

掺氮高荧光碳点的一步法制备及对痕量 Hg(II)离子的选择性检测

张筱喆 张文君 张祖星 肖长河 王万华 潘 乐 沈玉华*

(安徽大学化学化工学院, 安徽大学清洁能源与绿色催化创新实验室, 合肥 230601)

摘要: 采用一步水热法制备了一种水溶性的、具有良好荧光性能的掺氮碳量子点(N-碳点), 其尺寸大小均匀, 约为 7 nm。N-碳点的荧光强度随 N 的掺杂量、水热反应温度、溶液的 pH 值而改变。在最佳反应条件下所制备的 N-碳点的荧光量子产率高达 24.4%。该 N-碳点作为一种简单、低成本的荧光探针用于检测痕量 Hg²⁺, 具有高选择性和高灵敏度的特点, 其最低检测极限可达 0.02 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (4.012 ng)。

关键词: N-碳点; 荧光性能; 荧光探针; 检测; 汞离子

中图分类号: O614.24⁺1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2015)01-0001-06

DOI: 10.11862/CJIC.2015.027

One Step Preparation of N-doped Carbon Dots with High Fluorescence Yield for Selective Detection of Mercury(II) Ion

ZHANG Xiao-Zhe ZHANG Wen-Jun ZHANG Zu-Xing XIAO Chang-He

WANG Wan-Hua PAN Le SHEN Yu-Hua*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Lab for Clean Energy & Green Catalysis, Anhui University, Hefei 230601, China)

Abstract: The water soluble and nitrogen doped carbon quantum dots (N-CDs) with excellent fluorescence performance were fabricated by one step hydrothermal method. The size of N-CDs is homogeneous and about 7 nm. The fluorescent intensity of N-CDs changed with the content of N, reaction temperature and pH value. In the optimal condition, the fluorescence quantum yield of N-CDs reached 24.4%. The N-CDs was found to be a simple, lowcost, high selective and sensitive fluorescent probe for the detection of Hg²⁺ ions with a detection limit as low as 0.02 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (4.012 ng).

Key words: N-doped carbon quantum dot; fluorescence performance; fluorescent probe; detection; mercury ion

0 引 言

二价汞离子属于高毒性重金属离子, 被公认为最危险且普遍存在的污染物之一^[1], 其可以轻易地穿透人体皮肤、呼吸道、消化道进入人体内, 并且破坏人体中枢神经及内分泌系统, 对人体健康造成严重威胁^[2]。据联合国环境规划署估计, 全球每年二价汞的排放量达到 4 400~7 500 吨。因此, 研究人员花

了大量的精力去开发高效、灵敏、有选择性地检测 Hg²⁺ 的方法。与原子吸收发射光谱、原子荧光光谱、电感耦合等离子体质谱和极谱法^[3]相比, 荧光探针技术^[4]具有高灵敏度、高效率的优点^[5], 因而更加引起了研究人员的广泛关注。这些荧光探针包括有机分子^[6]、金属纳米团簇^[7]、半导体量子点等。然而, 以上这些荧光材料有的合成方法复杂、有的含有毒有害物质、有的价格昂贵。因此, 寻找一种简单、无毒、

收稿日期: 2014-07-28。收修改稿日期: 2014-10-12。

国家自然科学基金(No.21173001, 21371003)

*通讯联系人。E-mail: yhshen@ahu.edu.cn

经济的新型荧光探针材料十分必要^[8]。

近年来,一种具有荧光的新型碳基纳米材料碳点(CDs)引起了研究者的广泛兴趣,作为碳基纳米材料家族的新成员,碳点具有激发波长与发射波长可调谐,发射稳定,良好的耐光漂泊等优异的荧光性能^[9]。此外,荧光碳点较其他无机纳米材料还具有制备成本低、生物安全性高,绿色环保等特性,使其已开始应用于荧光探针^[10]、细胞显影^[11]、生物标记^[12]等领域。合成碳点的碳源包括无机和有机两种,无机碳源主要为石墨、活性炭、蜡烛燃烧灰、单/多壁碳纳米管和油烟等。制备方法包括电化学法、普通酸氧化法,超声辅助酸氧化法及激光辅助法制备等^[13]。但上述方法制备所得碳点荧光量子产率较低,基本不超过 10%。有机碳源主要为碳水化合物、柠檬酸及柠檬酸铵盐和其他含碳化合物等,制备方法包括直接有机物碳化法、热分解法、微波辅助制备法^[14]等,然而制得的荧光碳点稳定性和均匀性难以得到保证,也存在荧光量子产率低等缺点。

