

石墨烯量子点-银纳米颗粒复合物 用于过氧化氢和葡萄糖比色检测

夏畅¹ 海欣¹ 陈帅² 陈旭伟^{*1} 王建华^{*1}

(东北大学理学院分析科学研究中心¹, 生命科学与健康学院², 沈阳 110819)

摘要 以石墨烯量子点(GQDs)为还原剂和稳定剂,在其表面原位生长银纳米粒子(AgNPs),制备了具有良好分散性的GQDs/AgNPs纳米复合物,其粒径小于30 nm。GQDs/AgNPs纳米复合物具有类过氧化物酶的催化活性,能有效催化H₂O₂氧化3,3',5,5'-四甲基联苯胺(TMB)并发生显色反应。稳态动力学分析表明,GQDs/AgNPs催化动力学遵循典型的Michaelis-Menten模型,其催化机理符合乒乓机制。与辣根过氧化物酶(HRP)相比,GQDs/AgNPs纳米复合物具有更强的亲和性。基于GQDs/AgNPs的催化活性和葡萄糖氧化产生H₂O₂的原理,建立了H₂O₂和葡萄糖的比色检测方法,检出限分别为0.18和1.6 μmol/L。将本方法应用于血浆中葡萄糖的检测分析,结果与标准方法相符。

关键词 石墨烯量子点-银纳米颗粒复合物; 类过氧化物酶; 过氧化氢; 葡萄糖

1 引言

银纳米粒子(AgNPs)是一种重要的纳米材料,在催化、电子和抗菌等领域得到广泛应用。但由于AgNPs易氧化和发生聚集,因此在实际分析应用中一般需加入稳定剂(如聚合物、有机小分子和纳米颗粒等)使其稳定存在^[1]。

氧化石墨烯(GO)具有优良的电子、机械和化学性能,已成为构建GO-贵金属新型复合材料中广受欢迎的基本构件。这些GO-金属材料在催化^[2]、表面拉曼扫描^[3]、抗菌^[4]、电子运输^[5]、制氢^[6]、光学和化学传感器^[7-8]等领域均表现出优良的性能。在一步光化学反应制备的GO/AgNPs复合物中,AgNPs在GO表面均匀分布,在无外加稳定剂的条件下,GO/AgNPs溶液呈现出良好的分散性及稳定性^[9,10]。

石墨烯量子点(GQDs)是尺寸小于100 nm的零维石墨烯纳米片,其量子限域和边界效应带来的优良荧光性能使其在光电子器件、光伏和光发射器件、生物成像、传感和电化学催化等领域广泛应用^[11-13]。本研究以GQDs为还原剂,发展了一种在GQDs表面原位生长AgNPs颗粒的新方法,进而得到GQDs/AgNPs纳米复合物。GQDs在充当还原剂的同时,对原位生长的AgNPs表现出良好的稳定作用。此纳米复合物在H₂O₂氧化3,3',5,5'-四甲基联苯胺(TMB)产生显色反应的过程中呈现优良的催化活性,据此构建了一种简单、快速的H₂O₂和葡萄糖定量检测分析方法。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

H-7650型透射电子显微镜(TEM),工作电压为80 kV; U-3900紫外可见分光光度计(日本日立公司); LabRAM XploRA全自动显微拉曼光谱仪(法国HORIBA JOBIN YVON公司)。

石墨粉(南京先锋纳米材料科技有限公司); 葡萄糖(Glu)、葡萄糖氧化酶(GOx)、AgNO₃、H₂O₂等(国药集团化学试剂有限公司)。除特别标注外,所有试剂皆为分析纯,实验用水为二次去离子水(18 MΩ cm)。

2.2 GQDs/AgNPs的制备

2.2.1 GQDs的制备 首先根据文献[14]的方法制备GO,具体过程如下:将10.0 g石墨粉、10.0 g

2015-07-16 收稿; 2015-08-13 接受

本文系国家自然科学基金项目(Nos. 21275027, 21235001, 21475017) 资助

* E-mail: jianhuaiz@ mail. neu. edu. cn

$K_2S_2O_8$ 和 10.0 g P_2O_5 混匀后,加入 30 mL 浓 H_2SO_4 , $80^\circ C$ 反应 6 h。冷却至室温后用去离子水洗涤至中性, $60^\circ C$ 真空干燥,得到预氧化石墨。

将 5.0 g 预氧化石墨与 4.0 g $NaNO_3$ 混匀,冰浴中缓慢加入 184 mL 浓 H_2SO_4 ,控制温度在 $0 \sim 4^\circ C$ 之间。缓慢加入 25.0 g $KMnO_4$,剧烈搅拌并控制温度在 $10^\circ C$ 以下;反应 1 h 后,将体系升温至 $35^\circ C$ 反应 30 min;室温陈化 7 天。反应结束后,加入 400 mL 去离子水, $90^\circ C$ 下加热 15 min,滴加 H_2O_2 至悬浊液由红褐色变为亮黄色。用 HCl (1:10, V/V) 充分洗涤至 $BaCl_2$ 检测无 SO_4^{2-} 。最后用去离子水洗至弱酸性, $60^\circ C$ 真空干燥至恒重,得到 GO。

