

Magnetische TiO₂-Nanokomposite zur spektroskopischen Identifizierung und zum Abbau toxischer Aniline und Phenole**

Xiao Xia Han, Lei Chen, Uwe Kuhlmann, Claudia Schulz, Inez M. Weidinger* und Peter Hildebrandt*

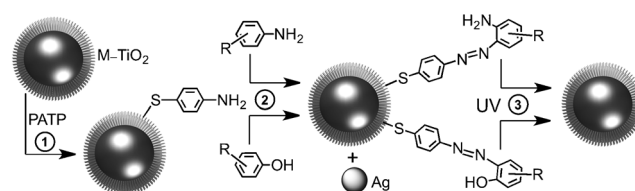
Abstract: Benzidin und seine Derivate können im menschlichen Körper zu krebserregenden Aminen umgewandelt werden. Aus diesem Grund wird den potentiellen Risiken (z. B. Blasenkrebs) bei Kontakt mit kommerziell erhältlichen Benzidin-haltigen und analogen Farbstoffen wachsende Aufmerksamkeit geschenkt.^[1,2] Einige Phenolderivate, die in der Herstellung alltäglicher Produkte eingesetzt werden, haben Ähnlichkeiten mit hormonaktiven Stoffen und erhöhen möglicherweise das Brustkrebsrisiko.^[3,4] In der hier vorgestellten Arbeit haben wir zum ersten Mal multifunktionale Nanokomposite konstruiert, die den hochempfindlichen Nachweis, die Manipulation und lichtinduzierte Zersetzung toxischer Benzidin- und Phenolderivate ermöglichen. Magnetische TiO₂-Nanokomposite (M-TiO₂-NCs) wurden synthetisiert und mit p-Aminothiophenol (PATP) zur Bindung der Zielmoleküle über eine Azo-Kupplung funktionalisiert. Anhand der spezifischen spektroskopischen Signaturen in den oberflächenverstärkten Resonanz-Raman-Spektren (SERRS; surface-enhanced resonance Raman scattering) der Azoprodukte war es möglich, zielgerichtet toxische Aniline und Phenole zu identifizieren und schließlich deren Azoprodukte an der TiO₂-Oberfläche photokatalytisch abzubauen, ein Prozess, der zudem durch Ausnutzung der Plasmonenresonanz eingebetteter Ag-Partikel verstärkt werden konnte.

Konventionelle Detektionsmethoden für Aniline und Phenole beruhen auf chromatographisch-massenspektrometrischen Methoden.^[5,6] Weiter wurden in jüngerer Zeit immunchemische, fluoreszenz- und aptamerbasierte Analyseansätze entwickelt.^[7,8] Keine dieser Methoden kombiniert allerdings hohe Empfindlichkeit mit der Fähigkeit zur Manipulation und Beseitigung der Giftstoffe.

Auf der Fähigkeit, Substratmoleküle gezielt positionieren zu können, stützt sich eine Vielzahl von Anwendungen für

magnetische Nanopartikel (NP) in der Katalyse, der Trennung biologischer Produkte und der Biomedizin.^[9,10] Photokatalytische Zersetzung von giftigen Farbstoffen kann mithilfe von TiO₂-Trägermaterialien erreicht werden.^[11] TiO₂ ist ein ungiftiges und biokompatibles Material mit einzigartigen optischen und photokatalytischen Eigenschaften. Es wird für zahlreiche Anwendungen, z. B. in der Photovoltaik, Schmutzwasserbehandlung und der Wirkstoffverabreichung verwendet.^[12] Besonders faszinierend ist die Idee, unterschiedlich funktionalisierte Nanopartikel mit Metall-, Metalloxid- oder Halbleitern in Verbundsystemen (Kompositen) zu kombinieren, wie beispielsweise in Fe₃O₄/Ag- oder Fe₃O₄/TiO₂-Hybridnanopartikeln,^[13–15] um simultan die Vorteile gezielter Molekülbindung sowie bestimmter optischer, katalytischer und magnetischer Eigenschaften auszunutzen.