本文利用尿素为氮源、柠檬酸为碳源,采用简单的一步水热方法成功地制备了一种氮掺杂的具有高荧光量子点产率、良好荧光稳定性和水溶性的蓝色荧光碳点。更为重要的是,制备的荧光 N-碳点在痕量 Hg^{2+} 离子存在下,能够选择性的发生荧光猝灭。其对 Hg^{2+} 离子的检出限低达 $0.02 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 是一种极为有效的 Hg^{2+} 离子荧光检测剂。

1 实验部分

1.1 试剂

柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 分析纯), 尿素($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, 分析纯), 二氯化汞(HgCl_2 , 分析纯), 硝酸银、硝酸镉、硝酸铅、硝酸钡、硝酸铜、硝酸亚铁、硝酸镍、硝酸钙、硝酸钠、硝酸钾、硝酸铝、硝酸锌、硝酸铵、氯化钠、硫酸钠、硫化钠、硝酸。以上所有的化学药品均购买于国药集团试剂公司, 未进一步纯化。实验室所用的水为超纯水, Milli Q 所制得。

1.2 仪器及表征

丹东浩元仪器有限公司生产的 DX-2700 型 X 射线衍射仪, 采取 $\text{Cu K}\alpha$ 射线(波长为 0.154056 nm)。扫描速度为 $6^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 测试电压为 35 kV , 电流为 25 mA 。NEXUS-870 型傅里叶变换红外光谱仪红外表征, 采用溴化钾压片, 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描范围 $400\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。UV3600 紫外可见分光光度计(日本岛津公司), 扫描范围: $200\sim 800 \text{ nm}$; 采样间隔: 1 nm ;

扫描速度: 中速; 光度模式: Abs。F-4600 荧光光谱仪。ESCALAB-MKII 光谱仪(VG Co.U.K.), Via-Reflex 英国雷尼绍公司激光共聚焦拉曼光谱, 原子力显微镜 AFM(Veeco Multimode 8)。Zetasizer ZS90 纳米激光粒径仪测量。

1.3 荧光 N-碳点的合成

将 1 g 柠檬酸和 0.7 g 尿素超声溶解于 30 mL 去离子水中(有机混合物总含氮量即掺 N 元素 $W_N=9.61\text{wt}\%$), 形成透明溶液, 然后转入聚四氟乙烯为衬底的高压釜内, 密封后分别于 120 、 130 、 140 、 150 、 160 、 180 、 200°C 水热反应 5 h 。反应结束后, 自然冷却到室温即得到棕黄色澄清溶液, 再用截留分子量为 3500 Da 的透析袋透析一晚, 冷冻干燥后即得到掺氮的碳点(以下简称 N-碳点), 根据所得固体粉末质量和所用反应物质量计算得 N-碳点产率为 38% 。N-碳点的实际使用浓度为质量百分比浓度, 是将冷冻干燥后的量子点粉末经计算而配制成水溶液的。除特指外, N-碳点溶液的浓度均为 $0.01 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

为了探讨掺 N 量对 N-碳点荧光强度的影响, 分别加入 0 、 0.2 、 0.4 、 0.5 、 1.0 g 尿素水热制备了另 5 种掺 N 分别为 $0.00\text{wt}\%$ 、 $3.89\text{wt}\%$ 、 $6.66\text{wt}\%$ 、 $7.77\text{wt}\%$ 和 $11.6\text{wt}\%$ 的碳点, 温度为 180°C , $\text{pH}=7$, 反应 5 h , 分别测试其荧光强度。