取 25 mg GO 分散于 5 mL 去离子水中,与 20 mL HNO_3 (65%, V/V) 混合后转移至聚四氟乙烯密封罐中, $200^\circ C$ 微波消解 5 min。冷却后旋转蒸发除去未反应的酸,用 $NaHCO_3$ 中和至中性,再用 $0.22 \mu m$ 滤膜过滤,收集滤液透析处理(500 ~ 1000 MW CO),得到 GQDs。

2.2.2 GQDs/AgNPs 纳米复合物的制备 将 0.5 mg/mL GQDs (100 mL) 溶液以氨水调节至中性,并超声 20 min。将浓氨水逐滴滴加到 1 mL 50 mg/mL $AgNO_3$ 溶液中,至溶液恰好澄清为止,得到银氨溶液。将上述两种溶液混合, $100^\circ C$ 磁力搅拌油浴回流反应 1 h,最终得到红棕色 GQDs/AgNPs 水溶液。

为进行性能比较,研究中以 0.5 mg/mL GO 溶液取代 GQDs 溶液,按上述过程制备了 GO/AgNPs 纳米复合物。

2.3 比色法测定 H_2O_2 和葡萄糖

将 340 μL $HAc-NaAc$ 缓冲液 (pH 4.0), 100 μL H_2O_2 溶液, 12 μL TMB 溶液 (25 mmol/L) 和 50 μL GQDs/AgNPs 溶液 (250 $\mu g/mL$) 混和摇匀,室温下涡旋振荡反应 40 min,在 652 nm 波长处测定溶液吸光度。

葡萄糖检测时,在葡萄糖样品溶液中加入 100 μL GOx , $37^\circ C$ 条件下水浴反应 30 min。后续检测过程与 H_2O_2 检测相同。

3 结果与讨论

3.1 GQDs/AgNPs 纳米复合物的制备与表征

本研究中将浓氨水加入 $AgNO_3$ 中得到银氨溶液, $Ag(NH_3)_2^+$ 在静电作用下吸附到含有 $-OH$ 和 $-COOH$ 官能团的 GQDs 表面^[9]。在 $100^\circ C$ 温度条件下, GQDs 发生热还原^[15], 致使 $Ag(NH_3)_2^+$ 在 GQDs 表面转化生成 $Ag^0(NH_3)_2$ 。生成的 $Ag^0(NH_3)_2$ 在电子供体 NH_3 的保护下,形成低聚的 Ag 原子簇,并随时间延长逐渐长大,最后生长成为胶体 AgNPs。

图 1A 为 GQDs 的透射电镜图,粒径统计显示 GQDs 的平均粒径为 2 ~ 7 nm,与文献 [14] 报导方法的结果相符。图 1B 为原位生长 AgNPs 后的 GQDs/AgNPs 纳米复合物的透射电镜结果,可以观察到在 GQDs 表面原位生成了黑色的 AgNPs,插图为 GQDs/AgNPs 的高分辨透射电镜照片,可以清晰地看到 AgNPs 的晶格结构,晶格间距为 0.19 nm,对应 Ag 纳米晶的 200 晶面^[16]。粒径分布统计结果表明,

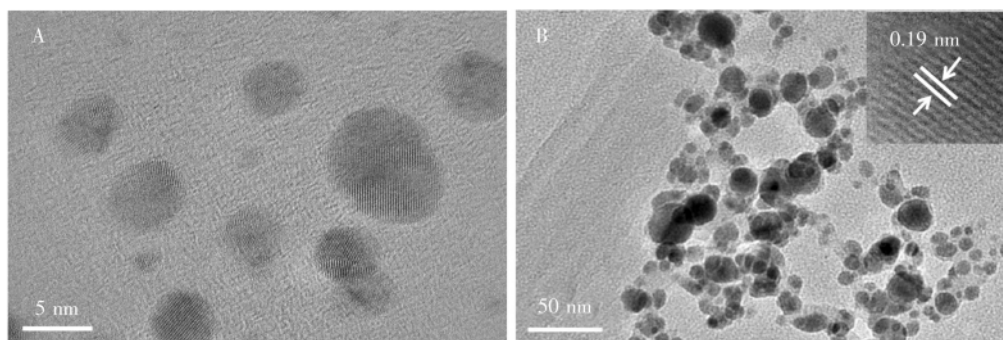


图 1 GQDs 和 GQDs/AgNPs 纳米复合物的透射电镜照片

Fig. 1 Transmission electron microscopic (TEM) images of graphene quantum dots (GQDs) (A) and GQDs/AgNPs nanocomposites (B)

