基于硅量子点电子转移荧光淬灭的 2,4,6-三硝基甲苯/2,4,6-三硝基苯酚检测新方法

李西平 刘斯佳 吴战* 蒋健晖*

(湖南大学化学化工学院化学生物传感与计量学国家重点实验室 长沙 410082)

摘要 提出了一种基于硅量子点电子转移荧光淬灭检测 2,4,6-三硝基甲苯/2,4,6-三硝基苯酚的新方法。在这个工作中,我们制备了一种表面氨基包覆的强荧光、抗光漂白、单分散的硅量子点。TNT/TNP 与硅量子点表面的氨基通过化学识别形成稳定的 Meisenheimer 复合物,从而淬灭硅量子点的荧光并诱导其团聚。硅量子点的荧光强度与 TNT/TNP 浓度的对数呈线性负相关, TNT 和 TNP 的检测下限分别为 50 和 5 $\mu\text{g/mL}$ 。实验证明,该分析方法有较好的选择性并对分析介质的 pH 值不敏感,有望实现环境中 TNT/TNP 的实时、现场和超痕量检测。

关键词 硅量子点; 电子转移; 荧光淬灭; 爆炸物分子

A Novel Approach to Detect 2,4,6-trinitrotoluene/2,4,6-trinitrophenol Based on Fluorescence Quenching via Charge Transfer of Silicon Quantum Dots

Li, Xiping Liu, Sijia Wu, Zhan* Jiang, Jianhui*

(State Key Laboratory of Chemo/Bio-Sensing and Chemometrics, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082)

Abstract Due to the significant detrimental effects of nitroaromatic explosive on the environment and human health, sensitive, rapid, on-site and simple detection methods for explosives are in high demand. A novel label-free silicon quantum dots (SiQDs)-based sensor is designed for ultrasensitive detection of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) and 2,4,6-trinitrophenol (TNP). In this work, amino-functionalized SiQDs are obtained through treating the SiQDs with (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES). The amine-coated SiQDs are not only water-stable but also highly luminescent. Based on the dramatic and selective fluorescence quenching of the amine-coated SiQDs due to charge transfer that resulting from the formation of stable Meisenheimer complexes between electron-deficient TNT/TNP and electron-rich primary amine on the surface of SiQDs, an instant and sensitive sensor is developed for the detection of TNT/TNP which is able to not only directly suppress the fluorescent emission intensity of SiQDs but also induce SiQDs aggregation to result in self-quenching of SiQDs. The results reveal that the developed sensor has high sensitivity for the detection of TNT/TNP. As indicated in experimental results, the fluorescence intensity is proportional to the concentration of TNT/TNP. Meanwhile, linear correlations are obtained respectively for the fluorescence signals to the logarithmic TNT and TNP concentration with 6 and 7 order of range and the detection limit of TNT and TNP is 50 $\mu\text{g/mL}$ for TNT and 5 $\mu\text{g/mL}$ for TNP. Further experiments demonstrate that this analytical method is not susceptible to pH and prevent interference from other nitroaromatics or cationic ions. This simple and cost-effective sensor can be used to detect ultra-trace TNT/TNP in groundwater or seawater. Additionally, this sensor strategy may provide a convenient, rapid, highly sensitive and selective assay platform for nitroaromatic explosive.

Keywords silicon quantum dots (SiQDs); charge transfer; fluorescence quenching; explosives

1 引言

2,4,6-三硝基甲苯(TNT)和 2,4,6-三硝基苯酚(TNP)等硝基芳香族爆炸物不仅涉及公共安全问题,也是一类高毒性的环境污染物,存在于空气、海水、土壤和石油

中^[1,2]。由于其毒性, TNT 的存在会对人类健康产生极大的危害,尤其是对于人的循环系统、肝、脾和免疫系统造成严重的伤害^[3]。并且, TNT 和它的生物降解产物具有诱变性和致癌性,对水生物和陆生物也有很大的危害。美国环境协会规定,饮用水中 TNT 的含量不能超过

* E-mail: jianhuijiang@hnu.edu.cn

Received March 20, 2014; published April 25, 2014.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21025521, 21221003) and the Fundamental Research Funds for the Central University (No. 531107040687).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21025521, 21221003)和中央高校基本科研业务费(No. 531107040687)资助。

2 $\mu\text{g/mL}$ ^[4,5]. 因此, 发展高灵敏、高选择性并能实时监测此类爆炸物分子的分析方法与技术, 对于人类健康与环境安全是至关重要的.