为了探讨 pH 对所制备 N-碳点的荧光强度的影响, 将在温度为 180°C , 掺 N 质量分数 $W_N=9.61\text{wt}\%$, 反应 5 h 后得到的荧光碳点溶液, 分别通过调节酸碱度配制了 9 种 pH 值分别为 1 、 2 、 3 、 4 、 5 、 7 、 8 、 10 、 11 的碳点溶液, 测试其荧光强度。

1.4 量子产率的测定

将碳点配制成溶液后测试其紫外可见吸收光谱及荧光光谱($\lambda_{\text{ex}}=350 \text{ nm}$)。将荧光峰的积分面积 F 及相应的吸收值 A ($\lambda_{\text{em}}=430 \text{ nm}$) 代入如下公式:

$$\Phi_x = \Phi_s (n_x/n_s)^2 (A_s/A_x) (F_x/F_s) \quad (1)$$

Φ_x 为测试样品的荧光量子效率, Φ_s 表示标准物质的荧光量子效率, n 表示溶剂的折光指数。实验中采用的标准物为罗丹明 B(荧光量子效率为 90%)。计算得到的荧光量子点产率为 24.4% 。

1.5 荧光 N-碳点对 Hg^{2+} 的检测

取在最适宜条件下制备好的 $W_N=9.61\text{wt}\%$ 的荧光碳点粉末 0.075 mg , 分散于 1 mL 去离子水中配制成实际浓度为 $0.075 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的荧光碳点溶液, 然后调节 $\text{pH}=7.0$, 加入 1 mL 不同浓度的 Hg^{2+} 溶液, 混合均匀后测定其荧光发射光谱强度($\lambda_{\text{ex}}=350 \text{ nm}$)。实

验平行测定 3 次。

2 结果与讨论

2.1 荧光 N-碳点形貌、组成、物相及微观结构

由图 1a 可以看出, 水热反应温度为 180 °C, 掺 N 质量分数为 9.67% 制备的 N-碳点分散均匀, 没有聚集现象, 其尺寸大小较均一, 约为 7 nm。图 1b 为 N-碳点的 Raman 光谱。可以看到, 在 1 352 cm^{-1} , 1 597 cm^{-1} 位置有 2 个碳的特征峰, 分别对应于其源于碳点中石墨碳的结构 D 带和归因于碳点中无定型碳 G 带。D 带峰弱于 G 带峰, 说明所制备的 N-碳点中无定型碳较石墨碳成分稍多。图 1c 为 N-碳

点的 XRD 图。可以发现, 在 2θ 为 $10^\circ \sim 70^\circ$ 范围内出现一宽衍射峰, 说明 N-碳点主要是无定型碳。在 $2\theta = 27.2^\circ$ 处的 1 个稍尖的小峰, 对应于石墨碳的 (002) 晶面, 说明制备的 N-碳点是无定型碳和石墨碳的复合体。N-碳点的傅里叶红外光谱如图 1d 所示。在 3 430 cm^{-1} 附近的宽峰为 C-OH 和 N-H 的伸缩振动峰; 在 1 128 cm^{-1} 处为 C-NH-C 的不对称伸缩振动峰; 1 572 cm^{-1} 处为 N-H 的弯曲振动峰; 1 635 cm^{-1} 处为 C=O 的振动特征峰。1 082 cm^{-1} 处为环氧基的弯曲振动峰。从以上的分析我们可以知道碳点表面含有: -OH、环氧基、C=O、C-N(C=N)、-NH 等极性基团, 有利于与金属离子配位结合而进行检测。