Eine zusätzliche Funktionalität kann erreicht werden, wenn solche dualen magnetischen Nanosysteme zur Multiplexdetektion der Giftstoffe mittels In-situ-Spektroskopie verwendet werden. In diesem Zusammenhang besitzt die SE(R)RS-Spektroskopie großes Potential,^[16,17] beispielsweise für die Bestimmung toxischer Metallionen oder kleiner organischer Moleküle in Boden, Wasser und Nahrungsmitteln.^[18–21] Weiterhin kann durch die Einführung plasmonischer Materialien, welche für die SERS-Spektroskopie benötigt werden, auch die photochemische Aktivität in der Nähe der Oberfläche erhöht werden.^[22] Das Konzept dieser Arbeit ist in Schema 1 dargestellt.



Scheme 1. (1) Funktionalisierung magnetischer TiO₂-Nanopartikel mit PATP. (2) Azo-Kupplung und SERRS-basierte Detektion. (3) UV-induzierte Zersetzung.

Fe₃O₄-NPs, hergestellt über Solvothermalsynthese,^[23] sind kugelförmig mit einem mittleren Durchmesser von 200 nm (Abbildung S1 A,D in den Hintergrundinformationen). Die TiO₂-Beschichtung erfolgte durch Hydrolyse von Tetrabutylorthotitanat (TBOT) und führte zur Bildung einer klar definierten Kern-Schale-Struktur (Abbildung S1 B). Die ursprünglich kompakte TiO₂-Hülle wandelte sich während eines hydrothermalen Prozesses in eine mesoporöse Struktur um (Abbildung S1 C,E). Somit besitzen die Nanokomposite (M-TiO₂-NCs) eine stark vergrößerte Oberfläche,^[14] was vorteilhaft für die PATP-Beladung ist.

[*] Dr. X. X. Han, Dr. U. Kuhlmann, C. Schulz, Prof. I. M. Weidinger, Prof. P. Hildebrandt
Institut für Chemie, Technische Universität Berlin
Sekt. PC14, Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
E-Mail: i.weidinger@mailbox.tu-berlin.de
hildebrandt@chem.tu-berlin.de

Dr. L. Chen

State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials
Jilin University, 2699 Qianjin Street, Changchun 130012 (P.R. China)

[**] Diese Arbeit wurde durch die DFG (Exzellenzcluster UniCat; I.M.W., P.H.) und den Senat von Berlin („Nachhaltige Chemie“) (P.H.) unterstützt. X.X.H. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201310123> zu finden.

Die ursprünglich schwarze Fe_3O_4 -Suspension wurde nach der hydrothermalen Behandlung braun (Abbildung S2). Die Existenz einer TiO_2 -Hülle und dessen kristalline Phase wurden durch Röntgenbeugung (XRD) bestätigt. Neben den Fe_3O_4 -XRD-Signalen (Abbildung S2a) wurden zusätzliche Banden bei 25,5, 38,1 und 48,2°, charakteristisch für Anatas- TiO_2 (Symbol A), beobachtet (Abbildung S2b).^[14] Zusätzlich konnten die M- TiO_2 -NCs schnell (innerhalb 1 Minute) mit einem externen Magneten eingesammelt werden (Abbildung S2), was die Erhaltung der magnetischen Responsivität der Fe_3O_4 -NPs nach der TiO_2 -Beschichtung beweist.

PATP kann über seine SH-Gruppe kovalent an TiO_2 binden.^[24] Tatsächlich konnte ein schwaches Raman-Signal des an M- TiO_2 -NC gebundenen PATP detektiert werden (Abbildung 1 B). Nach Zugabe von Ag-NPs wurden aufgrund der durch die plasmonischen Ag-NPs hervorgerufenen Signalverstärkung (SERS) wesentlich stärkere Banden beob-

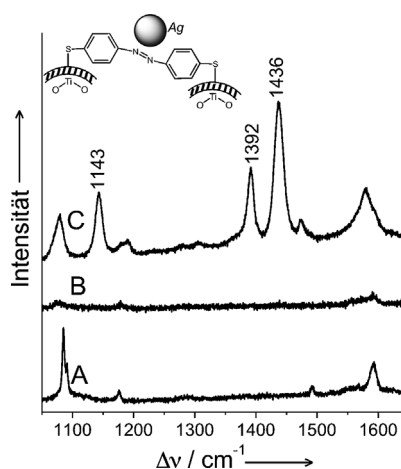


Abbildung 1. A) Raman-Spektrum des PATP-Pulvers, B) (SE)RS-Spektrum der PATP-funktionalisierten M- TiO_2 -NCs (20 μL) und C) SERS-Spektrum der PATP-funktionalisierten M- TiO_2 -NCs (20 μL) mit Ag-NPs (20 μL).