GQDs/AgNPs 纳米复合物的粒径范围为 8 ~ 30 nm, 比 GQDs 的粒径大, 这是因为在 GQDs 表面生长了一层 AgNPs 纳米粒子所致。

图 2A 是 GQDs 原位生长 AgNPs 前后的紫外-可见吸收光谱。GQDs 在 230 nm 处有最大吸收, 对应芳香环 sp^2 杂化的 $\pi-\pi^*$ 跃迁。而 GQDs/AgNPs 纳米复合材料除 230 nm 处的吸收峰外, 在 403 nm 处出现新的吸收峰, 为 AgNPs 的表面等离子体共振特征吸收峰^[16], 说明 AgNPs 成功原位生长于 GQDs 表面。

由 GQDs 和 GQDs/AgNPs 纳米复合物的 X 射线光电子能谱(XPS) 全图分析结果(图 2B) 可以看到, GQDs 和 GQDs/AgNPs 谱图中均有位于 284 eV 处的 C_{1s} 峰和 532 eV 处的 O_{1s} 峰, 但 GQD/AgNPs 在 370 eV 附近出现了 Ag 的特征能谱峰。从 Ag_{3d} 的高分辨谱图(图 2C) 可以看出, GQDs/AgNPs 纳米复合物中 Ag 的特征峰分别位于 368 和 374 eV 处, 对应 Ag 的 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 。这两个峰差值为 6.0 eV, 与金属形态银的两峰理论差值相符^[17]。

GQDs 和 GQDs/AgNPs 纳米复合物的拉曼光谱如图 2D 所示。GQDs 和 GQDs/AgNPs 在 1344 和 1597 cm^{-1} 附近均出现 D 带和 G 带的特征峰。由于 AgNPs 的表面拉曼增强效应, GQDs/AgNPs 纳米复合物 D 带和 G 带强度均明显增强; 同时 GQDs/AgNPs 纳米复合物 I_D/I_G 的比值(1.59) 远高于 GQDs (0.90), 说明由于 GQDs 还原 $Ag(NH_3)_2^+$ 过程中, GQDs 表面含氧基团的消耗和 AgNPs 的原位生成促使 GQDs 表面缺陷位点增多, 导致其无序程度增大。

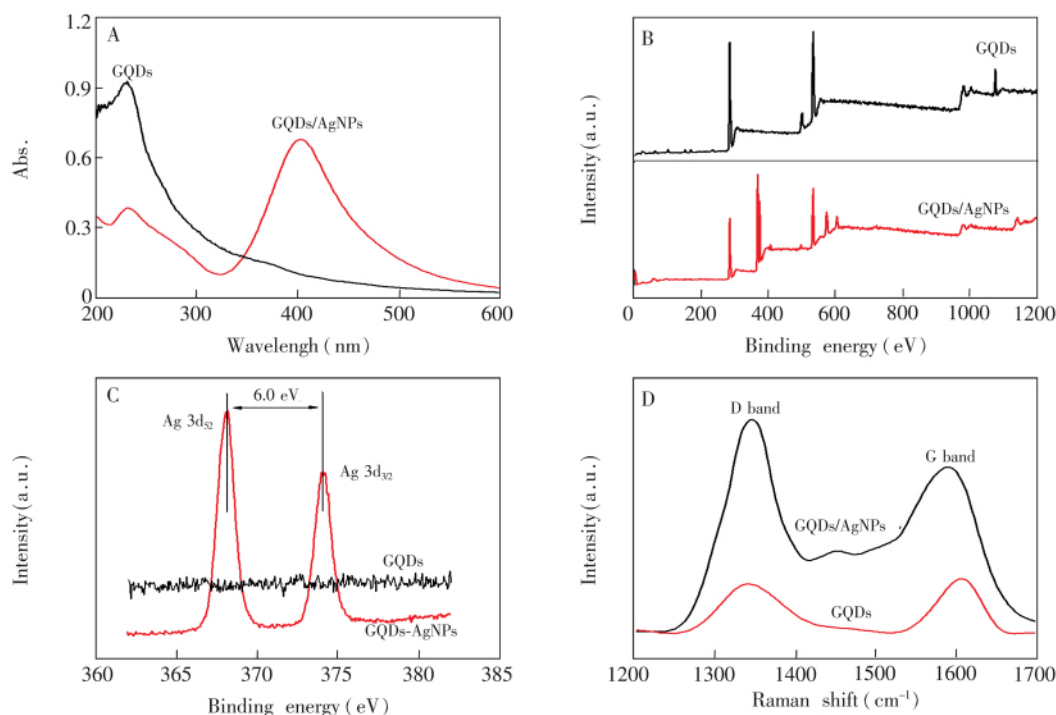


图 2 GQDs 和 GQDs/AgNPs 纳米复合物的紫外-可见吸收光谱 (A), X 射线光电子能谱 (B), Ag_{3d} X 射线光电子能谱 (C) 和拉曼光谱图 (D)