为实现 TNT 及其代谢物的检测, 研究者已经发展了一系列的分析方法与检测技术, 包括高效液相色谱(HPLC)^[6]、气相色谱-质谱联用(GC-MS)^[7]、表面增强拉曼光谱(SERS)^[8,9]、离子迁移质谱(IMS)^[10]等. 这些传统的检测方法为 TNT 的检测提供了有力的手段, 但是这些分析方法需要昂贵、精密的仪器, 复杂的样品前处理, 在紧急情况下, 很难满足现场监测的需求.

近年来, 随着纳米科学技术的飞速发展, 新奇的纳米材料凭借其优异的光学、化学及物理学性能, 被广泛用于高灵敏的分析与检测. 目前主要有 3 类纳米材料用于爆炸物分子的检测: (1) 纳米金. Mao 等^[11]报道了一种简单且灵敏的 TNT 可视化比色分析方法; (2) 高分子聚合物纳米粒子. Wang 等^[12]报道了一种基于高分子聚合物合成的荧光纳米粒子用于 TNT 的荧光纸传感; Ajayaghosh 等^[13]报道一种高分子荧光水凝胶覆盖于纤维纸上, 检测爆炸物分子. (3) 量子点. 基于量子点 Zhang 研究小组^[14]发展了荧光比率分析方法用于 TNT 的检测; 借助于抗体识别, Goldman 等^[15]发展了 TNT 的荧光免疫分析方法. 然而, 由于金纳米粒子在高盐及含巯基的介质中不稳定, 在分析应用中易产生假阳性; 高分子聚合物荧光纳米粒子, 荧光量子自身包含有毒的重金属粒子限制了它的广泛应用. 因此, 发展在复杂介质中稳定性好, 无毒、易于合成的纳米材料是目前生物传感的迫切需求.

硅量子点(SiQDs)由于其无毒、环境友好, 具有较好的生物相容性, 再结合传统量子点类似的物理、光学特性(如高亮度, 抗光漂白等), 使其在化学和生物传感领域受到广泛的关注^[16~20]. 这些优点使 SiQDs 在不同的应用中扮演着重要的角色. 迄今为止, 关于 SiQDs 在高灵敏检测方面应用的报道还较少. 本文通过用氨基硅烷化试剂对 SiQDs 进行硅烷化处理, 使得 SiQDs 的表面被给电子基团氨基(NH_2)包覆, NH_2 可以化学识别缺电子化合物分子 TNT 及 TNP, 因此 SiQDs 的荧光被淬灭, 根据 SiQDs 可以选择性的被 TNT 或 TNP 淬灭的原理建立爆炸物分子 TNT 和 TNP 的检测方法. 该方法操作简单、快速、灵敏、选择性好, 可用于爆炸物分子的现场检测.

2 结果与讨论

2.1 TNT 和 TNP 检测原理

TNT 和 TNP 的检测原理如图 1 所示. 由于 SiQDs 的表面有一层很薄的二氧化硅氧化层, 用 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)处理, 使其表面带有大量的伯氨基并能保持其在水溶液中的单分散性^[21,22]. 伯氨基是很好的电子给体, 而 TNT 和 TNP 爆炸物分子分别带有 3 个吸电子的硝基官能团, 使得 TNT 和 TNP 可作为良好的电

子受体, TNT 或者 TNP 可被 SiQDs 表面的氨基化学识别形成稳定的 Meisenheimer 复合物, 发生电子转移并淬灭 SiQDs 的荧光^[22~24]. 由于 TNT/TNP 在水中的溶解性较差, SiQDs 表面的氨基和 TNT 或 TNP 化学识别后, 或许降低了 SiQDs 在水中的分散性, SiQDs 形成团聚体, 产生 SiQDs 自淬灭现象, 更进一步降低 SiQDs 的荧光信号. 这种由于目标分析物的存在引发的双重荧光淬灭机理为本研究提供了低至 pg/mL 的检测下限, 优于大多数的 TNT/TNP 分析技术.

