

# 硒化镉量子点偶联羟基磷灰石荧光光谱的温度特性

陈振宜<sup>1,2,3</sup>, 王锦添<sup>1,3</sup>, 陈娜<sup>1,2,3\*</sup>, 刘书朋<sup>1,3</sup>, 王廷云<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>特种光纤与光接入网重点实验室, 上海 200444;

<sup>2</sup>上海先进通信与数据科学研究院, 上海 200444;

<sup>3</sup>上海大学, 上海 200444

**摘要** 为了探究羟基磷灰石(HAP)纳米颗粒与硒化镉量子点(CdSe QD)的共轭物 HAP-QD 作为生物纳米温度探针的可能性,将 CdSe QD 与 HAP 纳米颗粒进行化学偶联,得到 HAP-QD 共轭物,并研究了 HAP-QD 荧光光谱的温度特性。首先用硅烷偶联剂 KH550 对 HAP 表面进行氨基修饰;然后在偶联活化剂的作用下将表面修饰有羧基的 CdSe QD 与表面修饰有氨基的 HAP 进行共价偶联,得到 HAP-QD 共轭物;最后测量了 298~318 K 温度范围内 CdSe QD 和 HAP-QD 的荧光光谱。实验结果表明,HAP-QD 的荧光光谱峰位随温度的升高会出现红移,且具有良好的线性关系。

**关键词** 光学传感; 生物纳米温度探针; 共价偶联; 硒化镉量子点; 羟基磷灰石; 荧光温度测量

中图分类号 O433.1

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202047.1006002

## Temperature Characteristics of Fluorescence Spectra of Cadmium Selenide Quantum Dots Coupled with Hydroxyapatite

Chen Zhenyi<sup>1,2,3</sup>, Wang Jintian<sup>1,3</sup>, Chen Na<sup>1,2,3\*</sup>, Liu Shupeng<sup>1,3</sup>, Wang Tingyun<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory of Specialty Fiber Optics and Optical Access Networks, Shanghai 200444, China;

<sup>2</sup>Shanghai Institute for Advanced Communication and Data Science, Shanghai 200444, China;

<sup>3</sup>Shanghai University, Shanghai 200444, China

**Abstract** In order to study the possibility of the HAP-QD conjugate of hydroxyapatite (HAP) nanoparticles and cadmium selenide quantum dots (CdSe QD) as a biological nano-temperature probe, HAP nanoparticles are chemically coupled with CdSe QD to obtain HAP-QD conjugate, and further study the temperature characteristics of HAP-QD fluorescence spectrum. First, the surface of HAP is modified by silane coupling agent KH550. Then, under the action of coupling activator, the CdSe QD with a carboxyl group modified on the surface and HAP with an amino group modified on the surface are covalently coupled to obtain a HAP-QD conjugate. Finally, the fluorescence spectra of CdSe QD and HAP-QD are measured at the temperature range of 298–318 K. The experimental results show that the fluorescence peak position of HAP-QD demonstrates a redshift and has a good linear relationship with the increase of temperature.

**Key words** optical sensing; biological nano-temperature probe; covalent coupling; cadmium selenide quantum dots; hydroxyapatite; fluorescence temperature measurement

**OCIS codes** 280.4788; 300.6280; 280.6780; 120.6780

## 1 引言

温度是细胞内活动最重要和最基本的参数之一,细胞内的温度可以提供细胞的健康状态信息。研究表明,肿瘤组织比非肿瘤组织会表现出更高的

新陈代谢,从而产生更多的热量,因此,高代谢通常被认为是癌细胞的标志之一<sup>[1]</sup>。通过微量量热法的研究表明,肿瘤组织的恶性程度与产热量之间存在很好的相关性<sup>[2]</sup>。其他人类疾病,如线粒体综合征,也会表现出异常的代谢<sup>[3]</sup>。因此,对细胞温度的测

收稿日期: 2020-04-13; 修回日期: 2020-05-05; 录用日期: 2020-05-22

基金项目: 国家自然科学基金(61575120,61475095)、上海大学特种光纤与光接入网重点实验室开放项目(SKLSFO2018-05)、高等学校学科创新引智计划(D20031)

