3.6 nm,平均粒径约为2.3 nm。此外,用硫酸奎宁做标准物,测得该碳点的荧光量子产率为9.7%,表明该绿色碳点具有良好的发光性能。

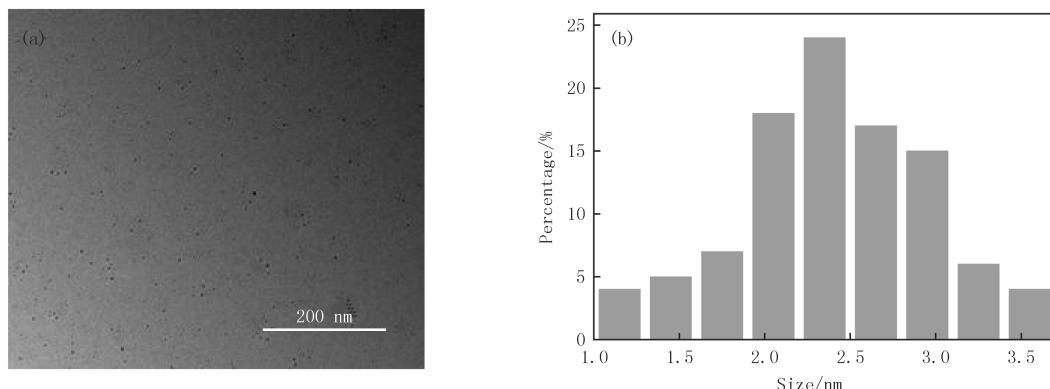


图2 碳点的透射电镜图(a)和粒径分布图(b)

Fig. 2 The TEM image (a) and the particle size distribution diagram (b) of carbon dots

为了探究所得碳点的组成以及表面含有的官能团,采用红外光谱(FT-IR)和X-射线光电子能谱对其进行表征。红外结果图3所示,在2 933 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰是由N—H键的伸缩振动引起的<sup>[14]</sup>,在1 666 cm<sup>-1</sup>和1 578 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰是由C=O的伸缩振动引起的<sup>[15]</sup>,在1 378 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰是由C—N=的伸缩振动引起的<sup>[16]</sup>,在1 045 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰是由C—H的弯曲振动引起的<sup>[17]</sup>,这些结果表明了碳点表面含有丰富的氨基和羧基等亲水性基团。

此外,从碳点的XPS全谱图中(图4(a))

可以看到,在284.8,399.7,531.69 eV处有3个峰,它们分别对应于C1s,N1s,O1s,并且C,N,O 3种元素的原子个数比例分别是70.51%,7.59%,21.89%。然后分别对C1s,N1s,O1s进行高分辨处理,对C1s进行高分

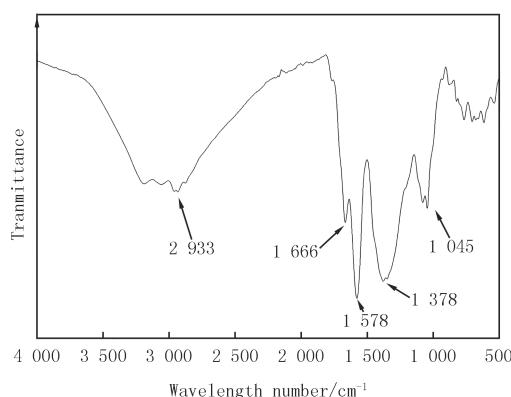


图3 碳点的红外光谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of carbon dots

辨处理(图 4(b))后发现,在 284.6, 285.3, 286.0, 288.2 eV 处出现了 4 个峰,这是由于 C—C/C=C, C—N/C—O, C=N 和 C=O<sup>[18]</sup>的存在。N1s 的高分辨谱图(图 4(c))表明,在 399.62, 400.43, 406.73 eV 处有 3 个峰,这对应于 N—H, C—N 和—NO<sub>3</sub><sup>[19-20]</sup>键。而 O1s 谱图(图 4(d))分别在 531.2 eV 出现 C=O 键的峰,在 532.3 eV 出现 C—OH/C—O—C 键的峰<sup>[21]</sup>。这一结果与碳点的红外结果是一致的。