achtet. Wie zuvor berichtet, kann PATP auf Ag-Substraten aufgrund einer laserinduzierten Oberflächenreaktion während der SERS-Messung zu 4,4'-Dimercaptoazobenzol (DMAB) oxidiert werden.^[25] Auch wir beobachteten Banden des DMAB bei 1143, 1392 und 1436 cm^{-1} im SERS-Spektrum des PATP auf M- TiO_2 - und Ag-Grenzflächen (Abbildung 1 C) und konnten somit die erfolgreiche Anlagerung von PATP auf M- TiO_2 -NCs bestätigen.

In dieser Arbeit wurden zwei Aniline, Benzidin (BD) und 2-Naphthylamin (NA), und zwei Phenole, Bisphenol A (BPA) und Nonylphenol (NPH), als Analytmoleküle verwendet (Abbildung 3). Diazoniumsalze, die aus HCl und NaNO_2 bei niedrigen Temperaturen entstehen, können sowohl mit Anilinen als auch Phenolen reagieren (Abbildung S3 A). Phenole werden in alkalischer Lösung vor der Azo-Kupplung zu Phenoxid aktiviert, während Aniline in neutraler oder schwach saurer Lösung Azo-Verbindungen bilden.^[26] Deshalb können Aniline und Phenole in gemischten Proben pH-abhängig selektiv an PATP gekuppelt werden. Weiterhin sind die Azoprodukte, im Gegensatz zu den Di-

azoniumionen, bei Raumtemperatur stabil, eine für die SERS-Messungen essentielle Voraussetzung.

Mit abnehmender Analyt-Konzentration wurden die SERS-Intensitäten schwächer und schließlich von den Hintergrundsignalen der Probenlösung überlagert. Die adsorbierten Azoprodukte auf den M- TiO_2 -NCs konnten jedoch durch einen Magneten von der Lösung abgetrennt und für die SERS-Messungen aufkonzentriert werden, sodass die spektralen Anteile anderer Komponenten weitgehend eliminiert sind. Für alle SERS-Messungen wurde die 413-nm-Anregungslinie verwendet, die eine optimale Plasmonenresonanz (Oberflächenverstärkung) für die hier verwendeten Ag-NPs bietet und gleichzeitig eine vergleichsweise starke molekulare Resonanzverstärkung der vier Azo-Verbindungen ermöglicht, die alle einen elektronischen Übergang in diesem Spektralbereich aufweisen (Abbildung S4). Überschüssige Diazoniumionen waren bei Raumtemperatur instabil und reagierten zu *p*-Mercaptophenol^[28] (Abbildung S3 B), das aufgrund der schwachen Affinität der Phenolgruppe zu den Ag-NPs^[27] spektroskopisch nahezu undetektierbar war und deshalb nicht mit der SERS-Analyse der Azokomponenten interferierte (Abbildung S6).

In jüngster Zeit wurde eine schwache Verstärkung von Raman-Signalen auf TiO_2 -Nanomaterialien berichtet, die jedoch im Vergleich zu Ag-Nanostrukturen sehr viel geringer ist.^[28,29] Tatsächlich wurden schwache (SE)RRS-Banden der Azoverbindungen auf M- TiO_2 -NCs beobachtet (Abbildung 2). Um die spektroskopische Empfindlichkeit zu erhöhen, wurden die M- TiO_2 -Azo-NCs mit Ag-NPs vor den Raman-Messungen vermischt. Während der Raman-Messungen wurde ein Magnet unter den M- TiO_2 -Proben fixiert. Wie erwartet, erhöhte sich die SERS-Intensität in Anwesenheit der Ag-NPs aufgrund der plasmonisch induzierten elektromagnetischen Feldverstärkung^[30] mindestens um den Faktor 100 (Abbildung 2).