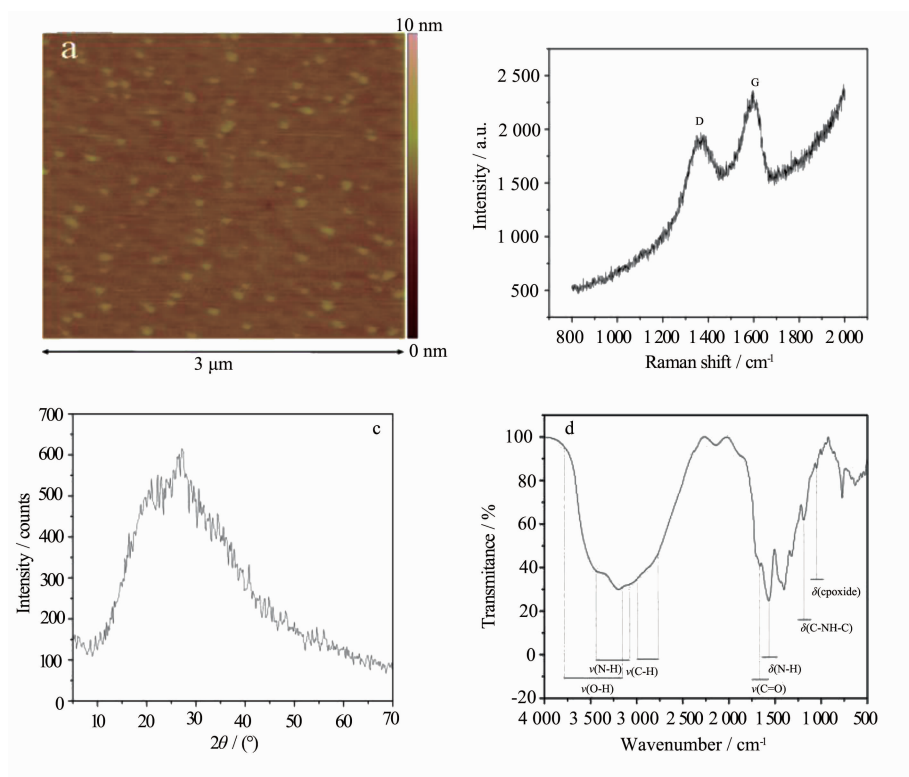


图 1 N-碳点的(a)AFM 图; (b)拉曼光谱图; (c)XRD 图; (d)FTIR 光谱(反应温度为 180 °C, $W_N=9.61\text{wt}\%$, $\text{pH}=7$)

Fig.1 AFM image(a), Raman spectrum(b), XRD pattern(c) and FTIR spectrum(d) of N-CDs prepared at 180 °C ($W_N=9.61\text{wt}\%$ and $\text{pH}=7$)

图 2a 为 N-碳点的 X 射线光电子能谱。可以发现, 碳点主要由碳元素、氧元素、氮元素组成。从图 2 (b) 中 $\text{C}1s$ 分峰可知, 碳点表面的碳元素主要形成了 sp^2 杂化的 C=C/C-C (284.75 eV), 以及 C=O (286.15 eV) 和 287.1 eV 的 C-N。X 射线光电子能谱分析说明碳点掺杂 N, 并且表面富含羟基、羧基等基团, 与红外光谱分析相吻合。

2.2 荧光 N-碳点的紫外可见与荧光光谱

当我们分别用 290、310、330、350、370、390、410、430 nm 的激发波长激发 N-碳点, 发现其最大发射波长随着激发波长的变化而变化(图 3a), 最大荧光发射峰在 430 nm 左右, 且对应最大激发峰在 350 nm 左右, 与其紫外吸收位于 346 nm 的峰(图 3b, 典型的芳香族 π 系统吸收)相符。