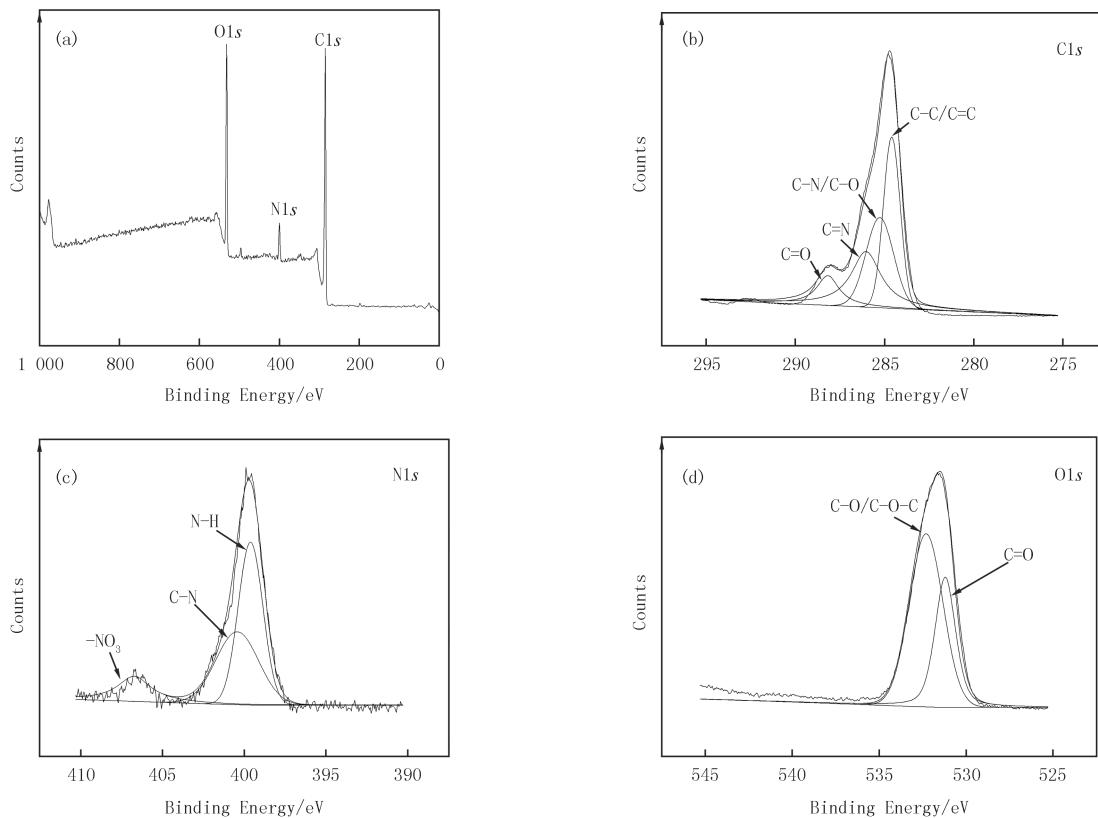


图4 碳点的XPS全谱图(a)和C1s(b), N1s(c), O1s(d)的高分辨图

Fig. 4 XPS spectrum(a), C1s(b), N1s(c), O1s(d) spectrum of the carbon dots

### 2.3 碳点的光学性质

在荧光光谱仪上测定该绿色碳点在不同激发波长下的荧光强度,结果如图 5(a)所示。从图 5(a)中可以看到,得到的绿色碳点具有良好的发光性能。在激发波长为 310~400 nm 范围内,随着激发波长的增加,其荧光强度的最大值不断变化,并且发射带的位置也不断发生变化,这可能与碳点表面含有的复杂基团有关<sup>[22]</sup>。当激发波长为 390 nm 时,该绿色碳点的荧光强度最高,且发射峰位于 492 nm 处。接着通过紫外光谱对该碳点溶液进行表征,结果如图 5(b),从图中可以看到,在 277 nm 时出现明显的紫外吸收,这是由于 C=O 在 n-π\* 之间的跃迁形成的。