Die SERS-Spektren der Azoderivate der vier Analytmoleküle zeigen in Anwesenheit der Ag-NPs eindeutige spektrale Signaturen. Somit ist eine sichere Identifizierung der verschiedenen Aniline und Phenole möglich (Abbildung 3). Dies gilt auch für Gemische dieser Zielmoleküle, insbesondere dann, wenn zusätzlich die pH-abhängige spezi-

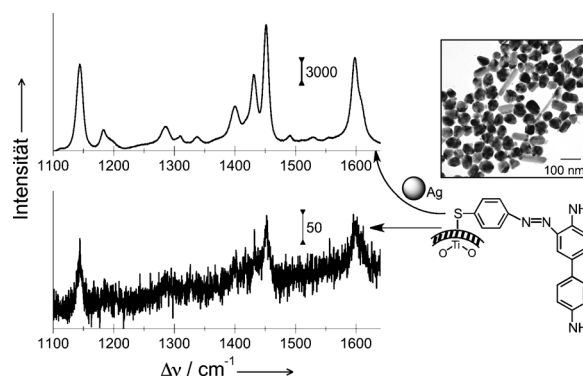


Abbildung 2. SERS-Spektren des Azo-Derivats von BD (1 ppm BD) auf M- TiO_2 -NCs mit (oben) und ohne (unten) Ag-NPs. Die Molekülstruktur des Derivats und ein TEM-Bild der Ag-NPs sind auf der rechten Seite gezeigt.

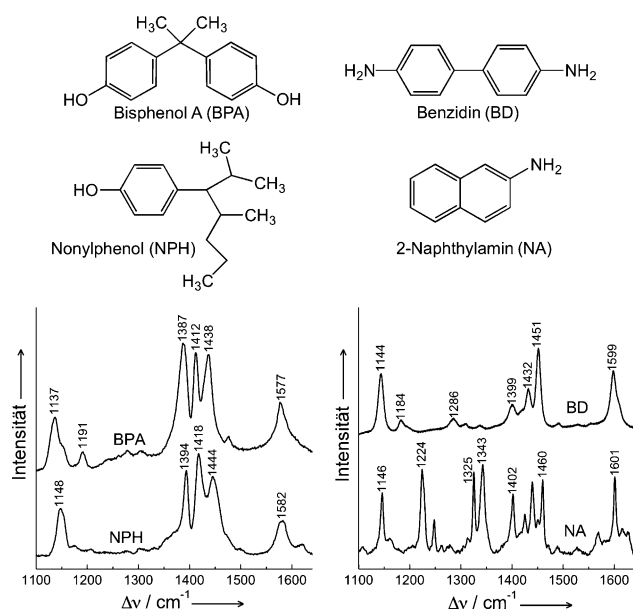


Abbildung 3. Strukturen der Analytmoleküle und SERRS-Spektren der Azoprodukte von BPA, NPH, BD und NA (1 ppm), adsorbiert auf M-TiO₂-NCs nach Zugabe der Ag-NPs. Während der SERRS-Messungen wurden die Proben kontinuierlich durch den Laserstrahl bewegt. Die Spektren sind zur besseren Übersicht horizontal versetzt dargestellt.

fische Azo-Kupplung für Aniline und Phenole ausgenutzt wird (Abbildung S5).

Das Detektionslimit (LOD; limit of detection) wurde für BPA kleiner als 0.1 ppb und für BD kleiner als 0.01 ppb ermittelt (Abbildung 4 und S6). Diese Werte sind um einen Faktor 500 (BPA) und 300 (BD) niedriger als die von der U.S. Umweltschutzbehörde festgelegte Referenzdosis für chronische orale Exposition. Vielmehr sind die LOD-Werte der hier benutzten Methodik vergleichbar zu den niedrigsten bisher bestimmten LOD-Werten für BD und BPA.^[7,31]

Azo-Verbindungen können durch TiO₂-unterstützte Photokatalyse mittels UV-Bestrahlung zersetzt werden.^[11] Um die lichtinduzierte Zersetzung der hier vorgestellten M-TiO₂-Systeme zu testen, wurden die Azoprodukte von PATP und BD mit M-TiO₂-NCs vermischt und UV-Strahlung (312 nm) ausgesetzt. Hierbei wurde freies PATP verwendet,

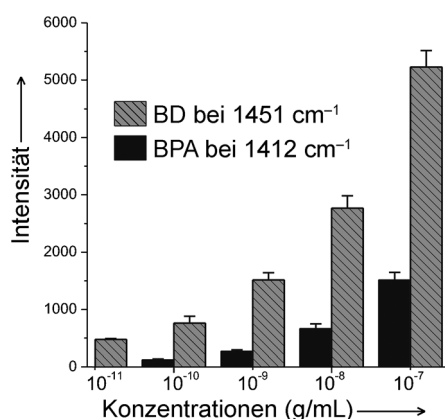


Abbildung 4. Konzentrationsabhängige SERRS-Intensitäten der Azo-Verbindungen von BD und BPA. Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung von drei verschiedenen Proben.

da die Azoprodukte von dem an M-TiO₂-NCs gebundenen PATP aufgrund des hohen Hintergrundsignals und der sehr geringen Konzentration der PATP-Azoderivate auf den M-TiO₂-NCs kaum detektiert werden konnten.