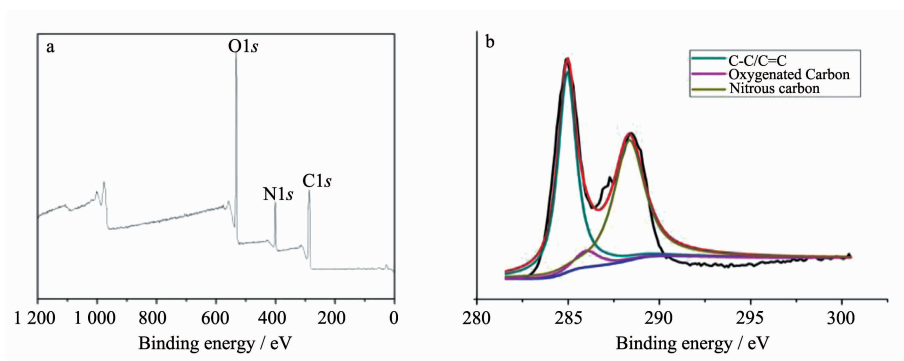


图 2 N-碳点的 XPS 总谱 (a)和 C1s 的 XPS 谱图 (b)

Fig.2 XPS survey spectrum of the score (a) and C1s of N-CDs (b)

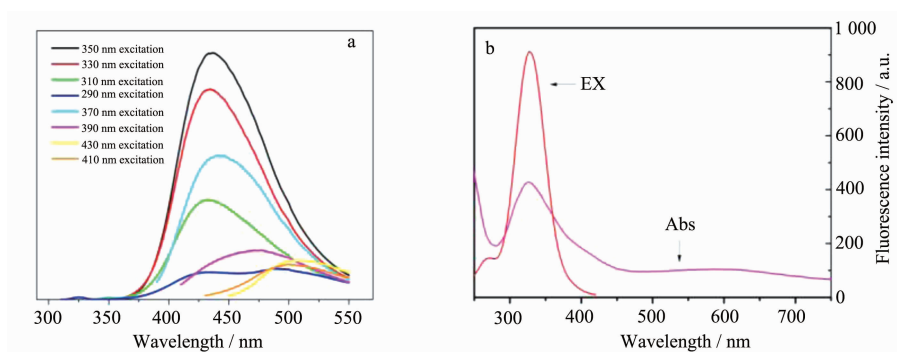


图 3 (a)N-碳点溶液在不同激发波长激发的荧光光谱图; (b)N-碳点溶液的紫外-可见光谱和荧光激发光谱图

Fig.3 (a)Emission spectra of the CDs with excitation of different wavelength; (b)UV-Vis absorption and Fluorescence excitation spectra of the CDs

2.3 N 含量、水热温度和溶液 pH 对 N-碳点荧光性能的影响

图 4a 为不同掺 N 量所制备的 6 种 N-碳点的荧光光谱($\lambda_{\text{ex}}=350\text{ nm}$)。从图上可以观察到 N 含量对波长影响不大,但其荧光强度有明显影响。N-碳点的荧光强度开始随着 N 含量的增加而增强,当掺 N 量为 9.61wt%时,所得 N-碳点荧光强度达到最大。再继续增大 N 含量时,N-碳点荧光强度又降低。可见,掺 N 量的不同对 N-碳点的荧光强度有非常大的影响,但并非 N 含量越多越好。在该实验条件下,掺杂 N 的量为 $W_{\text{N}}=9.61\text{wt}\%$ 时是最佳条件。