### 2.4 离子强度对碳点荧光强度的影响

取相同体积的绿色碳点溶液,向其中分别加入不同浓度的 NaCl 溶液,在最佳激发波长激发下测定其发射光谱,分别得到加入 NaCl 溶液后和未加 NaCl 溶液时碳点荧光强度的值,然后用 F/F<sub>0</sub> 对 NaCl 溶液的浓度做图(F 表示加入 NaCl 溶液后碳点的荧光强度,F<sub>0</sub> 表示未加 NaCl 溶液时碳点的荧光强度),结果如图 6 所示。从图 6 中可以看到,随着 NaCl 溶液浓度的增加,碳点的荧光强度没有受到很大的影响,说明用这种方法合成的碳点不易受离子强度的影响,在不同浓度的 NaCl 溶液中表现出很好的稳定性。

### 2.5 不同金属阳离子对碳点荧光强度的影响

取相同体积最优条件下制备的碳点溶液,向其中分别加入浓度均为 50 μmol/L 的 K<sup>+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Hg<sup>2+</sup> 等不同金属阳离子溶液,然后在最佳激发波长激发下测定其发射光谱,得到荧光强度的值。结果如图 7 所示,从图 7 中可以看到,当加入这些金属阳离子后,碳点的荧光强度没有产生很大的影响,荧光值大都保留在 85% 以上。因此,用这种方法合成的碳点具有很

好的稳定性,不易受外界条件的干扰.

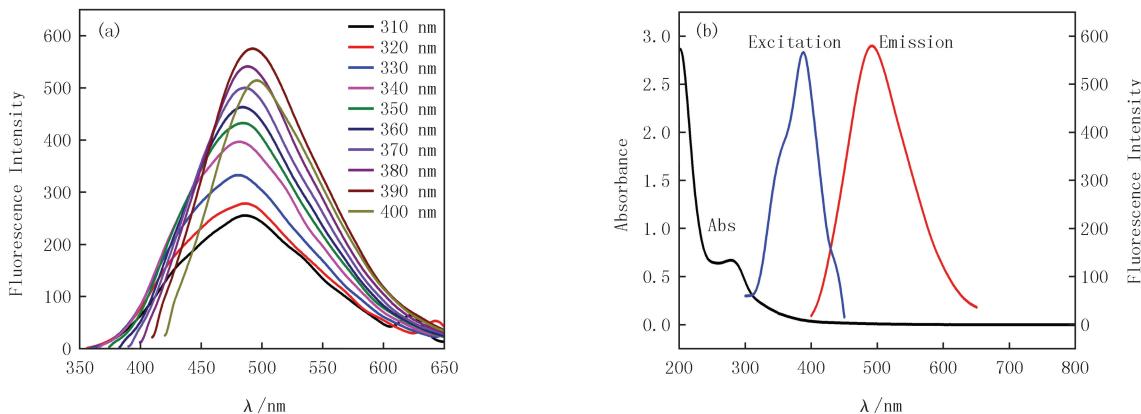


图5 不同激发波长下碳点的荧光光谱图(a)和碳点的紫外可见吸收光谱、荧光激发和发射光谱图(b)

Fig. 5 The fluorescence spectra of carbon dots under different excitation wavelengths(a) and the UV-vis absorption, excitation and emission spectra of carbon dots(b)

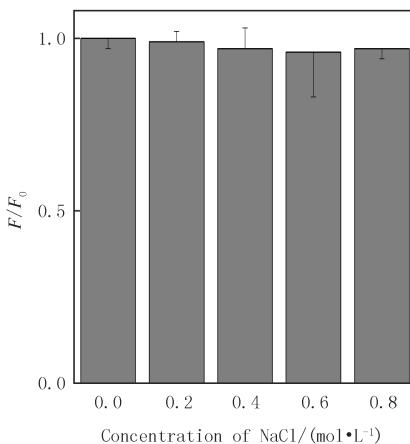


图6 NaCl浓度对碳点荧光强度的影响

Fig. 6 The influence of NaCl concentration on the fluorescence intensity of carbon dots

## 2.6 常见阴离子对碳点荧光强度的影响

取相同体积的绿色碳点溶液,向其中分别加入 $\text{I}^-$ 、 $\text{IO}_3^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$ 等常见阴离子溶液(最终浓度为 $50 \mu\text{mol/L}$ ),然后在最佳激发波长激发下测定其发射光谱,得到荧光强度的值,处理数据后做图.结果如图8所示,可以看到,大多数阴离子的加入都不影响碳点的荧光强度,而加入 $\text{CrO}_4^{2-}$ 后,碳点的荧光强度出现了一定程度的猝灭,这表明该绿色碳点对 $\text{CrO}_4^{2-}$ 具有特定的选择性,可以用来检测 $\text{CrO}_4^{2-}$ .