Nach der UV-Bestrahlung wurden die M-TiO₂-NCs mit einem Magneten separiert und der Überstand mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Das Fehlen der für die BD-abgeleiteten Azo-Verbindungen charakteristischen Absorptionsbanden bei 280 und 430 nm nach zweistündiger UV-Bestrahlung weist auf die Zersetzung der Azoprodukte hin (Abbildung 5). Nach der UV-unterstützten Selbstreinigung können die M-TiO₂-NCs für die PATP-Funktionalisierung und die anschließende Bestimmung von Analytmolekülen wieder verwendet werden. Tatsächlich sind die Spektren von PATP nach der Wiederanbindung an die M-TiO₂-NCs (Abbildung S7) sehr ähnlich zu denen in Abbildung 1. Somit ermöglichen die photokatalytischen Eigenschaften der TiO₂-Hülle sowohl die Azoprodukt-Zersetzung als auch die Rückgewinnung des Nanomaterials.

Weiterhin haben wir den Effekt der plasmonischen Verstärkung des TiO₂-unterstützten photochemischen Abbaus untersucht. Hierbei wurde die 413-nm-Laserlinie sowohl zur Photokatalyse als auch zur SERRS-Spektroskopie verwendet. Um eine plasmoneninduzierte Oberflächenverstärkung an der TiO₂/Azo-Grenzfläche zu erzeugen, wurde ein Magnet unter ein elektrochemisch aufgerautes oder glattes Ag-Trägermaterial fixiert (Abbildung 5C) und in Kontakt mit einer M-TiO₂-azo-NC-haltigen Lösung gebracht. Die M-TiO₂-azo-NCs wurden anschließend auf der jeweiligen Ag-Oberfläche magnetisch konzentriert. SERRS-Spektren der Azoprodukte waren auf beiden TiO₂/Ag-Grenzflächen detektierbar, allerdings mit unterschiedlicher Intensität (Abbildung S8). Die intensiveren SERRS-Spektren auf rauen Ag-Trägermaterialien sind auf die stärkere plasmonische Feldverstärkung an der nanostrukturierten Ag-Oberfläche zurückzuführen.^[32]

Edelmetalle wie Ag und Au können als Elektronenfallen dienen und Ladungstransferprozesse an der TiO₂-Grenzfläche fördern, was wiederum die photokatalytische Effizienz von TiO₂ verbessern kann.^[33] Allerdings nur wenn die M-TiO₂-azo-NCs in Kontakt mit der rauen Ag-Oberfläche gebracht werden, ist die Effizienz der Photozersetzung erhöht, höchstwahrscheinlich aufgrund der elektrischen Feldverstärkung an der TiO₂/Azo-Grenzfläche (Abbildung 5C). Im Falle der rauen Ag-Trägermaterialien verringerte sich die SERRS-Intensität bei 1451 cm⁻¹ sehr stark während der ersten 2 Minuten und ergab schließlich eine Erniedrigung um 70 % nach 10 Minuten Laserbestrahlung. Unter ansonsten gleichen Bedingungen war der Intensitätsverlust bei glatten Ag-Elektroden nur 35 %. Der schnellere Intensitätsabfall in Fall der rauen Ag-Oberfläche bestätigt den Effekt der plasmonischen Feldverstärkung beim photokatalytischen Abbau.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass mesoporöse, PATP-funktionalisierte M-TiO₂-NCs geeignet sind, toxische Aniline und Phenole durch Azo-Kupplung einzufangen. Die Beladung dieser Nanoobjekte mit Ag-NPs eröffnet die Möglichkeit einer hochempfindlichen, quantitativen Bestimmung der Analytmoleküle mithilfe der SERRS-Spektroskopie, die aufgrund der molekülspezifischen spektralen Signaturen eine Multiplexanalyse gestattet. Die Emp-