Fig. 2 UV-vis spectra (A), X-ray photoelectronic spectroscopic (XPS) spectra (B), Ag_{3d} XPS spectra (C) and Raman spectra (D) of GQDs and GQDs/AgNPs nanocomposites

3.2 GQDs/AgNPs 的催化活性

以过氧化物酶底物 TMB 为显色底物, H_2O_2 为氧化底物, GQDs/AgNPs 为催化剂, 通过监测体系中 TMB 氧化物在 652 nm 处的吸光度, 考察 GQDs/AgNPs 纳米复合物的类过氧化物酶的催化特性; 同时, 考察 GO/AgNPs 的催化特性, 并进行性能比较。GO/AgNPs 和 GQDs/AgNPs 均可催化 H_2O_2 氧化 TMB 产生经典的显色反应, 其氧化产物显蓝色, 在 652 nm 处有一个特征吸收峰。GO/AgNPs 和 GQDs/AgNPs 均表现出快速的颜色响应, 这是因为石墨烯材料的芳香平面结构和表面羧基基团使其具有较强的类过氧化物酶活性^[18]。但在强酸条件下, 由 GO 割裂形成 GQDs 时, 其边缘形成了更加丰富的羧基基团,

GQDs 因而呈现出更强的类过氧化物酶活性,故 GODs/AgNPs 在催化氧化 TMB 时,表现出更灵敏的催化氧化效果,在同样条件下得到更高的响应信号,如图 3 所示。

催化反应体系的 pH 值和反应温度对酶催化活性产生决定性影响,本研究对这些影响因素进行了详细考察,结果如图 4。当温度高于 25°C 时,GQDs/AgNPs 的类过氧化物酶活性随温度升高而略有下降。在 pH 2~4 范围内,GQDs/AgNPs 的催化性能随 pH 值增大而增强,但 pH 4~6 时,随着 pH 增大,其催化性能急剧降低,并在 pH 6 时完全失去催化作用。其原因可能是 pH 过大导致 H₂O₂ 加速分解。后续研究中选择 pH 4.0 的 HAc-NaAc 缓冲液在 25°C 下进行反应。

为分析 GQDs/AgNPs 的催化机理,分别通过改变体系中 TMB 和 H₂O₂ 浓度测定了显色反应的稳态动力学参数。由图 5A 和 5B 可知,GQDs/AgNPs 纳

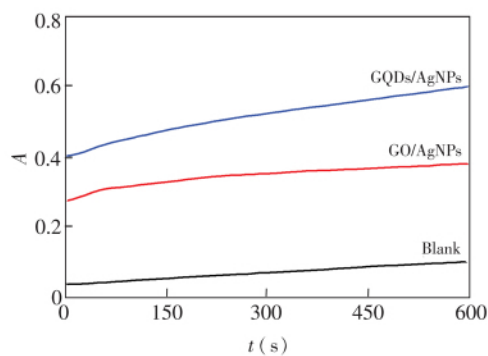


图 3 TMB 溶液(25 mmol/L)在 652 nm 处的吸光度-时间曲线

Fig. 3 Time-dependent absorbance of 3,3',5,5'-tetramethylbiphenyl (TMB) solution (25 mmol/L) at 652 nm. H₂O₂ 浓度: 0.5 mmol/L; GO/AgNPs 和 GQDs/AgNPs 浓度: 250 μg/mL.

Concentration of H₂O₂: 0.5 mmol/L; Concentrations of GO/AgNPs and GQDs/AgNPs: 250 μg/mL.

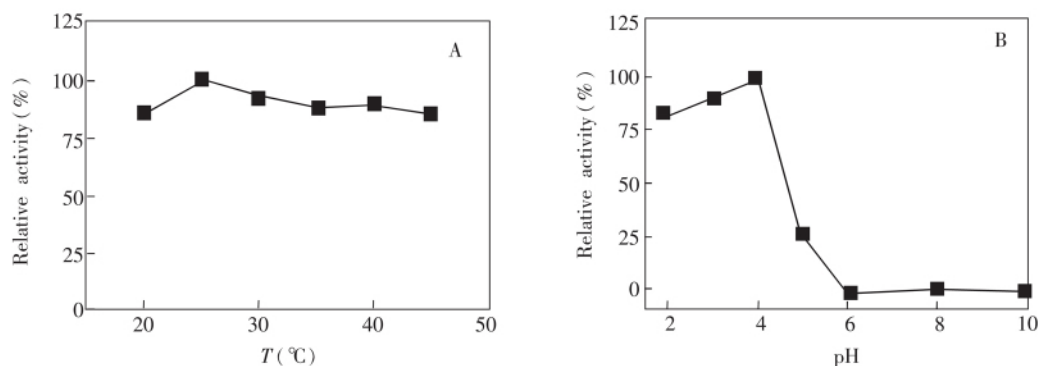


图 4 反应温度(A)和 pH 值(B)对 GQDs/AgNPs 纳米复合物催化性能的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature (A) and pH (B) on catalytic performance of GQDs/AgNPs nanocomposites

Concentration of H₂O₂: 0.5 mmol/L; Concentration of GQDs/AgNPs: 250 μg/mL.