取相同体积的绿色碳点溶液,向其中分别加入不同浓度的 $\text{CrO}_4^{2-}$ ,然后在荧光光谱仪上在最佳激发波长激发下测定其

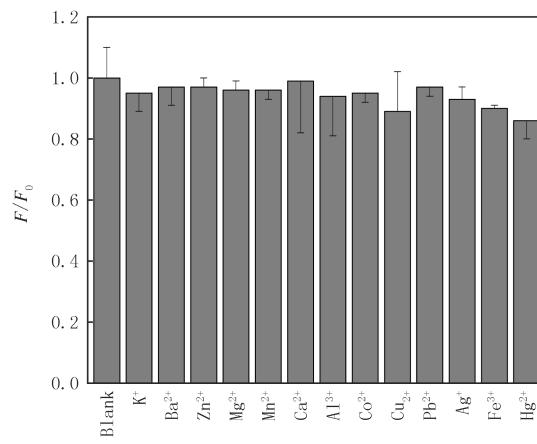


图7 不同金属阳离子对碳点荧光强度的影响

Fig. 7 The influence of different metal ions on the fluorescence intensity of carbon dots

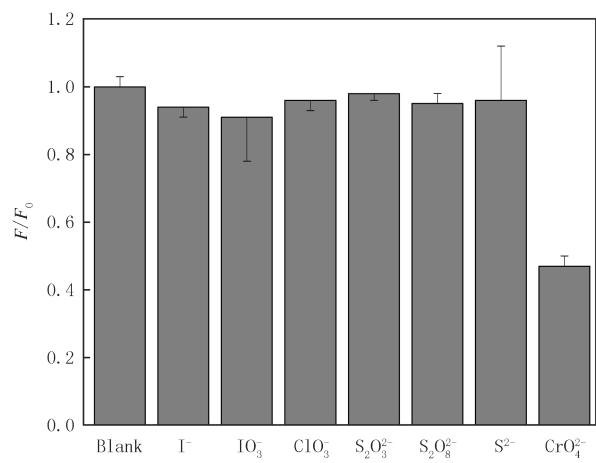


图8 常见阴离子对碳点荧光强度的影响

Fig. 8 The influence of common anions on the fluorescence intensity of carbon dots

发射光谱,然后根据荧光强度的值做图,如图9(a),可以看到,随着 $\text{CrO}_4^{2-}$ 浓度的不断增加,碳点的荧光强度逐渐降低,当 $\text{CrO}_4^{2-}$ 浓度在10~80  $\mu\text{mol/L}$ 时 $F/F_0$ 与 $\text{CrO}_4^{2-}$ 的浓度之间存在较好的线性关系,如图9(b)所示,线性方程为 $F/F_0 = -0.00235C + 0.9628$ ,其中C为 $\text{CrO}_4^{2-}$ 的浓度,相关性系数平方为 $R^2 = 0.9913$ 。此外,还分别测得了11个空白样品的荧光强度,计算得出检测限为3.60  $\mu\text{mol/L}$ 。

