



碲化镉量子点掺杂的羟基磷灰石荧光探针制备 及其在铜离子检测中的应用

崔正阳^a, 罗丹丹^a, 冯 翠^a, 马矢徒^a, 孔祥东^b

(浙江理工大学, a. 生命科学学院; b. 材料与纺织学院, 杭州 310018)

摘 要: 在水热法合成羟基磷灰石颗粒(Hydroxyapatite, HAp)的过程中加入碲化镉(CdTe)量子点前体, 合成可激发出红色荧光的羟基磷灰石/碲化镉(HAp/CdTe)荧光探针, 对所得荧光探针的形貌、大小和荧光特性进行表征, 并探究其在铜离子检测领域应用的可行性。结果表明: 所得 HAp/CdTe 荧光探针为针状实心颗粒, 长径约为 350 nm, 短径约为 80 nm; HAp/CdTe 荧光探针荧光强度高, 发射光谱范围较窄和其荧光强度有良好的 pH 和温度稳定性; 在用于铜离子检测方面, 铜含量为 1.3~51.2 mg/L 范围内, 探针的荧光强度变化与 Cu^{2+} 浓度之间呈现出良好的线性关系, 相关系数为 0.9986, 检测限为 0.4 mg/L, 且其他离子(Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Li^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 和 Cd^{2+})对该检测方法无明显干扰作用。合成的 HAp/CdTe 荧光探针具有制备方法简单、成本较低、荧光性质稳定和可长期保存的特点, 是作为检测铜离子浓度的理想材料。

关键词: 羟基磷灰石; 量子点; 铜离子检测; 荧光探针

中图分类号: Q279

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 01-0049-07

Preparation of hydroxyapatite fluorescent probe doped with CdTe quantum dots and its application in copper ion detection

CUI Zhengyang^a, LUO Dandan^a, FENG Cui^a, MA Shitu^a, KONG Xiangdong^b

(a.College of Life Science; b.College of Materials and Textiles,

Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In this study, a cadmium telluride (CdTe) quantum dot precursor was added during the hydrothermal synthesis of hydroxyapatite (HAp) particles to synthesize hydroxyapatite/cadmium telluride (HAp/CdTe) fluorescent probe which could excite red fluorescence. The morphology, size and fluorescence characteristics of the obtained fluorescent probe were characterized, and the feasibility of its application in the field of copper ion detection was explored. The results showed that the obtained HAp/CdTe fluorescent probes were needle-shaped solid particles with a major diameter of about 350 nm and a minor diameter of about 80 nm. The fluorescence intensity of HAp/CdTe was high, the emission spectrum range was narrow, and the fluorescence intensity owned good pH and temperature stability. In terms of copper ion detection, the fluorescence intensity change of the probe presented the favorable linear relation with Cu^{2+} concentration when copper content was 1.3~51.2 mg/L. The correlation coefficient was 0.9986 and the limit of detection was 0.4 mg/L. Besides, other ions (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ , NH_4^+ , K^+ , Cd^{2+}) had no obvious interference effect on the detection method. The prepared HAp/CdTe fluorescent probe has the characteristics of simple preparation, low cost, stable fluorescence properties and long-term

conservation, so it is an ideal material for detecting copper ion concentration.

Key words: hydroxyapatite; quantum dots; copper ion detection; fluorescent probe

0 引言

铜是人体和其他动物必需的微量元素,适量的铜离子在众多生命活动中扮演着重要的角色,然而过量的铜离子可能对生物体产生高毒性,甚至对中枢神经系统造成损害,导致一些疾病,如 Wilson 病、阿尔茨海默病、肌萎缩侧索硬化症和朊病毒病、胃肠功能障碍及肝肾损伤等^[1-2]。因此,寻找快速、灵敏和简便的检测铜离子的方法具有重要意义。传统测定铜离子的方法有分光光度法、原子吸收光谱法和电感耦合等离子体-质谱法^[3-5]等,但上述方法检测过程较为复杂、成本较高,不适合用于大批量检测和实时检测^[6]。

荧光探针检测方法灵敏度高,选择性好且方法简便,因此,荧光探针检测技术作为一种新型高效简便的检测手段,广泛应用于铜离子的检测中^[7]。翁文婷^[8]建立 6-二溴荧光素测定微量铜离子的方法,该方法在铜含量为 12.00~170.00 $\mu\text{g/L}$ 范围内呈现良好的线性关系,相关系数为 0.9989,检出限为 5.30 $\mu\text{g/L}$ 。该方法操作简单,但荧光素等一些有机荧光染料的荧光性质不稳定,易发生光淬灭等限制其进一步的应用。