米复合物催化反应遵循典型酶催化反应历程即 Michaelis-Menten 动力学模型。利用 Lineweaver-Burk 双倒数方程 $1/V = K_m/V_{max} (1/[S] + 1/K_m)$ 计算得到 GQDs/AgNPs 催化反应的最大反应速率 V_{max} 和米氏常数 K_m ,如表 1 所示。GQDs/AgNPs 对底物 TMB 和 H₂O₂ 的 K_m 与其它报道的类过氧化物酶纳

表 1 GQDs/AgNPs 纳米复合物与其它材料的催化性能比较

Table 1 Comparison of the kinetic parameters of GQDs/AgNPs nanocomposites and other materials

催化物 Catalyst	反应底物 Substance	米氏常数 K_m (mmol/L)	最大反应速率 V_{max} ($10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	参考文献 Ref.
石墨烯量子点/银纳米粒子 GQDs/AgNPs	TMB	0.09	16	本方法 This work
	H ₂ O ₂	0.2758	19	
Fe ₃ O ₄ 磁性纳米粒子 Fe ₃ O ₄ MNPs	TMB	0.098	3.44	[19]
	H ₂ O ₂	154	9.78	
多壁碳纳米管 MWCNTs	TMB	0.077±0.032	3.04±0.65	[20]
	H ₂ O ₂	33.1±5.6	0.56±0.12	
辣根过氧化物酶 HRP	TMB	0.434	10	[19]
	H ₂ O ₂	3.7	8.7	

米材料相当,但均远小于 HRP。由于米氏常数 K_m 可反映酶与底物之间的亲和性能, K_m 值越大,亲和能力越弱,反之亦然。上述结果说明 GQDs/AgNPs 对 TMB 和 H_2O_2 的亲合力较强。

图 5C 和 5D 为不同 TMB 和 H_2O_2 浓度时得到的 Lineweaver-Burk 双倒数曲线。GQDs/AgNPs 催化底物 H_2O_2 (TMB) 显色反应的 3 条双倒数曲线基本平行。这表明以 H_2O_2 (TMB) 为底物时,改变 TMB (H_2O_2) 浓度, Lineweaver-Burk 双倒数的斜率基本不发生变化,只有截距随着 TMB (H_2O_2) 浓度的增大而减小。GQDs/AgNPs 纳米复合物的催化反应符合乒乓机理^[21],即 GQDs/AgNPs 先与第一种底物结合并发生反应,且在第二种底物反应之前释放出第一种底物。