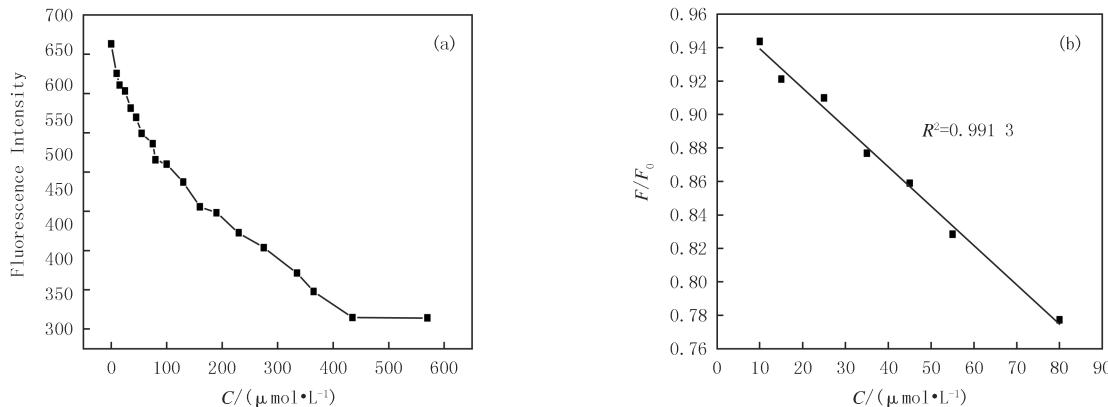


图9  $\text{CrO}_4^{2-}$ 浓度对碳点荧光强度的影响(a)和 $F/F_0$ 与 $\text{CrO}_4^{2-}$ 浓度之间的线性关系(b)

Fig.9 The influence of  $\text{CrO}_4^{2-}$  concentration on the fluorescence intensity of carbon dots(a) and the linear relationship of  $F/F_0$  and the  $\text{CrO}_4^{2-}$  concentrations(b)

### 3 结 论

以天然酸浆草为碳源,使用一锅水热法在220  $^{\circ}\text{C}$ 下反应12 h合成了平均粒径约为2.3 nm的绿色荧光碳点。该碳点具有较高的荧光性能和较好的稳定性,在277 nm处有明显的紫外吸收,最佳激发波长为390 nm,最佳发射波长为492 nm。此外,该碳点对溶液中的 $\text{CrO}_4^{2-}$ 表现出特定的响应,并且在 $\text{CrO}_4^{2-}$ 浓度为10~80  $\mu\text{mol/L}$ 时 $F/F_0$ 与 $\text{CrO}_4^{2-}$ 的浓度之间存在较好的线性关系,线性方程为 $F/F_0 = -0.00235C + 0.9628$  ( $R^2 = 0.9913$ ),其中C为 $\text{CrO}_4^{2-}$ 的浓度,因此可以将这种方法应用于溶液中 $\text{CrO}_4^{2-}$ 的检测。该方法简便,易于操作,不需要复杂的实验设备,具有一定的应用前景。

### 参 考 文 献

- [1] ZHANG Q, HUANG J Q, QIAN W Z, et al. The road for nanomaterials industry:a review of carbon nanotube production, post-treatment, and bulk applications for composites and energy storage[J]. Small, 2013, 9(8): 1237-1265.
- [2] DUARAH R, KARAK N. Facile and ultrafast green approach to synthesize biobased luminescent reduced carbon nanodot: an efficient photocatalyst[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(10): 9454-9466.
- [3] 崔凤灵,蔡林,刘彩,等.水热法合成荧光纳米碳点用于选择性测定 $\text{Bi}^{3+}$ [J].河南师范大学学报(自然科学版),2019,47(2):41-46.  
CUI F L, CAI L, LIU C, et al. Synthesis of fluorescence carbon nanodots using one-pot hydrothermal treatment for  $\text{Bi}^{3+}$  detection[J]. Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition), 2019, 47(2): 41-46.
- [4] PAL T, MOHIYUDDIN S, PACKIRISAMY G. Facile and green synthesis of multicolor fluorescence carbon dots from curcumin: In vitro and in vivo bioimaging and other applications[J]. ACS Omega, 2018, 3(1): 831-843.
- [5] CAYUELA A, SORIANO M, CARRILLO-CARRION C, et al. Semiconductor and carbon-based fluorescent nanodots: the need for consistency[J]. Chemical Communications, 2016, 52(7): 1311-1326.
- [6] XU X Y, RAY R, GU Y L, et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(40): 12736-12737.
- [7] DONG X C, SHI Y M, HUANG W, et al. Electrical detection of DNA hybridization with single-base specificity using transistors based on CVD-grown graphene sheets[J]. Advanced Materials, 2010, 22(14): 1649-1653.
- [8] SUN Y P, ZHOU B, LIN Y, et al. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(24): 7756-7757.
- [9] ZHANG M, ZHAO X, FANG Z, et al. Fabrication of HA/PEI-functionalized carbon dots for tumor targeting, intracellular imaging and gene delivery[J]. RSC Advances, 2017, 7(6): 3369-3375.