图 1 基于硅量子点的选择性的荧光淬灭检测 TNT/TNP 示意图

Figure 1 Scheme for the selective fluorescence quenching detection of TNT/TNP based on silicon quantum dots

上述团聚机理可以通过 TEM 来验证, 如图 2 所示, 反应前 NH_2 -SiQDs 呈单分散状态(图 2A), 与 TNT 结合后的 NH_2 -SiQDs 呈现明显的团聚状态(图 2B). 为了进一步证明团聚机理, 我们还通过荧光各向异性来考察, 由表 S1(请参见支持信息)可以看出, 加入 TNT/TNP 的响应和加入甲醇的响应作对照, 加入 TNT/TNP 的荧光各

图 2 透射电子显微成像照片. (A) NH_2 -SiQDs 在无 TNT/TNP 的反应介质中; (B) NH_2 -SiQDs 对 0.1 mg/mL TNT 的响应

Figure 2 TEM images of freshly prepared NH_2 -SiQDs (A) and NH_2 -SiQDs in response to 0.1 mg/mL TNT (B)

项异性和荧光偏振响应信号均有显著增加, 加入甲醇两者响应均无明显变化, 更进一步证实了团聚机理的存在.

2.2 氨基包覆硅量子点的制备和优化

二氧化硅包覆的 SiQDs 采用化学刻蚀法制备^[25], 氨基包覆硅量子点的制备简述如下: 在反应过程中, 硅量子点表面的硅—氢键会被双氧水部分氧化, 形成 Si/SiO_x 核壳结构. 我们选择 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 结合双氧水对其进行表面硅烷化处理, 形成表面带正电荷的氨基包覆的硅量子点 (NH₂-SiQDs), 对氨基硅烷化后的 SiQDs 进行了红外表征, 在傅里叶变换红外光谱中出现了 3359 cm⁻¹ N—H 伸缩振动峰, 1574 cm⁻¹ N—H 弯曲振动峰等伯胺特征峰. 由于表面氨基的包覆使得 SiQDs 的荧光增强^[26], 为了得到强荧光的 NH₂-SiQDs, 我们对制备过程进行优化(请参见实验部分). 从图 3 可知, 当 APTES 表面自组装和双氧水刻蚀同步进行时, SiQDs 的荧光显著增强, 是修饰前的 SiQDs 荧光强度的 8 倍. 因此, 本文下面提到氨基钝化硅量子点的制备均选取优化后的方法.

图 3 4 种不同方法制备的 NH₂-SiQDs 的荧光激发和发射光谱: 方法 A (a 和 a'), 方法 B (b 和 b'), 方法 C (c 和 c'), 方法 D (d 和 d') 以及 SiQDs (e 和 e')

Figure 3 Fluorescence excitation spectra and emission spectra versus NH₂-SiQDs synthesized through different routes: method A (a and a'), method B (b and b'), method C (c and c'), method D (d and d') and freshly prepared SiQDs (e and e')

从图 2A 可以看出, 我们制备的 NH₂-SiQDs 的颗粒大小在 4 nm 左右, 与硅的波尔半径(4.3 nm)较为接近^[27], 基于载波方程的量子受限效应, 理论上 NH₂-SiQDs 有较强荧光. 为了考察该方法合成的 NH₂-SiQDs 的荧光稳定性, 在 450 W 氙灯的照射下, 连续扫描 NH₂-SiQDs 荧光发射光谱十次, 从图 4 可以看出, 荧光强度没有显著的改变, 仍在仪器正常波动范围内(±5%), 说明该方法合成的 NH₂-SiQDs 有抗光漂白性.