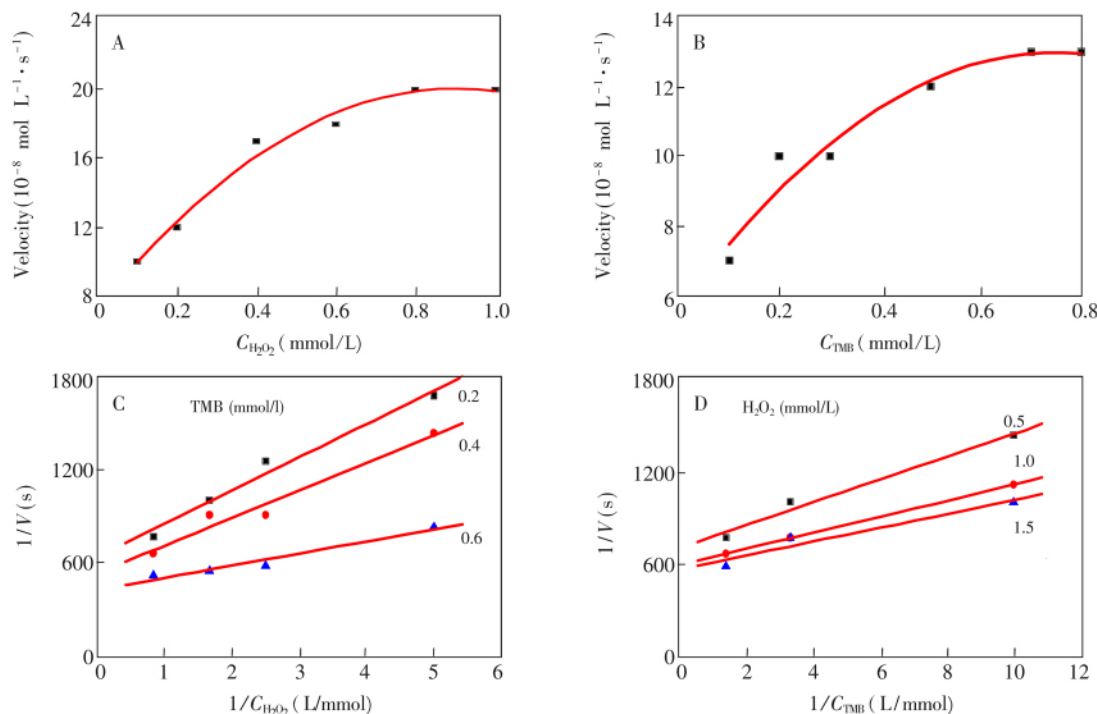


图 5 GQDs/AgNPs 纳米复合物的稳态动力学分析。A, B: 米氏模型; C, D: 赖氏模型

Fig. 5 Steady-state kinetic analysis using Michaelis-Menten model (A, B) and Lineweaver-Burk model (C, D) for GQDs/AgNPs nanocomposites

A: TMB 固定为 0.6 mmol/L, 变化 H_2O_2 浓度。B: H_2O_2 固定为 1.0 mmol/L, 变化 TMB 浓度。C: TMB 浓度分别 0.2, 0.4 和 0.6 mmol/L, 变化 H_2O_2 浓度。D: H_2O_2 浓度分别为 0.5, 1.0 和 1.5 mmol/L, 变化 TMB 浓度。

A: Fixing the concentration of TMB at 0.6 mmol/L while varying the concentration of H_2O_2 . B: Fixing the concentration of H_2O_2 at 1.0 mmol/L while varying the concentration of TMB. C: Fixing the concentration of TMB at 0.2, 0.4 and 0.6 mmol/L, while varying the concentration of H_2O_2 . D: Fixing the concentration of H_2O_2 at 0.5, 1.0 and 1.5 mmol/L, while varying the concentration of TMB.

3.3 分析应用

基于 GQDs/AgNPs 纳米复合物的类过氧化物酶催化性质,建立了简单的 H_2O_2 比色定量分析方法。由图 6A 可见,反应生成的蓝色产物的颜色随 H_2O_2 浓度的增大而加深。在最优实验条件下, H_2O_2 检测分析的线性曲线如图 6B 所示,在 H_2O_2 浓度 0.5 ~ 100 $\mu\text{mol/L}$ 范围内具有良好的线性关系,检出限为 0.18 $\mu\text{mol/L}$ 。表 2 列出了一些纳米粒子作为类过氧化物酶在 H_2O_2 检测的分析性能,可以看到, GQDs/AgNPs 纳米复合物的检测性能较为优良,同时相较于单一的 N-GQDs 体系而言, GQDs/AgNPs 纳米复合物由于表面 AgNPs 的原位生成,导致其类过氧化物酶活性更强,因而对 H_2O_2 表现更高的检测灵敏度。

基于 GOx 能够催化葡萄糖产生 H_2O_2 , 本方法也可用于对葡萄糖的分析检测。图 7A 为葡萄糖定量分析的标准曲线,在 6 ~ 200 $\mu\text{mol/L}$ 范围内,葡萄糖浓度与吸光度具有良好的线性关系,检出限为 1.6 $\mu\text{mol/L}$ 。图 7B 表明葡萄糖浓度为 0.2 mmol/L 时 2 mmol/L 果糖 (Fru)、乳糖 (Lac)、蔗糖 (Sac)、纤

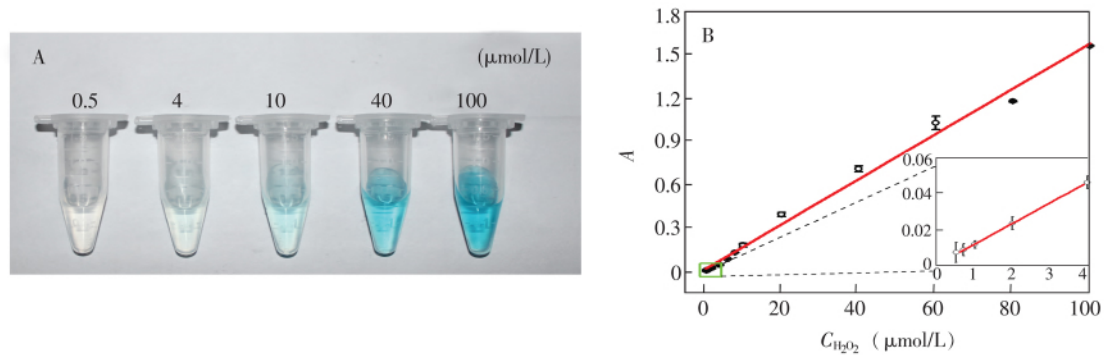


图6 不同 H_2O_2 浓度条件下形成的反应产物(A)和测定 H_2O_2 的线性曲线(B)