- [10] FENG S H,XU R R.New materials in hydrothermal synthesis[J].Accounts of Chemical Research,2001,34(3):239-247.
- [11] ZHANG B,LIU C Y,LIU Y.A novel one-step approach to synthesize fluorescent carbon nanoparticles[J].European Journal of Inorganic Chemistry,2010,28:4411-4414.
- [12] GOLDONI M,CAGLIERI A,POLI D,et al.Determination of hexavalent chromium in exhaled breath condensate and environmental air among chrome plating workers[J].Analytica Chimica Acta,2006,562(2):229-235.
- [13] 陈丽琼,霍巨垣,王欣,等.六价铬测定方法研究进展[J].理化检验(化学分册),2015,51(8):1208-1212.  
CHEN L Q,HUO J Y,WANG X,et al.Recent advances of researches on determination of hexavalent chromium[J].Physical Testing and Chemical Analysis,Part B:Chemical Analysis,2015,51(8):1208-1212.
- [14] LIU S, TIAN J Q, WANG L, et al. Hydrothermal treatment of grass: A low-cost, green route to nitrogen-doped, carbon-rich, photoluminescent polymer nanodots as an effective fluorescent sensing platform for label-free detection of Cu(II) ions[J]. Advanced Materials, 2012, 24(15):2037-2041.
- [15] ZHANG Y,WANG Y,GUAN Y F,et al.Uncovering the pKa dependent fluorescence quenching of carbon dots induced by chlorophenols [J].Nanoscale,2015,7(14):6348-6355.
- [16] JIANG K,SUN S,ZHANG L,et al.Red,green and blue luminescence by carbon dots:Full-color emission tuning and multicolor cellular imaging[J].Angewandte Chemie,2015,54(18):5360-5363.
- [17] YANG Y H,CUI J H,ZHENG M T,et al.One-step synthesis of amino-functionalized fluorescent carbon nanoparticles by hydrothermal carbonization of chitosan[J].Chemical Communications,2012,48(3):380-382.
- [18] ZENG Y W,MA D K,WANG W,et al.N,S co-doped carbon dots with orange luminescence synthesized through polymerization and carbonization reaction of amino acids[J].Applied Surface Science,2015,342:136-143.
- [19] LIN P Y,HSIEH C W,KUNG M L,et al.Eco-friendly synthesis of shrimp egg-derived carbon dots for fluorescent bioimaging[J].Journal of Biotechnology,2014,189:114-119.
- [20] XU X W,ZHANG K,ZHAO L,et al.Aspirin-based carbon dots,a good biocompatibility of material applied for bioimaging and anti-inflammation[J].ACS Applied Materials & Interfaces,2016,8(48):32706-32716.
- [21] RAMANAN V,THIYAGARAJAN S K,RAJI K,et al.Outright green synthesis of fluorescent carbon dots from eutrophic algal blooms for in vitro imaging[J].ACS Sustainable Chemistry & Engineering,2016,4(9):4724-4731.
- [22] SAHU S,BEHERA B,MAITI T K,et al.Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice:application as excellent bio-imaging agent[J].Chemical Communications,2012,48(70):8835-8837.

## Synthesis of green fluorescent carbon dots and their application in the detection of CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Cui Fengling,Feng Huihui,Cai Lin,Liu Cai

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

**Abstract:** Using the natural Oxalis as raw material, one pot hydrothermal reaction was used to prepare the green fluorescent carbon dots with an average particle size of 2.3 nm. After being characterized by ultraviolet and fluorescence spectra, we found that there was an obvious ultraviolet absorption at 277 nm. The optimal excitation wavelength was 390 nm, and the optimal emission wavelength was 492 nm and the quantum yield was 9.7%. In addition, the fluorescence properties of the synthesized carbon dots have not been greatly affected in the presence of different concentrations of NaCl solution, common metal cations and most anions, showing good stability. The further studies showed that the fluorescence intensity of the carbon dots quenched to a certain extent in the presence of CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, and showed a good linear relationship with the concentration of CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> at 10-80 μmol/L. Therefore, the green fluorescent carbon dots can be used to detect the CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and the detection limit was 3.60 μmol/L.

**Keywords:** carbon dots; hydrothermal method; fluorescence; the detection of CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

[责任编辑 赵晓华 陈留院]