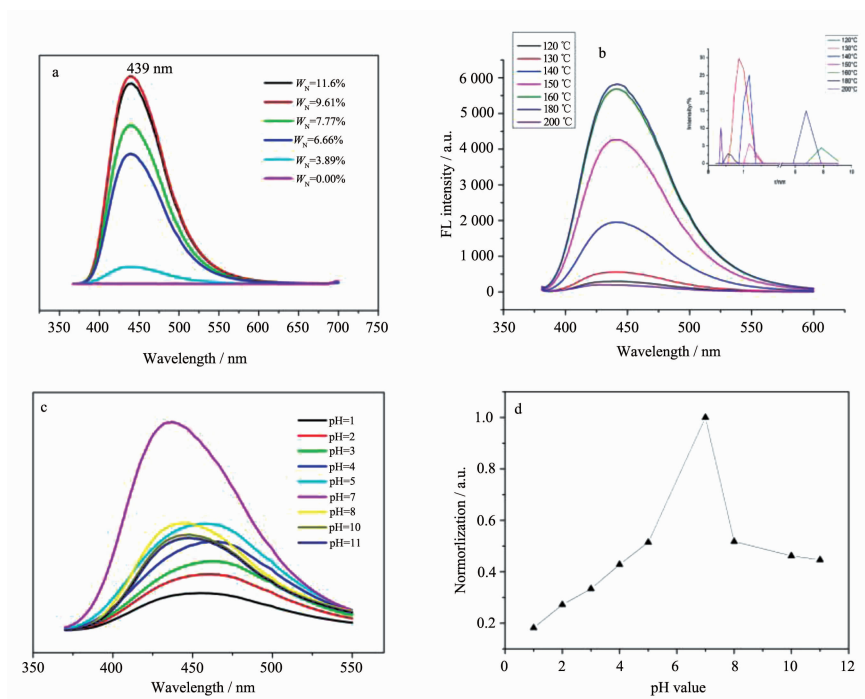
图 4b 反映了不同制备温度对 N-碳点荧光强度的影响($\lambda_{\text{ex}}=350\text{ nm}$),我们发现 N-碳点的尺寸随着温度改变而发生变化,对应温度下所得 N-碳点的颗粒分布见图 4b 插图。当水热温度低于 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或者达到 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$,荧光强度均较低,在该温度范围内的 N-碳点尺寸小于 2 nm 。160 和 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水热温度所制备的 N-碳点粒径较大为 $6\sim 9\text{ nm}$,与原子力显微镜测量的数据相符合,荧光强度也相对较大。其中 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时

N-碳点的荧光强度最高,因此 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水热温度为最佳反应温度。由结果可以看出,在本实验所讨论的 N-碳点粒径范围($1\sim 9\text{ nm}$)内,随着粒径的增大,其荧光强度也增大。

不同 pH 值溶液中 N-碳点的荧光光谱见图 4c。我们发现了一个有趣的现象,所制备的 N-碳点的荧光强度受溶液 pH 值的影响较大。当 $\text{pH}=7$ 时,碳点溶液的荧光最强。将各不同 pH 值条件下 N-碳点荧光强度对溶液 $\text{pH}=7$ 时最佳荧光强度作的归一化处理如图 4d,可以看出碳点的荧光强度先随着 pH 值的增加而增强,当 $\text{pH}=7$ 时荧光最强,随后荧光强度又急剧降低。因此,荧光 N-碳点的最适 pH 值为 7。

2.4 N-碳点用于荧光探针检测痕量 Hg^{2+}

选择合适的荧光 N-碳点浓度用于定量地检测 Hg^{2+} 是至关重要的,当 $\text{pH}=7$ 时,碳点荧光强度与其浓度的关系如图 5a 所示($\lambda_{\text{ex}}=350\text{ nm}$)。发现当碳点浓度较低时($0.01\sim 0.075\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$),其荧光强度与浓度呈线性关系,碳点浓度继续增大,其荧光强度反而呈现出降低趋势。其线性回归方程如方程(2)所示。



Inset of (b): Particle size of N-CDs at different reaction temperatures

图 4 不同掺 N 量(a)、不同水热反应温度(b)和溶液 pH 值(c)对 N-碳点荧光强度的影响;(d)不同 pH 值下荧光强度的归一化处理

Fig.4 Influence of different N-doped amount(a), different reaction temperatures(b) and different pH values(c) on the FL intensity of N-CDs; (d) Normalized FL intensity of N-CDs at different pH values