\* E-mail: na.chen@shu.edu.cn

量可以帮助诊断或分析细胞癌变的过程,具有重要的研究意义。

量子点(QD)具有尺寸小、光稳定性显著等特点,且其荧光谱具有温度依赖性<sup>[4-8]</sup>,是一种重要的细胞荧光测温探针<sup>[9-13]</sup>。处于细胞环境中的硒化镉量子点(CdSe QD)被氧化后会在细胞内释放出Cd<sup>2+</sup>,而细胞中游离的Cd<sup>2+</sup>会与细胞内蛋白质上的巯基相结合,对活细胞产生毒性<sup>[14]</sup>。为了降低QD的生物毒性,提高其生物相容性,将QD与生物纳米材料羟基磷灰石(HAP)进行共价偶联,形成HAP-QD共轭物。HAP具有突出的离子交换能力,对镉、铅等有毒离子具有很强的吸附性<sup>[15-18]</sup>,从而减少游离在细胞内的Cd<sup>2+</sup>,降低QD的毒性。将HAP与QD偶联后还可以提高QD的生物相容性<sup>[19-20]</sup>,原因是HAP具有很强的生物相容性。其次,HAP具有疏松多孔的结构,可作为医学诊断和治疗的纳米载体被用于组织工程<sup>[21]</sup>、药物和基因递送<sup>[22-23]</sup>。因此,结合CdSe QD荧光谱具有温度依赖性的特点,HAP-QD有望成为一种具有温度探测及药物递送功能的生物探针。

本文利用化学共价偶联法,将CdSe QD与纳米HAP进行共价偶联得到HAP-QD共轭物,并对HAP-QD荧光谱的温度特性进行研究,探究其作为纳米温度探针的可能性。

## 2 实验装置

为了研究CdSe QD和HAP-QD荧光谱的温度特性,搭建了荧光谱温度标定实验装置,如图1所示。该装置主要包括激发光源、用于保持温度的温控加热板、用于检测温度的热电偶、用于将激发光聚焦在样品上并收集样品荧光信号的物镜以及用于成像的光谱仪和CCD。

在温度标定过程中,将样品放置在温控加热板上,调节温控板的温度,使样品处于不同的温度环境下,实际温度由热电偶直接测得。波长为532 nm的激发光通过二向色镜后,由显微物镜聚焦并照射在样品上,被激发的样品荧光信号经过显微物镜收

集,再通过二向色镜、反射镜被收集到光谱仪中,最后通过计算机控制与分析系统绘制出相应的荧光谱曲线。

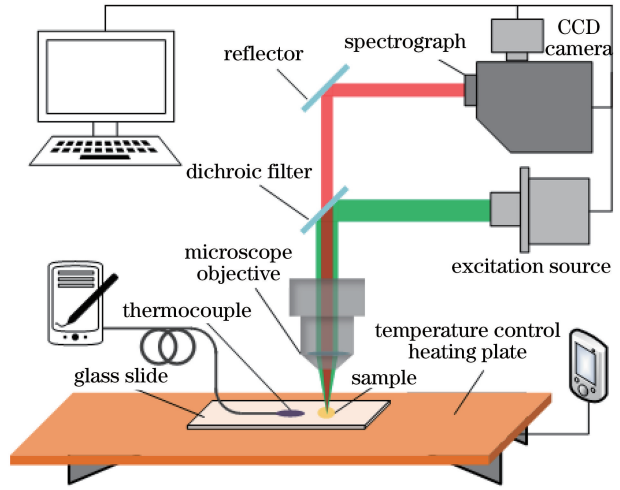


图1 荧光谱温度标定实验系统

Fig. 1 Experimental system for temperature calibration of fluorescence spectrum

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 HAP-QD 的制备

HAP的分子式为Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>,是一种用途广泛的纳米生物材料,一般呈针状结晶,长度为20~40 nm,厚度为1.5~3 nm。采用化学共价偶联法制备HAP-QD共轭物的过程分为两步,第一步是对纳米HAP表面进行氨基修饰<sup>[24]</sup>,第二步是使HAP表面的氨基与CdSe QD表面的羧基进行共价偶联反应,形成HAP-QD共轭物。

纳米HAP表面的氨基由硅烷偶联剂KH550提供,KH550的分子式为NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>,可溶于有机溶剂和水,且在水中会发生水解,是一种具有特殊结构的低分子有机硅化合物,通式为RSiX<sub>3</sub>。其中,R为与聚合物分子有亲和力或反应能力的活性官能团,如丙氨基,X为能水解的烷氧基。