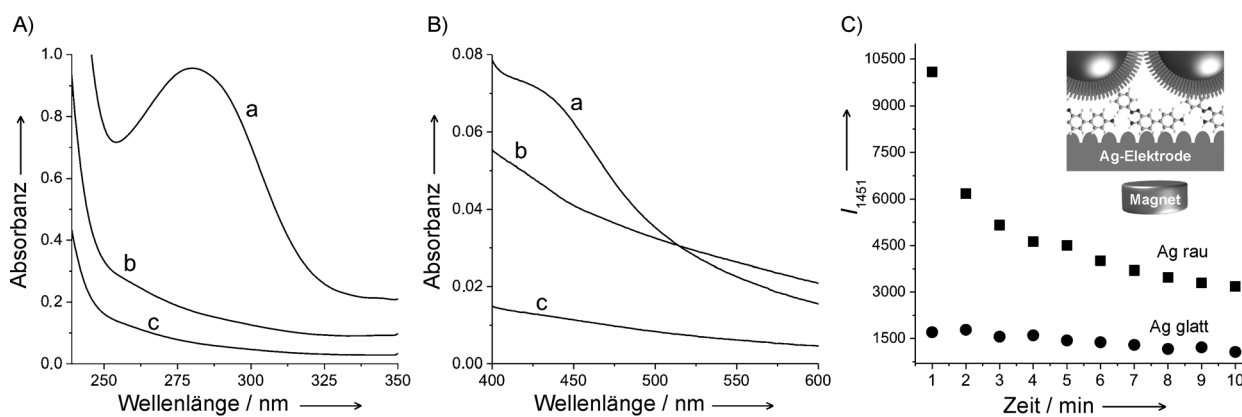


Abbildung 5. A,B) UV/Vis-Spektren des Azo-Derivats von BD (1 mg mL⁻¹) ohne M-TiO₂-NCs (a) sowie mit M-TiO₂-NCs nach UV-Bestrahlung für die Dauer von 1 h (b) und 2 h (c); C) SERRS-Intensität bei 1451 cm⁻¹ des Azo-Derivats von BD (δ = 10 ppm) an der Grenzfläche zwischen M-TiO₂-NCs und Ag als Funktion der Laserbestrahlungszeit.

findlichkeit und Selektivität kann weiterhin durch Aufkonzentration der Hybridpartikel durch einen externen Magneten und durch eine stoffspezifische (Anilin gegenüber Phenol) Bindung erhöht werden. Zusätzlich zu den analytischen Möglichkeiten dieses Ansatzes können die gebundenen toxischen Substanzen dank der TiO₂-unterstützten Photokatalyse in situ oder ex situ, nach Entfernung der beladenen Hybridpartikel aus der Probenlösung durch einen externen Magneten, abgebaut werden. Der Abbauprozess kann ebenfalls durch die Anwesenheit plasmonischer Ag-Nanostrukturen beschleunigt werden. Somit stellen M-TiO₂-NCs ein für die Praxis vielversprechendes System für die Analyse und Beseitigung dieser Substanzen in Lebensmitteln und der Umwelt dar.