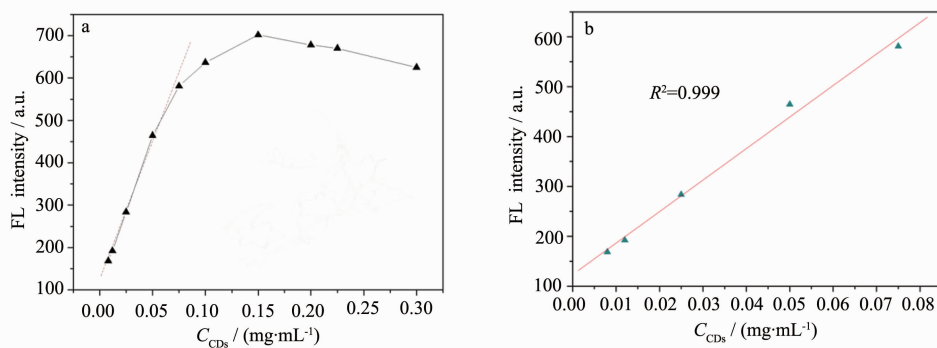


图 5 (a) N-碳点的荧光强度随浓度的变化; (b) 低浓度时荧光强度与浓度的线性关系(pH=7)

Fig.5 (a) Concentration-dependent FL response of N-CDs; (b) Linear response range of N-CDs with lower concentrations (pH=7)

$$F = 10\,353C_{\text{CDs}} + 99.08 \quad (2)$$

因此,我们选择最大碳点浓度为 $0.075 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 用于 Hg^{2+} 定量检测^[15]。

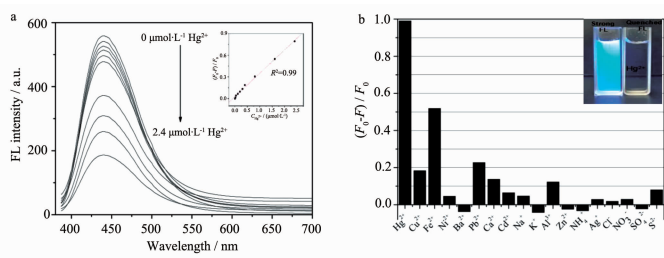
为了研究 N-碳点检测 Hg^{2+} 的灵敏度,在室温下,以 $0.075 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ N-碳点溶液在 pH=7 的条件下作为荧光探针检测不同浓度的 Hg^{2+} 离子,见图 6a。结果表明,虽然 Hg^{2+} 浓度逐渐增大,混合液荧光发射光谱最大波长仍为 430 nm; 即使在 $0.02 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时仍然可以看出明显的荧光淬灭现象,所以我们认为 Hg^{2+} 检测极限可以达到 $0.02 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (4.012 ng)。

从发射光谱图我们得到线性回归方程(3):

$$(F_0 - F)/F_0 = 0.028\,3 + 0.324C \quad (3)$$

方程 3 中, F_0 和 F 分别代表未加入和加入 Hg^{2+} 时 N-CDs 溶液的荧光强度。 C 为待测样中 Hg^{2+} 浓度。

为了解本实验中所制备的荧光碳点对 Hg^{2+} 是否具有选择性,我们选取了其他多种重金属离子例如: Ag^+ 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 以及其他常见阴阳离子例如: Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Al^{3+} 、 NH_4^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 S^{2-} 等进行荧光检测选择性实验。用于实验的荧光碳点的浓度为 $0.075 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 重金属离子的浓



From top to bottom: $C=0, 0.02, 0.04, 0.12, 0.2, 0.3, 0.4, 0.8, 1.6$ and $2.4 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\lambda_{\text{ex}}=350 \text{ nm}$; Inset of (a): Stern-Volmer plot of FL quenching of the N-CDs by Hg^{2+} ; Inset of (b): Photograph of N-CDs fluorescence (left) and fluorescence quenching after adding Hg^{2+} (right)

图 6 (a)加入不同浓度的 Hg^{2+} 的 N-碳点溶液($0.075 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, $\text{pH}=7$)荧光发射光谱; (b)N-碳点对 Hg^{2+} 的荧光选择性检测

Fig.6 (a)FL response of CDs ($0.075 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) upon addition of Hg^{2+} with various concentrations in a $\text{pH}=7$ solution;

(b) Selectivity of the N-CDs-based sensor for Hg^{2+} detection over other ions in $\text{pH}=7$ solution