Fig.6 Photograph of colored products at different H_2O_2 concentrations (A) and linear calibration plots for H_2O_2 detection (B)

表2 H_2O_2 检测性能比较

Table 2 Comparisons of performances in H_2O_2 detection

纳米颗粒复合物 Nanocomposite	线性范围 Linear range ($\mu\text{mol/L}$)	检出限 LOD ($\mu\text{mol/L}$)	参考文献 Ref.
Fe_3O_4 磁性纳米粒子 Fe_3O_4 MNPs	—	3.0	[19]
N 掺杂石墨烯量子点 N-GQDs	20 ~ 1170	5.3	[22]
还原氧化石墨烯-四氧化三钴 Reduced GO- Co_3O_4	0.5 ~ 100	0.5	[23]
氧化石墨烯-四氧化三铁 GO/ Fe_3O_4	1 ~ 50	0.32	[24]
石墨烯-氧化钴铁 G/ CoFe_2O_4	2 ~ 100	0.3	[25]
石墨烯量子点/银纳米粒子 GQDs/AgNPs	0.5 ~ 100	0.18	本方法 This work

维二糖(Cel)和麦芽糖(Mal)对葡萄糖测定的干扰情况。由于GOx酶催化的专一性,本方法对葡萄糖的检测具有良好的选择性。

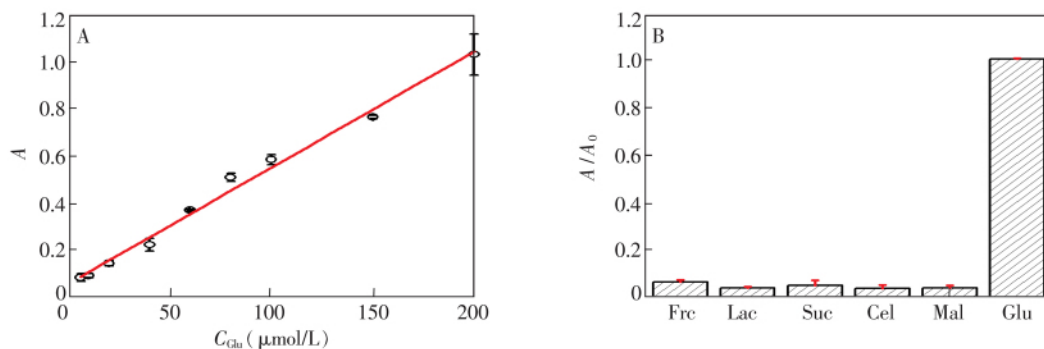


图7 葡萄糖测定的线性回归曲线(A)和选择性能(B)

Fig.7 Linear calibration plot (A) and selectivity investigations (B) for glucose detection

Fru: 果糖, Lac: 乳糖, Sac: 蔗糖, Cel: 纤维二糖, Mal: 麦芽糖。

Fru: fructose, Lac: lactose, Sac: saccharose, Cel: cellobiose, Mal: maltose.

将本方法用于人体血清样品中葡萄糖含量的分析测定,结果见表3,测定结果与标准方法的测定结果一致,说明本方法能够应用于实际样品中葡萄糖的检测分析。

4 结论

以石墨烯量子点(GQDs)为还原剂和稳定剂,在其表面原位生长银纳米粒子(AgNPs),制备了GQDs/AgNPs纳米复合物。GQDs/AgNPs具有优良的类过氧化物酶催化活性,能够快速催化 H_2O_2 氧化TMB显色,其催化动力学遵循Michaelis-Menten动力学模型,催化机理符合乒乓机制。GQDs表面和边

缘丰富的羧基基团,使 GQDs/AgNPs 较 GO/AgNPs 具有更强的催化性能。基于 GQDs/AgNPs 的酶催化活性建立了 H₂O₂ 和葡萄糖的比色检测方法,可成功用于血样中葡萄糖的测定。GQDs 表面原位生长纳米粒子的方法不仅为纳米粒子的稳定制备提供了一种有效方案,并为进一步拓展 GQDs 的应用范畴和调控其光学性能提供了新思路。

表3 人体血清样品中葡萄糖含量的测定结果

Table 3 Determination results for glucose in human serum samples

样品 Sample	本方法 This method ^a (mmol/L±SD, n=3)	参考方法 Official method ^b (mmol/L)
血清 1 Serum 1	4.45±0.06	4.73
血清 2 Serum 2	4.90±0.11	4.94
血清 3 Serum 3	5.16±0.14	5.15