2.3 pH 对检测体系的影响研究

为了验证 pH 对传感响应的影响, 我们考察了

图 4 连续 10 次扫描得到的 NH₂-SiQDs 的荧光光谱

Figure 4 Fluorescence spectra obtained for NH₂-SiQDs with continuous ten scans

NH₂-SiQDs 对 TNT/TNP 的响应在 pH 为 4~11 之间的变化, 从图 S1(请参见支持信息)可以明显看出, 反应介质中 pH 值变化对 TNT/TNP 的响应结果影响不大, 说明了合成的 NH₂-SiQDs 在 pH 4~11 的环境下均具有良好的响应性能.

2.4 TNT/TNP 的定量检测

基于上述原理, 我们进行了 TNT 和 TNP 的定量检测. 图 5 中的 A1 和 B1 分别描述了不同浓度 TNT 和 TNP 存在下, NH₂-SiQDs 的荧光响应光谱图. 从图 5A1 和 5B1 中可以看出, 随着目标分析物(TNT/TNP)浓度增加, NH₂-SiQDs 的荧光响应逐渐降低. 图 5A2 和图 5B2 是不同浓度 TNT/TNP 对应的 433 nm 处荧光响应强度的工作曲线, 从图中获知, 荧光强度值分别和 TNT/TNP 的对数浓度呈线性负相关. 针对 TNT, 检测范围从 0.1 ng/mL~0.1 mg/mL 跨 6 个数量级, 当目标分析物浓度达到 0.1 mg/mL 时, 荧光强度信背比高达 8 倍左右, 检测下限可达 50 pg/mL; 针对 TNP, 检测范围从 10 pg/mL~0.1 mg/mL 跨 7 个数量级, 当目标分析物浓度达到 0.1 mg/mL 时, 荧光强度信背比高达 9 倍左右, 检测下限可达 5 pg/mL. 由于该分析方法操作简单, 因此分析展现了非常好的重现性, 对于 10⁻⁸, 10⁻⁷, 10⁻⁶, 10⁻⁵ 和 10⁻⁴ mg/mL 不同浓度的 TNP 分别进行 5 次平行分析, 在 433 nm 处的荧光响应的相对标准偏差分别是 1.2%, 1.1%, 1.4% 和 1.0%. 由于 TNP 具有比 TNT 更低的 LUMO 能级, 所以淬灭效率要高于 TNT^[28], 这也是本文建立的分析体系针对 TNP 具有比 TNT 更好的灵敏度的原因. 与目前报道的关于硝基芳香族爆炸物分子高灵敏检测方法相比, 具有较低检测限^[12,24].

2.5 选择性研究

为考察 NH₂-SiQDs 对于 TNT/TNP 的选择性, 将几种常见的硝基芳香族化合物以五倍于 TNT/TNP 的浓度分别加入反应介质中, 和 TNP/TNP 的荧光响应比较, 结

图5 NH₂-SiQDs 检测体系中不同浓度的 TNT (A1) 或 TNP (B1) 的荧光发射光谱. 箭头方向表示 TNT/TNP 浓度的增加

Figure 5 Fluorescent emission spectra obtained for NH₂-SiQDs coexisting with TNT (A1) of varying concentrations or with TNP (B1) of varying concentrations. The arrow indicates the increase of TNT/TNP concentrations. A2/B2: plot of fluorescence intensities at 433 nm versus TNT (A2)/TNP (B2) concentrations. Error bars are standard deviation across four repetitive experiments

果如图 6 所示. TNT/TNP 的荧光响应均有显著降低, 而其它几种化合物的荧光信号变化不显著, 因此 NH₂-SiQDs 对 TNT/TNP 的检测有很好的区分能力.

为进一步考察实际样品中可能存在的阳离子对检测体系的干扰, 将 5 种浓度为 0.01 mol/L 的无机盐分别加入反应体系, 检测加入前后荧光强度的变化. 检测结果如图 7 所示, 可以看出, 阳离子的加入对 TNT/TNP 的检测结果几乎没有产生影响. 综合以上两方面可以推断, 所合成的这种新型的硅量子点对于 TNT/TNP 具有很好的选择性.