度均为 $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, Hg^{2+} 浓度为 $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 其他阴阳离子的浓度均为 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液 pH 值均为 7。如图 6b 所示, 只有 Hg^{2+} 离子能使荧光碳点猝灭度 $(F_0-F)/F_0=99.2\%$ 接近 100%。其猝灭效果如图 6b 插图所示, 未加入 Hg^{2+} 之前, 如左图发出强烈的蓝色荧光, 当加入 Hg^{2+} 后, 如右图蓝色荧光几乎完全猝灭。我们将样品用于实验室废水, 得到了与插图相同的实验效果。由此可知, 我们制备的 N-碳点是一种高效的具有单一选择性的 Hg^{2+} 检测探针。其作用机理可能是: 由于在 N-碳点表面富含 OH、环氧基、C=O、C-N(C=N)、NH 基团, 其均可通过孤对电子与金属离子配位, 而 Hg^{2+} 相对其他金属离子而言有较大的原子半径, 更容易与碳点表面的极性基团的 O 和 N 原子配位结合, 而且配位时更容易发生极化和变形, 从而导致 N-Hg 等键的共价键成分增大, 键也更稳定, 使 Hg^{2+} 与碳点作用而发生荧光猝灭现象, 这与文献报道一致^[16]。

3 结 论

本实验以廉价的柠檬酸、尿素为原料, 简单的水热法一步合成了具有良好荧光性质的氮掺杂的荧光碳点, 并获得了最佳水热反应温度(180°C)、最佳掺 N 量 $W_N=9.61\text{wt}\%$ 和最佳 pH 值(7)。在最佳条件下所合成的碳点尺寸均匀, 大小约为 7 nm , 其表面富含 -OH、环氧基、C=O、C-N(C=N)、NH 等官能团, 使 N-碳点具有良好的水溶性。N-碳点在紫外光照射下发蓝色荧光, 其荧光量子产率高达 24.4% 。作为荧光探针, N-碳点对 Hg^{2+} 检测具有高选择性和高灵敏性, 检测极限达 $0.02 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (4.012 ng)。

参考文献:

- [1] Wu D, Huang X, Deng X, et al. *Anal. Methods*, **2013**, *5*(12): 3023
- [2] ZHANG Rui-Xing(张瑞兴), LIU Shu(刘舒), PI Zi-Feng(皮子凤), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2014**, *35*(6):1146-1151
- [3] Leopold K, Foulkes M, Worsfold P. *Anal. Chim. Acta*, **2010**, *663*(2):127-138
- [4] Quang D T, Kim J S. *Chem. Rev.*, **2010**, *110*(10):6280-6301
- [5] Gong Y J, Zhang X B, Chen Z, et al. *Analyst*, **2012**, *137*(4): 932-938
- [6] Gonçalves M S T. *Chem. Rev.*, **2008**, *109*(1):190-212
- [7] Shang L, Dong S, Nienhaus G U. *Nano Today*, **2011**, *6*(4): 401-418
- [8] Lin Y H, Tseng W L. *Anal. Chem.*, **2010**, *82* (22):9194-9200
- [9] Bourlinos A B, Stassinopoulos A, Anglos D, et al. *Chem. Mater.*, **2008**, *20*(14):4539-4541
- [10] Zhou L, Lin Y, Huang Z, et al. *Chem. Commun.*, **2012**, *48*(8): 1147-1149
- [11] Fang Y, Guo S, Li D, et al. *Acs Nano*, **2011**, *6*(1):400-409
- [12] Zhu S, Zhang J, Qiao C, et al. *Chem. Commun.*, **2011**, *47*(24): 6858-6860
- [13] XIONG Yu-bao(熊玉宝). *Thesis for the Master of Chengdu University of Technology*(成都理工大学硕士论文). **2012**.
- [14] Wang X, Qu K, Xu B, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*(8): 2445-2450
- [15] Dong Y Q, Li G L, Zhou N N, et al. *Anal. Chem.*, **2012**, *84*, 83788382
- [16] Darbha G K, Singh A K, Rai U S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*(25):8038-8043