^a 血清稀释 200 倍后进行葡萄糖测定; ^b 该结果由东北大学医院采用光谱法测定所得。

^a. Blood samples were diluted 200-fold for glucose determination; ^b. The results were provided by the Hospital of Northeastern University with detection by spectrophotometry

References

- Wang Y, Dai C, Yan X P. *Chem. Commun.*, **2014**, 50(92): 14341–14344
- Jeon E K, Seo E, Lee E, Lee W, Um M K, Kim B S. *Chem. Commun.*, **2013**, 49(33): 3392–3394
- Zhou Y Z, Cheng X N, Yang J, Zhao N, Ma S B, Li D, Zhong T. *RSC Adv.*, **2013**, 3(45): 23236–23241
- Wu M L, Lu D B, Zhao Y, Ju T Z. *Micro Nano Lett.*, **2013**, 8(2): 82–85
- Tang X Z, Cao Z W, Zhang H B, Liu J, Yu Z Z. *Chem. Commun.*, **2011**, 47(11): 3084–3086
- Yang L, Luo W, Cheng G Z. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, 5(16): 8231–8240
- Sun Z Y, Dong N N, Wang K P, König D, Nagaiah T C, Sánchez M D, Ludwig A, Cheng X, Schuhmann W G, Wang J, Muhler M. *Carbon*, **2013**, 62: 182–192
- WU Ling, CAO Zhong, SONG Tian-Ming, SONG Cheng, XIE Jing-Lei, HE Jing-Lin, XIAO Zhong-Liang. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2014**, 42(11): 1656–1660
吴玲, 曹忠, 宋天铭, 宋铨, 谢晶磊, 何婧琳, 肖忠良. *分析化学*, **2014**, 42(11): 1656–1660
- Zhang Y M, Yuan X, Wang Y, Chen Y. *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22(15): 7245–7251
- WANG Lu, ZANG Xiao-Huan, WANG Chun, WANG Zhi. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2014**, 42(1): 136–144
王璐, 臧晓欢, 王春, 王志. *分析化学*, **2014**, 42(1): 136–144
- Li L L, Wu G H, Yang G H, Peng J, Zhao J W, Zhu J J. *Nanoscale*, **2013**, 5(10): 4015–4039
- Yan X, Li B, Li L S. *Accounts Chem. Res.*, **2013**, 46(10): 2254–2262
- Lin L P, Rong M C, Luo F, Chen D M, Wang Y R, Chen X. *TRAC-Trend Anal. Chem.*, **2014**, 54: 83–102
- Hummers Jr W S, Offeman R E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80(6): 1339–1339
- Wei Z Q, Wang D, Kim S, Hu Y, Yakes M K, Laracuente A R, Dai Z, Marder S R, Berger C, King W P, Heer W A, Sheehan P E, Riedo E. *Science*, **2010**, 328(5984): 1373–1376
- YU Mei, LIU Peng-Rui, SUN Yu-Jing, LIU Jian-Hua, AN Jun-Wei, LI Song-Mei. *Chinese J. Inorg. Mater.*, **2012**, 27(1): 89–94
于美, 刘鹏瑞, 孙玉静, 刘建华, 安军伟, 李松梅. *无机材料学报*, **2012**, 27(1): 89–94
- Ran X, Sun H, Pu F, Ren J-S, Qu X-G. *Chem. Commun.*, **2013**, 49(11): 1079–1081
- Liu M, Zhao H M, Chen S, Yu H T, Quan X. *ACS Nano*, **2012**, 3(6): 3142–3151
- Gao L Z, Zhuang J, Nie L, Zhang J B, Zhang Y, Gu N, Wang T H, Feng J, Yang D L, Perrett S. *Nat. Nanotechnol.*, **2007**, 2(9): 577–583
- XIE Jian-Xin. *Characteristics of Nanomaterials as Peroxidase Mimetics and Their Analytical Applications*, Southeast University, Chongqing, **2012**
谢建新. *纳米材料过氧化物模拟酶特性及其应用研究*, 重庆: 西南大学, **2012**
- Eisenmesser E Z, Bosco D A, Akke M, Kern D. *Science*, **2002**, 295(5559): 1520–1523
- Lin L P, Song X H, Chen Y Y, Rong M C, Zhao T T, Wang Y R, Jiang Y Q, Chen X. *Anal. Chim. Acta*, **2015**, 869: 89–95
- Xie J X, Cao H Y, Jiang H, Chen Y J, Shi W B, Zheng H Z, Huang Y M. *Anal. Chim. Acta*, **2013**, 796: 92–100
- Dong Y L, Zhang H G, Rahman Z U, Su L, Chen X J, Hu J, Chen X G. *Nanoscale*, **2012**, 4(13): 3969–3976
- Hao J H, Zhang Z, Yang W S, Lu B P, Ke X, Zhang B L, Tang J L. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1: 4352–4357