Eingegangen am 21. November 2013

Online veröffentlicht am 28. Januar 2014

Stichwörter: Anilin · Magnetisches TiO₂ · Phenol · Photokatalyse · SERRS

- [1] G. P. Hemstreet, S. Yin, Z. Ma, R. B. Bonner, W. Bi, J. Y. Rao, M. Zang, Q. Zheng, B. Bane, N. Asal, G. Li, P. Feng, R. E. Hurst, W. Wang, *J. Natl. Cancer Inst.* **2001**, 93, 427–436.
- [2] N. Rothman, R. B. Hayes, T. V. Zenser, D. M. DeMarini, W. Bi, A. Hirvonen, G. Talaska, V. K. Bhatnagar, N. E. Caporaso, L. R. Brooks, V. M. Lakshmi, P. Feng, S. K. Kashyap, X. You, B. T. Eischen, R. Kashyap, M. L. Shelton, F. F. Hsu, M. Jaeger, D. J. Parikh, B. B. Davis, S. Yin, D. A. Bell, *Cancer Epidemiol. Biomarkers Prev.* **1996**, 5, 979–983.
- [3] L. N. Vandenberg, M. V. Maffini, C. Sonnenschein, B. S. Rubin, A. M. Soto, *Endocr. Rev.* **2009**, 30, 75–95.
- [4] K. W. Lozada, R. A. Keri, *Biol. Reprod.* **2011**, 85, 490–497.
- [5] L. E. Vera-Avila, A. Garcia-Ac, R. Covarrubias-Herrera, *J. Chromatogr. Sci.* **2001**, 39, 301–307.
- [6] E. Ferrer, E. Santoni, S. Vittori, G. Font, J. Manes, G. Sagratini, *Food Chem.* **2011**, 126, 360–367.
- [7] Z. Chen, G. Zhang, X. Chen, Y. Peng, Y. Lin, S. Lu, *Anal. Methods* **2011**, 3, 1845–1850.
- [8] B. Kang, J. H. Kim, S. Kim, K. H. Yoo, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 98, 073703.
- [9] J. Gao, H. Gu, B. Xu, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1097–1107.
- [10] J. Liu, S. Z. Qiao, Q. H. Hu, G. Q. Lu, *Small* **2011**, 7, 425–443.
- [11] I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, *Appl. Catal. B* **2004**, 49, 1–14.
- [12] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 2956–2995; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2904–2939.
- [13] C. S. Levin, C. Hofmann, T. A. Ali, A. T. Kelly, E. Morosan, P. Nordlander, K. H. Whitmire, N. J. Halas, *ACS Nano* **2009**, 3, 1379–1388.
- [14] W. F. Ma, Y. Zhang, L. L. Li, L. J. You, P. Zhang, Y. T. Zhang, J. M. Li, M. Yu, J. Guo, H. J. Lu, C. C. Wang, *ACS Nano* **2012**, 6, 3179–3188.
- [15] R. Chalasani, S. Vasudevan, *ACS Nano* **2013**, 7, 4093–4104.
- [16] K. Kneipp, M. Moskovits, H. Kneipp, *Surface-Enhanced Raman Scattering: Physics and Applications*, Springer, Berlin, **2006**.
- [17] D. H. Murgida, P. Hildebrandt, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 937–945.
- [18] V. M. Zamarion, R. A. Timm, K. Araki, H. E. Toma, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 2934–2936.
- [19] S. S. R. Dasary, A. K. Singh, D. Senapati, H. Yu, P. C. Ray, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 13806–13812.
- [20] X. X. Han, Y. Ozaki, B. Zhao, *TrAC Trends Anal. Chem.* **2012**, 38, 67–78.
- [21] X. X. Han, A. M. Schmidt, G. Marten, A. Fischer, I. M. Weidinger, P. Hildebrandt, *ACS Nano* **2013**, 7, 3212–3220.
- [22] S. Linic, P. Christopher, D. B. Ingram, *Nat. Mater.* **2011**, 10, 911–921.
- [23] Y. Deng, D. Qi, C. Deng, X. Zhang, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 28–29.
- [24] L. Yang, X. Jiang, W. Ruan, B. Zhao, W. Xu, J. R. Lombardi, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 20095–20098.
- [25] Y.-F. Huang, H.-P. Zhu, G.-K. Liu, D.-Y. Wu, B. Ren, Z.-Q. Tian, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9244–9246.
- [26] R. M. Christie, *Color Chemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2001**.
- [27] X. X. Han, P. Pienpinijtham, B. Zhao, Y. Ozaki, *Anal. Chem.* **2011**, 83, 8582–8588.
- [28] I. Alessandri, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 5541–5544.
- [29] X. X. Han, C. Köhler, J. Kozuch, U. Kuhlmann, L. Paasche, A. Sivanesan, I. M. Weidinger, P. Hildebrandt, *Small* **2013**, 9, 4175–4181.
- [30] P. C. Lee, D. Meisel, *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 3391–3395.
- [31] K. Hegnerová, M. Piliarik, M. Steinbachová, Z. Flegelová, H. Cernohorská, J. Homola, *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, 398, 1963–1966.
- [32] A. Sivanesan, K. H. Ly, W. Adamkiewicz, K. Stiba, S. Leimkühler, I. M. Weidinger, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 11866–11872.
- [33] M. M. Khan, S. A. Ansari, M. I. Amal, J. Lee, M. H. Cho, *Nanoscale* **2013**, 5, 4427–4435.