2.6 实际样品检测

为了能够进一步证明分析方法在实际检测中潜在的价值, 采集湘江中的水进行检测, 发现 NH₂-SiQDs 的荧光响应强度没有明显变化, 再分别加入终浓度为 10⁻⁶ mg/mL 的 TNT 和 TNP, 发现 NH₂-SiQDs 的荧光响应强度均明显降低(请参见支持信息图 S2). 因此, 可以说所建立的硝基芳香族爆炸物分析方法对于实际样品的检测有着潜在的应用价值.

图6 NH₂-SiQDs 对于不同硝基芳香族化合物(TNT/TNP: 0.1 mg/mL; 其他硝基芳香族化合物: 0.5 mg/mL. a: TNT, b: TNP, c: 2,4-二硝基甲苯, d: 3,5-二硝基苯甲酸, e: 对硝基苯甲醛, f: 对硝基苯, g: 对硝基甲苯)的荧光响应强度

Figure 6 Fluorescence intensity responses of different nitroaromatics (TNT/TNP: 0.1 mg/mL; other compounds: 0.5 mg/mL. a: TNT, b: TNP, c: 2,4-dinitrotoluene, d: 3,5-dinitrobenzoic acid, e: *p*-nitrobenzaldehyde, f: *p*-nitrobenzene, g: *p*-nitrotoluene)

图7 0.05 mg/mL TNT(黑色)或 TNP(阴影)在 0.01 mol/L 不同阳离子(a: K⁺, b: Na⁺, c: Ca²⁺, d: Mg²⁺, e: Zn²⁺, f: 未加其他离子)存在下的荧光响应强度

Figure 7 Fluorescence intensity responses of 0.05 mg/mL TNT (black) or TNP (shadow) with 0.01 mol/L cations (a: K⁺, b: Na⁺, c: Ca²⁺, d: Mg²⁺, e: Zn²⁺, f: none additional ion)

3 结论

合成了一种新型的表面氨基硅烷化的硅量子点(NH₂-SiQDs), 因其与硅的波尔半径相近因此具有强荧光特性, 同时该量子点具有一定的荧光稳定性, 不易被光漂白. 在此条件下, 基于 NH₂-SiQDs 表面伯胺与 TNT/TNP 硝基之间的电子给体-受体化学识别作用以及诱导团聚机理, 将 NH₂-SiQDs 应用于这两种硝基芳香族爆炸品主要代表物的检测中. 该分析过程简单快速, 具有高灵敏度和良好的选择性, 且能够适应不同的 pH 环境, 再结合硅量子点的优良成本及环境友好性, 有助于实现环境中 TNT 和 TNP 的经济高效且现场实时的痕量检测.

4 实验部分

4.1 仪器与试剂

p 型低阻单晶硅晶片(电阻<0.1 Ω)购自上海晶仕光半导体加工有限公司; TNT 标准溶液购自阿拉丁试剂有限公司; TNP、3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)、氢氟酸、甲醇、乙醇、双氧水、磷钼酸、环己烷、2,4-二硝基甲苯、3,5-二硝基苯甲酸、对硝基苯甲醛、对硝基苯、对硝基甲苯, 均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司; 3 K 分子筛超滤管购自美国 Millipore 公司; 所有溶液配制均使用超纯水, 超纯水由 Milli-Q 纯水系统制得(美国 Millipore 公司, 电阻≥18.3 Ω).

透射电镜图采用日本电子株式会社 2100F 型高分辨场发射透射电子显微镜拍摄, 加速电压为 200 kV; 荧光数据采集使用法国 JobinYvon 公司 Fluorolog-3 型荧光光谱仪, 光源为 450 W 汞灯, 工作电压为 950 V, 激发光和发射光狭缝均为 5 nm.

4.2 硅量子点的制备

通过电化学刻蚀法合成得到表面是二氧化硅层的硅量子点(SiQDs): 首先, 将约 1 cm 宽的 p 型低阻单晶硅片在氢氟酸中超声 20 min 以除去表面的氧化层和杂质. 同时, 在塑料烧杯中配制电解液(30 mL 乙醇, 20 mL 氢氟酸, 10 mL 双氧水)并加入 108 mg 磷钼酸作为催化剂. 随后, 将洗好的硅片浸入电解液中作为阴极, 石墨棒作为阳极, 保持 50 mA 电流电解 2 h. 电解前应缓慢加入环己烷覆盖在电解液表面以防挥发. 最后, 将刻蚀后的硅片浸入 15 mL 乙醇溶液中超声 30 min, 得到 SiQDs 乙醇溶液.