使用KH550对HAP进行氨基修饰时,主要涉及KH550的水解反应以及水解形成的硅醇与HAP的脱水反应,可表示为



KH550一端的烷氧基遇水发生水解形成硅醇,硅醇与HAP颗粒表面上的羟基会发生脱水缩合反

应形成氢键,最终得到表面修饰有氨基的HAP(HAP-NH<sub>2</sub>),反应过程如图2所示。

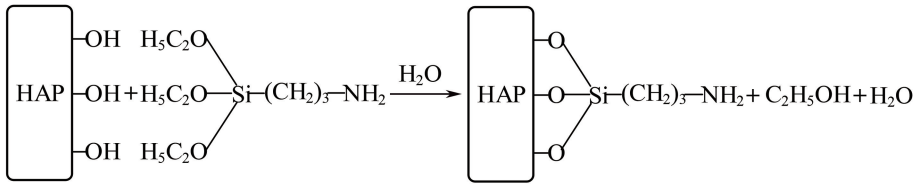


图 2 KH550 修饰 HAP 的示意图

Fig. 2 Schematic diagram of KH550 modified HAP

配置体积分数为 90% 的乙醇溶液, 并加入硅烷偶联剂 KH550, 静置水解 30 min。然后, 加入纳米 HAP 并进行超声处理, 使其均匀分散在溶液中, 在温度为 60 °C 时搅拌 3 h 使其充分反应。最后, 经过反复过滤、清洗、干燥处理得到 HAP-NH<sub>2</sub>。

为了验证氨基是否成功修饰到纳米 HAP 表面, 分别对 HAP、HAP-NH<sub>2</sub> 和 KH550 样品进行拉曼光谱分析, 检测结果如图 3 所示。可以发现, 在

HAP 的拉曼光谱中主要有五个特征拉曼峰, 其中, 432 cm<sup>-1</sup> 和 593 cm<sup>-1</sup> 特征峰归属于 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 的弯曲振动, 964 cm<sup>-1</sup> 和 1049 cm<sup>-1</sup> 特征峰归属于 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 的伸缩振动, 3573 cm<sup>-1</sup> 特征峰归属于 OH<sup>-</sup> 的伸缩振动。相比 HAP 的拉曼光谱, HAP-NH<sub>2</sub> 的拉曼光谱在 2930 cm<sup>-1</sup> 附近明显多出一个拉曼峰位, 该峰位可对应 KH550 在 2888, 2931, 2978 cm<sup>-1</sup> 处的多个烷基, 这表明反应后 KH550 与 HAP 共价缩合在一起。

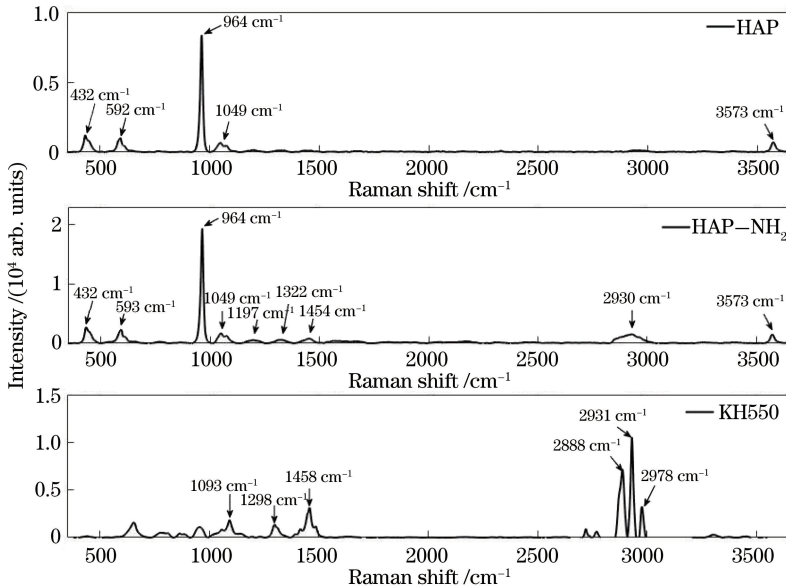


图 3 HAP、HAP-NH<sub>2</sub>、KH550 的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectra of HAP、HAP-NH<sub>2</sub>、KH550

除了检测拉曼光谱外, 还对 HAP-NH<sub>2</sub> 样品进行了 X 射线光电子能谱(XPS)元素分析, 检测结果如图 4 所示。可以发现, HAP-NH<sub>2</sub> 样品中除了 HAP 本身含有的 Ca、P 和 O 元素外, 还出现了微量的 Si 元素和 N 元素, 这表明 HAP 与 KH550 共价缩合反应成功, 形成了 [Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>[NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(O)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, 即 HAP 表面有氨基修饰的 HAP-NH<sub>2</sub>。

成功制备 HAP-NH<sub>2</sub> 后, 可经偶联活化剂 EDC 和 NHS 的活化作用, 将 HAP-NH<sub>2</sub> 与表面修饰有羧基的 CdSe QD 进行共价偶联反应, 以制备 HAP-QD 共轭物。实验使用的 CdSe QD 为 Life Technologies 公司生产的 Qtracker © 655, 该产品被广泛应用于细胞内

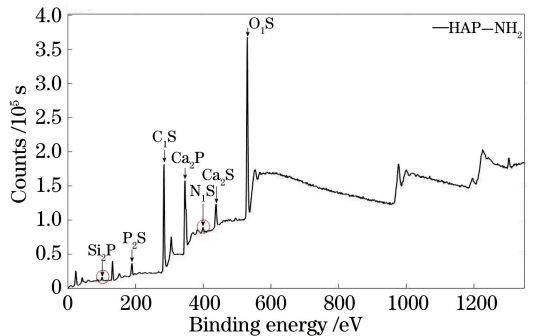


图 4 HAP-NH<sub>2</sub> 的 XPS 谱

Fig. 4 XPS spectrum of HAP-NH<sub>2</sub>

的荧光成像研究。CdSe QD 呈直径为 3~6 nm 的椭

球状,且表面修饰有一种定制的靶向肽(包含大量羧基),可直接将其与表面修饰有氨基的 HAP 进行偶联反应。CdSe QD 的荧光激发波段范围为 405 ~ 615 nm,荧光发射波长在 655 nm 附近,该荧光波段可以很好地避免生物体内自发荧光的干扰。

首先,配置 pH=7.4 的磷酸盐缓冲液,并加入 CdSe QD。然后,向缓冲液中加入偶联活化剂 EDC/NHS,对 CdSe QD 表面的羧基进行 20 min 的活化处理。最后,加入过量的 HAP-NH<sub>2</sub> 反应

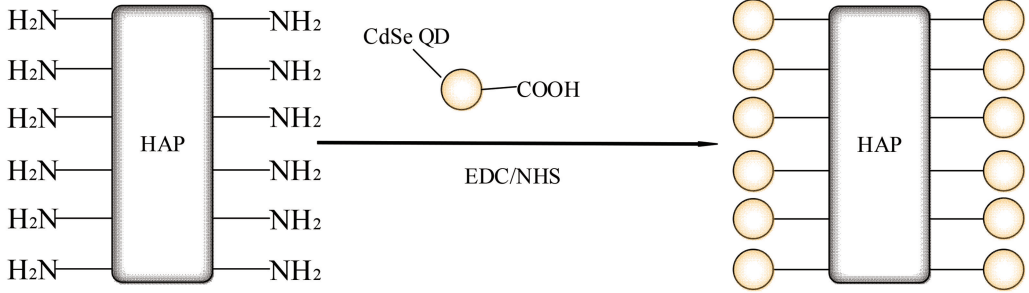


图 5 HAP 与 QD 的偶联反应示意图

Fig. 5 Schematic diagram of the coupling reaction of HAP and QD

### 3.2 HAP-QD 和 CdSe QD 荧光谱的温度特性

制备出 HAP-QD 样品后,通过图 1 所示的温度标定装置,分别对 CdSe QD 和 HAP-QD 样品荧光谱的温度特性进行分析研究。用微量移液枪移取微量 CdSe QD 到载玻片上,通过温控加热板加热载玻片,在温度为 298~318 K 范围内,经波长为 532 nm 的激光激发,可获得 CdSe QD 的荧光谱。在温度分别为 298.05,302.65,306.85,310.95,315.35 K 时测得的 CdSe QD 荧光谱如图 6(a)所示,可以发现,荧光谱的峰位随温度的升高发生了红移,且其峰位强度不断下降。

为了更全面地反映 CdSe QD 荧光谱与温度的关系,从不同温度下的荧光谱中提取峰位波长、荧光峰值强度以及荧光谱的半峰全宽(FWHM),并将其与对应的温度进行拟合,得到荧光谱峰位波长、荧光峰值强度及荧光谱 FWHM 与温度的关系,如图 6(b)~图 6(d)所示。可以发现,在温度为 298~318 K 范围内,随着温度的升高,CdSe QD 荧光谱的整体变化趋势为荧光峰位红移、荧光峰值强度下降、荧光谱 FWHM 出现展宽。选择与温度线性关系最好且受激发光强度影响最小的荧光峰位进行温度标定,标定结果可表示为

$$\omega = 612.36 + 0.14T, 298 \text{ K} < T < 318 \text{ K}, \quad (3)$$

式中, $\omega$  为荧光峰位波长,单位为 nm, $T$  为温度,单

位为 K,可用最终标定结果的斜率表示该 CdSe QD 的热灵敏度系数。可以发现,CdSe QD 的温度灵敏度为 0.14 nm/K,可作为一种纳米尺度的热学传感器用于纳米区域的温度测量。

QD 荧光谱的温度特性已经得到了广泛研究<sup>[25-27]</sup>,QD 荧光峰位的移动与其带隙变化密切相关,Varshni 公式可以反映半导体带隙随温度变化的规律,可表示为

$$E_g(T) = E_{g0} - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}, \quad (4)$$