4.3 氨基硅化硅量子点的制备

氨基硅化硅量子点的制备选取如下 4 种方法: 方法 A, 将制备好的 SiQDs 乙醇溶液立即加入 3 mL APTES 和 300 μL 双氧水中同步进行表面自组装和刻蚀反应, 超声 40 min 后, 再置入摇床中震荡 48 h; 方法 B, 将 SiQDs 乙醇溶液立即加入 3 mL APTES 中进行表面自组装, 超声 40 min 后, 再置入摇床中震荡 48 h; 方法 C, 将 SiQDs 乙醇溶液立即加入 3 mL APTES 中进行表面自组装, 超声 40 min 后, 再置入摇床中震荡 12 h, 随后加入 300 μL 双氧水进行刻蚀反应, 在摇床中震荡 24 h; 方法 D, 将 SiQDs 乙醇溶液立即加入 300 μL 双氧水中先进行刻蚀反应, 超声 40 min 后, 加入 3 mL APTES, 继续超声 40 min, 再置入摇床中震荡 48 h; 最后, 将各方法制得的 NH₂-SiQDs 用乙醇超滤洗涤 10 次, 密封避光保存于室温下.

4.4 定量检测 TNT/TNP

于 20 μL NH₂-SiQDs 溶液中, 依次加入 20 μL 甲醇、20 μL NaOH-Na₂B₄O₇ 缓冲溶液(50 mmol/L, pH=11), 再加入 20 μL 含一定浓度目标分析物 TNT/TNP 的溶液(均用甲醇定容), 充分混匀后, 在 25 °C 恒温条件下水浴 2 h. 反应结束后, 所得溶液用超纯水稀释至 160 μL, 在激发波长 360 nm 条件下测定荧光.

4.5 实际样品检测

湘江中采集的水样用 0.45 μm 微孔滤膜过滤后, 在混有 30 μL 甲醇和 20 μL NaOH-Na₂B₄O₇ 缓冲溶液的 NH₂-SiQDs 溶液中, 分别加入 10 μL 纯水样以及掺入了终浓度为 10⁻⁶ mg/mL 的 TNT 和 TNP 的 3 种样品, 充分混匀后, 在 25 °C 恒温条件下水浴 2 h. 反应结束后, 所得溶液用超纯水稀释并测定荧光.

References

- [1] Shriver-Lake, L. C.; Donner, B. L.; Ligler, F. S. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, 31(3), 837.
- [2] Kim, T. H.; Lee, B. Y.; Jaworski, J.; Yokoyama, K.; Chung, W. -J.; Wang, E.; Hong, S.; Majumdar, A.; Lee, S.-W. *ACS Nano* **2011**, 5(4), 2824.
- [3] *Toxicological Profile for 2,4,6-Trinitrotoluene*, U. S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, **1995**.