式中, $E_g(T)$  为半导体的带隙, $E_{g0}$  为半导体在温度为 0 K 时的带隙,系数  $\alpha$  为半导体带隙随温度变化的线性位移, $\beta$  的值接近材料的德拜温度。根据图 6(a)中 CdSe QD 荧光谱的测量数据,经数值拟合优化求解,得到  $\alpha = (4.1 \pm 0.3) \times 10^{-4}$  eV/K, $\beta = (155 \pm 37)$  K。将系数  $\alpha, \beta$  带入 Varshni 公式就能确定 CdSe QD 的带隙随温度的变化情况,结果如图 7 所示。可以发现,拟合结果与实验数据基本吻合,CdSe QD 的带隙随温度的升高呈线性下降趋势,其斜率为  $-0.3764$  meV/K。相比 CdSe 体块材料( $\alpha = 3.7 \times 10^{-4}$  eV/K, $\beta = 150$  K)<sup>[25]</sup> 以及 Cheng 等<sup>[26]</sup> 在温度为 300~373 K 范围内研究的 CdSe/ZnS QD [ $\alpha = (2.0 \pm 0.3) \times 10^{-4}$  eV/K, $\beta = (200 \pm 30)$  K],实验中 CdSe QD 的  $\alpha$  偏大,而  $\beta$  与 CdSe 体块材料相近,这表明实验中的 CdSe QD 热敏性较

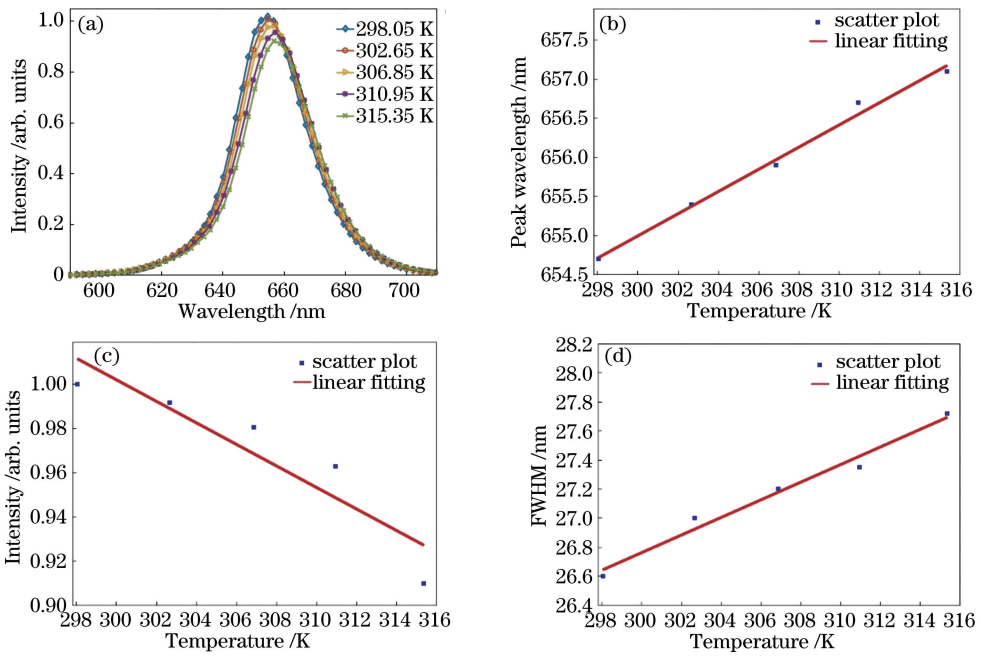


图 6 CdSe QD 荧光谱与温度的关系。(a)不同温度下的 CdSe QD 荧光谱;(b)荧光谱峰位与温度的关系;  
(c)荧光谱峰值强度与温度的关系;(d)荧光谱 FWHM 与温度的关系

Fig. 6 Relationship between CdSe QD fluorescence spectrum and temperature. (a) Fluorescence spectra of CdSe QD at different temperatures; (b) relationship between peak position of fluorescence spectrum and temperature; (c) relationship between peak intensity of fluorescence spectrum and temperature; (d) relationship between the FWHM of fluorescence spectrum and temperature

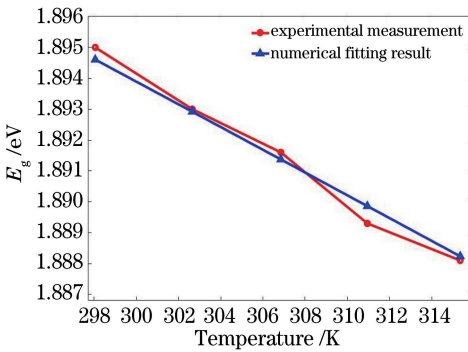


图 7 CdSe QD 的带隙随温度变化的关系  
Fig. 7 Relationship between the band gap of CdSe QD and temperature

强,适合作为纳米温度探针。实际中,造成 CdSe QD 热敏性测定结果不同的原因包括 CdSe QD 的尺寸、外层包覆结构以及对 CdSe QD 进行温度特性研究时的温度范围不同。在固定较窄的温度范围内,QD 的荧光峰位会随温度的升高呈线性且明显的红移,不断扩大温度范围,QD 的荧光峰位与温度可能失去线性关系,从而影响 QD 的总体温度灵敏度。此外,CdSe QD 的团簇也会影响其荧光的温度特性。Li 等<sup>[9]</sup>研究了单个 CdSe QD 荧光谱的温度特性,发现在 298~318 K 的温度范围内,其温度灵

敏度为 0.105 nm/K,且荧光峰位与温度具有良好的线性关系。Biju 等<sup>[27]</sup>的研究表明,CdSe QD 形成平均直径约为 27 nm 的团簇后,在 298~353 K 的温度范围内产生可逆且稳定的荧光峰位变化约为 10 nm,温度灵敏度约为 0.18 nm/K,原因是单个团簇内激发态下 QD 之间的偶极-偶极相互作用具有可逆性。

用微量移液枪将 HAP-QD 样品移到载玻片上,在温度为 298.55, 303.35, 307.65, 311.55, 316.25 K 时,经波长为 532 nm 的激光激发,测得的荧光谱如图 8(a)所示。可以发现,与 CdSe QD 相比,HAP-QD 的荧光谱谱型发生了明显变化,不再是标准的高斯谱。随着温度的升高,仍存在荧光谱峰位的红移以及荧光谱峰值强度下降的现象。相比 CdSe QD,HAP-QD 的荧光峰值强度下降更明显,原因是除了由温度升高引起的荧光强度下降外,疏松多孔的 HAP 在周围温度上升后会热膨胀,导致整个 HAP-QD 样品越来越远离激发光的聚焦位置,在一定程度上阻碍了激发光照射到 QD 上。提取不同温度下 HAP-QD 荧光谱的峰位波长、荧光强度以及 FWHM,并将与其对应的温度进行数学拟合,得到的结果如图 8(b)~图 8(d)所示。可以发

现,在温度为 298~318 K 范围内,随着温度的升高, HAP-QD 的荧光峰位出现红移、荧光峰值强度出现下降、荧光谱的 FWHM 出现展宽,这与 CdSe QD 荧光谱表现出的温度特性在整体趋势上是一致的。选择荧光峰位与温度进行标定,标定结果可表示为

$$\omega = 620.93 + 0.09T, 298 \text{ K} < T < 318 \text{ K}. \quad (5)$$

综上所述, HAP-QD 荧光谱峰位随温度变化的斜率为 0.09 nm/K,与 CdSe QD 相比有所减小,这表明 CdSe QD 与 HAP 共价偶联后, HAP-QD 共轭物的温度灵敏度会下降。

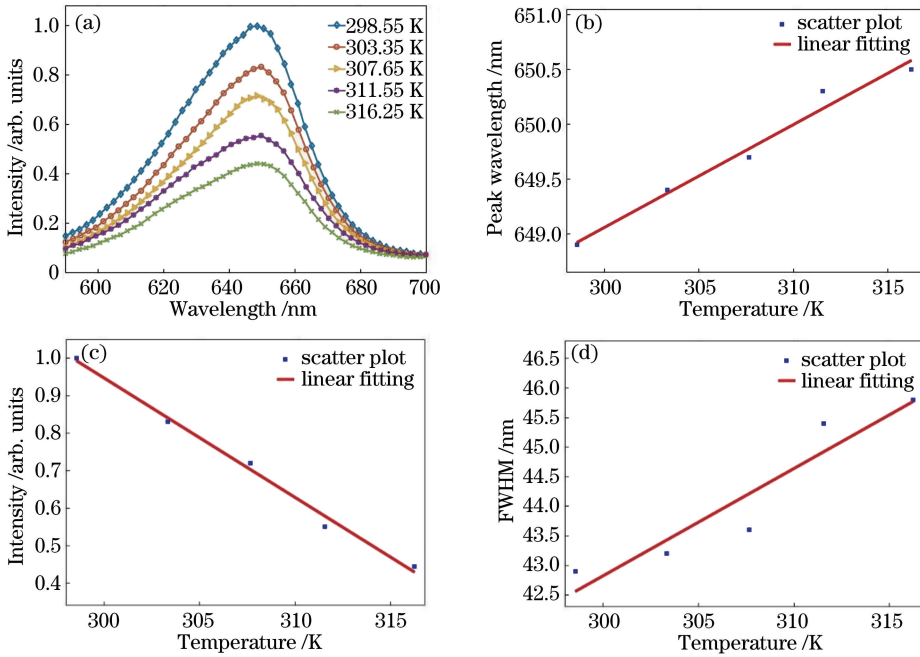


图 8 HAP-QD 荧光谱与温度的关系。(a)不同温度下的 HAP-QD 荧光谱;(b)荧光谱峰位与温度的关系;(c)荧光谱峰值强度与温度的关系;(d)荧光谱 FWHM 与温度的关系