- [4] Charles, P. T.; Adams, A. A.; Howell, P. B. Jr.; Trammell, S. A.; Deschamps, J. R.; Kusterbeck, A. W. *Sensors* **2010**, 10(1), 876.
- [5] Du, H. Y.; Ding, L. P.; Fang, Y. *Chem. Online* **2011**, 74, 881. (杜海英, 丁立平, 房喻, 化学通报, **2011**, 74, 881.)
- [6] Rahimi-Nasrabadi, M.; Zahedi, M. M.; Pourmortazavi, S. M.; Heydari, R.; Rai, H.; Jazayeri, J.; Javidan, A. *Microchim. Acta* **2012**, 177(1~2), 145.
- [7] Berg, M.; Bolotin, J.; Hofstetter, T. B. *Anal. Chem.* **2007**, 79(6), 2386.
- [8] Dasary, S. S. R.; Singh, A. K.; Senapati, D.; Yu, H. T.; Ray, P. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131(38), 13806.
- [9] Zhang, C. L.; Li, Z.; Wu, Z. L.; Han, D. J. *Spectroscopy Spect. Anal.* **2012**, 32(3), 686. (张春玲, 李喆, 吴正龙, 韩德俊, 光谱学与光谱分析, **2012**, 32, 686.)
- [10] Guerra-Diaz, P.; Gura, S.; Almirall, J. R. *Anal. Chem.* **2010**, 82(7), 2826.
- [11] Jiang, Y.; Zhao, H.; Zhu, N. N.; Lin, Y. Q.; Yu, P.; Mao, L. Q. *Angew. Chem.* **2008**, 120(45), 8729.
- [12] Ma, Y. X.; Li, H.; Peng, S.; Wang, L. Y. *Anal. Chem.* **2012**, 84(19), 8415.
- [13] Kartha, K. K.; Babu, S. S.; Srinivasan, S.; Ajayaghosh, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134(10), 4834.
- [14] Zhang, K.; Zhou, H. B.; Mei, Q. S.; Guan, G. J.; Liu, R. Y.; Zhang, J.; Zhang, Z. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133(22), 8424.
- [15] Goldman, E. R.; Medintz, I. L.; Whitley, J. L.; Hayhurst, A.; Clapp, A. R.; Uyeda, H. T.; Deschamps, J. R.; Lassman, M. E.; Mattoussi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127(18), 6744.
- [16] Erogbogbo, F.; Yong, K.-T.; Roy, I.; Hu, R.; Law, W.-C.; Zhao, W. W.; Ding, H.; Wu, F.; Kumar, R.; Swihart, M. T.; Prasad, P. N. *ACS Nano* **2011**, 5(1), 413.
- [17] He, Y.; Fan, C. H.; Lee, S.-T. *Nano Today* **2010**, 5(4), 282.
- [18] Jurbergs, D.; Rogojina, E.; Mangolini, L.; Kortshagen, U. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 233116.
- [19] Warner, J. H.; Hoshino, A.; Yamamoto, K.; Tilley, R. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44(29), 4550.
- [20] He, Y.; Kang, Z. H.; Li, Q. S.; Tsang, C. H. A.; Fan, C. H.; Lee, S. T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48(1), 128.
- [21] Xie, C. G.; Liu, B. H.; Wang, Z. Y.; Gao, D. M.; Guan, G. J.; Zhang, Z. P. *Anal. Chem.* **2008**, 80(2), 437.
- [22] Gao, D. M.; Zhang, Z. P.; Wu, M. H.; Xie, C. G.; Guan, G. J.; Wang, D. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129(25), 7859.
- [23] Gao, D. M.; Wang, Z. Y.; Liu, B. H.; Ni, L.; Wu, M. H.; Zhang, Z. P. *Anal. Chem.* **2008**, 80(22), 8545.
- [24] Xu, S. F.; Lu, H. Z.; Li, J. H.; Song, X. L.; Wang, A. X.; Chen, L. X.; Han, S. B. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5(16), 8146.
- [25] Kang, Z. H.; Liu, Y.; Tsang, C. H. A.; Ma, D. D. D.; Fan, X.; Wong, N. B.; Lee, S. T. *Adv. Mater.* **2009**, 21(6), 661.
- [26] Aptekar, J. W.; Cassidy, M. C.; Johnson, A. C.; Barton, R. A.; Lee, M. Y.; Ogier, A. C.; Vo, C.; Anahtar, M. N.; Ren, Y.; Bhatia, S. N.; Ramanathan, C.; Cory, D. G.; Hill, A. L.; Mair, R. W.; Rosen, M. S.; Walsworth, R. L.; Marcus, C. M. *ACS Nano* **2009**, 3(12), 4003.
- [27] Cullis, A. G.; Canham, L. T. *Nature* **1991**, 353, 335.
- Sohn, H.; Calhoun, R. M.; Sailor, M. J.; Trogler, W. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40(11), 2104.

(Qin, X.)