Fig. 8 Relationship between HAP-QD fluorescence spectrum and temperature. (a) Fluorescence spectra of HAP-QD at different temperatures; (b) relationship between peak position of fluorescence spectrum and temperature; (c) relationship between peak intensity of fluorescence spectrum and temperature; (d) relationship between the FWHM of fluorescence spectrum and temperature

按照相同的方式经数值拟合得到 HAP-QD 在 Varshni 公式中的  $\alpha = (3.4 \pm 0.3) \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ ,  $\beta = (149 \pm 27) \text{ K}$ ,代入 Varshni 公式,得到的结果如图 9 所示。可以发现,实验数据与拟合结果基本吻合, HAP-QD 的带隙随温度的升高呈线性下降趋势,其斜率为  $-0.3107 \text{ meV/K}$ 。相比未偶联 HAP

的 CdSe QD, HAP-QD 的  $\alpha$  有所减小,这表明温度对 HAP-QD 导带底部和价带顶部之间能量差的影响减弱,导致其热敏性降低,与实验得出的结果一致。造成其热敏性降低的主要原因是 HAP 材料具有较强的隔热性能<sup>[28-29]</sup>。总体来看, HAP-QD 共轭物可作为一种具有生物相容性的纳米温度探针。

## 4 结 论

采用化学共价偶联法,将 CdSe QD 与纳米 HAP 进行共价偶联,制备了 HAP-QD 共轭物。通过搭建的温度标定实验系统,在细胞正常生理温度范围内 (298~318 K) 分别测得 CdSe QD 和 HAP-QD 共轭物的荧光谱。实验结果表明,随着温度的升高,两者均出现荧光峰位红移、荧光峰值强度下降以及荧光谱的 FWHM 展宽现象。以荧光峰位与温度进行标定,得到 CdSe QD 的温度灵敏度为 0.14 nm/K, HAP-QD 的温度灵敏度为 0.09 nm/K。虽然相比 CdSe QD,

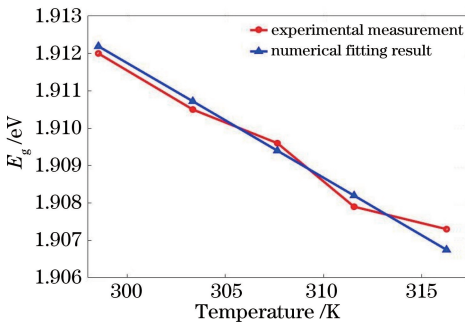


图 9 HAP-QD 的带隙随温度变化的关系

Fig. 9 Relationship between the bandgap of HAP-QD and temperature

HAP-QD 的温度灵敏度有所下降,但相比其他种类的纳米温度探针,HAP-QD 仍具有突出的灵敏度。此外,结合 HAP 的生物相容性以及疏松多孔的结构,HAP-QD 有望成为一种具有温度探测及药物载体双重功能的生物纳米探针。

## 参 考 文 献

- [1] Hanahan D, Weinberg R A. Hallmarks of cancer: the next generation[J]. *Cell*, 2011, 144(5): 646-674.
- [2] Monti M, Brandt L, Ikomi-Kumm J, et al. Microcalorimetric investigation of cell metabolism in tumour cells from patients with non-Hodgkin lymphoma (NHL) [J]. *Scandinavian Journal of Haematology*, 1986, 36(4): 353-357.
- [3] Vafai S B, Mootha V K. Mitochondrial disorders as windows into an ancient organelle[J]. *Nature*, 2012, 491(7424): 374-383.
- [4] Lee J, Kotov N A. Thermometer design at the nanoscale[J]. *Nano Today*, 2007, 2(1): 48-51.
- [5] Walker G W, Sundar V C, Rudzinski C M, et al. Quantum-dot optical temperature probes[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 83(17): 3555-3557.
- [6] Cheng C, Deng X J. Photoluminescence lifetime of CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>/ZnS (core/shell) quantum dot[J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(8): 0830003.  
程成, 邓徐俊. CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>/ZnS(核/壳)量子点的光致荧光寿命[J]. *光学学报*, 2019, 39(8): 0830003.
- [7] Lin Y, Zhong Y, Liu H T. Modification of single photon fluorescence emission of single quantum dots with different substrates [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(6): 0606005.  
林雨, 钟莹, 刘海涛. 不同基片对单量子点单光子荧光发射的调控 [J]. *中国激光*, 2018, 45(6): 0606005.
- [8] Liu Z, Lin F Y, Gao M, et al. Effect of CdSe quantum dot sensitization on GaAs luminescence characteristics[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(8): 0811002.  
刘展, 林逢源, 高美, 等. CdSe 量子点敏化对 GaAs 发光特性的影响 [J]. *中国激光*, 2019, 46(8): 0811002.
- [9] Li S, Zhang K, Yang J M, et al. Single quantum dots as local temperature markers[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(10): 3102-3105.
- [10] Maestro L M, Rodríguez E M, Rodríguez F S, et al. CdSe quantum dots for two-photon fluorescence thermal imaging[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(12): 5109-5115.
- [11] Yang J M, Yang H, Lin L W. Quantum dot nano thermometers reveal heterogeneous local thermogenesis in living cells[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(6): 5067-5071.
- [12] del Rosal B, Carrasco E, Ren F Q, et al. Infrared-emitting QDs for thermal therapy with real-time subcutaneous temperature feedback [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(33): 6060-6068.
- [13] Jiang X B, Li B Q, Qu X, et al. Thermal sensing with CdTe/CdS/ZnS quantum dots in human umbilical vein endothelial cells [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2017, 5(45): 8983-8990.
- [14] Derfus A M, Chan W C W, Bhatia S N. Probing the cytotoxicity of semiconductor quantum dots[J]. *Nano Letters*, 2004, 4(1): 11-18.
- [15] Huang Y F, Qiu W W, Yu Z H, et al. Toxic effect of cadmium adsorbed by different sizes of nano-hydroxyapatite on the growth of rice seedlings [J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2017, 52: 1-7.
- [16] Choi S, Jeong Y. The removal of heavy metals in aqueous solution by hydroxyapatite/cellulose composite[J]. *Fibers and Polymers*, 2008, 9(3): 267-270.
- [17] Foroughi M R, Zarei M. Synthesis of hydroxyapatite nanoparticles for the removal of Pb(II) and Cd(II) from industrial wastewaters [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2015, 41(6): 4009-4019.
- [18] Li H Y, Guo X S, Ye X X. Screening hydroxyapatite for cadmium and lead immobilization in aqueous solution and contaminated soil: the role of surface area[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 52: 141-150.
- [19] Zhou R H, Li M, Wang S L, et al. Low-toxic Mn-doped ZnSe @ ZnS quantum dots conjugated with nano-hydroxyapatite for cell imaging[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(23): 14319-14325.
- [20] Zeng S L, Zhou R H, Zheng X K, et al. Mono-dispersed Ba<sup>2+</sup>-doped nano-hydroxyapatite conjugated with near-infrared Cu-doped CdS quantum dots for CT/fluorescence bimodal targeting cell imaging [J]. *Microchemical Journal*, 2017, 134: 41-48.
- [21] Hails L A, Babister J C, Inglis S, et al. Inhibition of hydroxyapatite nanoparticle-induced osteogenic activity in skeletal cells by adsorption of serum proteins[J]. *Small*, 2010, 6(18): 1986-1991.
- [22] Yang P P, Quan Z W, Li C X, et al. Bioactive, luminescent and mesoporous europium-doped hydroxyapatite as a drug carrier [J]. *Biomaterials*, 2008, 29(32): 4341-4347.
- [23] Wu G J, Zhou L Z, Wang K W, et al. Hydroxylapatite nanorods: an efficient and promising

- carrier for gene transfection[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 345(2): 427-432.
- [24] Wei J C, Liu A X, Chen L, et al. The surface modification of hydroxyapatite nanoparticles by the ring opening polymerization of  $\gamma$ -benzyl-L-glutamate N-carboxyanhydride[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2009, 9(7): 631-638.
- [25] Al Salman A, Tortschanoff A, Mohamed M B, et al. Temperature effects on the spectral properties of colloidal CdSe nanodots, nanorods, and tetrapods [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(9): 093104.
- [26] Cheng C, Yan H Z. Bandgap of the core-shell CdSe/ZnS nanocrystal within the temperature range 300–373 K[J]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2009, 41(5): 828-832.
- [27] Biju V, Makita Y, Sonoda A, et al. Temperature-sensitive photoluminescence of CdSe quantum dot clusters[J]. *The Journal of Physical Chemistry. B*, 2005, 109(29): 13899-13905.
- [28] Dong L Y, Zhu Y J. A new kind of fireproof, flexible, inorganic, nanocomposite paper and its application to the protection layer in flame-retardant fiber-optic cables [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017, 23(19): 4597-4604.
- [29] Lu B Q, Zhu Y J, Chen F. Highly flexible and nonflammable inorganic hydroxyapatite paper [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(5): 1242-1246.