量子点是一类准零维的半导体荧光材料,与有机荧光染料相比,量子点具有优异的光学和电子性质,如抗光漂白强、激发光谱宽、发射光谱较窄并且光谱范围可调等^[9],因此,量子点被认为是基于荧光猝灭或荧光增强的重金属离子定量或定性检测的理想材料^[10-11]。Lu 等^[12]利用加入铜离子会引起碲化镉量子点(Cadmium telluride quantum dots, CdTe QDs)的荧光激发光谱发生红移的现象,设计可视化检测铜离子浓度的方法,该方法虽然简单快捷,但只能依靠颜色变化来定性检测铜离子浓度,精度较差。与可视化检测铜离子浓度的方法相比,基于铜离子能使 CdTe 量子点荧光猝灭的机制检测铜离子浓度的方法精度高和可信度强。Wu 等^[13]分析用牛血清蛋白修饰的水溶性碲化镉(Cadmium telluride, CdTe)量子点作为荧光探针检测水中铜离子浓度的方法,发现在 6.40~518.40 $\mu\text{g/L}$ 范围内该方法具有良好的线性关系,相关系数为 0.9716,检测限低至 6.00 $\mu\text{g/L}$ 。郑元青等^[14]通过表面配体交换的方式

将乙硫氮(Sodium diethyl dithiocarbamate, DDTC)接枝到 CdSe/CdS 核上形成的量子点复合物(DDTC-CdSe/Cds),根据铜离子对该材料的荧光淬灭效应能有效检测铜离子浓度,结果显示该复合物对铜离子具有良好的选择性,其铜离子检测范围为 0~100.00 $\mu\text{g/L}$,检测限为 0.29 $\mu\text{g/L}$ 。尽管量子点有许多优点,但其作为荧光探针的实际应用受到许多的限制,如荧光特性随温度、pH 值变化明显与不易保存等,主要的限制是检测后的量子点的分离和回收,因为半导体量子点太小分离较困难,残留的量子点会导致二次污染。基于以上问题,开发新的荧光探针纳米材料势在必行。

羟基磷灰石(Hydroxyapatite, HAp)是动物骨组织中重要的无机矿物成分^[15],其化学式为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$,羟基磷灰石是众多的磷酸钙晶型中最稳定的类型^[16]。体外合成的纳米羟基磷灰石颗粒具有表面易修饰、生物相容性好等特性^[17-18],在骨组织修复^[19]、基因和药物载体^[15]等研究领域应用广泛。本文在合成羟基磷灰石方法的基础上,掺入碲化镉量子点前体,合成一种能激发出红色荧光的 HAp/CdTe 荧光探针,分析其荧光光谱和荧光稳定性的特点,并初步探究了其在铜离子检测方面的应用的可行性。

1 材料与方法

1.1 材料

氯化钙、磷酸氢二钠购自美国 Amresco 公司,无水乙醇购自杭州高精精细化工有限公司,本文所用其他化学试剂购自美国阿拉丁公司。

1.2 CdTe 量子点前体的制备

配制 50 mL 浓度为 4×10^{-3} mol/L 乙酸镉($\text{Cd}(\text{AC})_2$)溶液,并用 1 mol/L NaOH 溶液调节其 pH 值至 10.5~11.5 之间,搅拌 5 min;加入 18 μL 硫代乙醇酸(TGA),维持 pH 值不变,继续搅拌 5 min;分别加入 50 mL 8×10^{-4} mol/L 的亚碲酸钾(K_2TeO_3)溶液和 80 mg 硼氢化钠(NaBH_4),维持 pH 值不变,搅拌 5 min;将反应体系于 120 $^\circ\text{C}$ 回流反应 20 min 后获得 CdTe 量子点前体悬液,并保存 4 $^\circ\text{C}$ 备用。

1.3 HAp/CdTe 荧光探针的制备

配制 80 mL 浓度为 5×10^{-2} mol/L CaCl_2 溶液

并用 1 mol/L NaOH 溶液调节其 pH 值约为 10.0, 70 °C 水浴加热并持续搅拌;逐滴加入 80 mL 浓度为 3×10^{-2} mol/L Na_2HPO_4 溶液,维持反应温度和 pH 值恒定并持续搅拌,滴加结束后,继续搅拌 30 min;将上述合成的 CdTe 量子点前体加入反应体系中,维持反应条件不变,搅拌 2 h;搅拌结束后静置 24 h,洗涤、离心、冷冻干燥后得到 HAp/CdTe 荧光探针粉末。

1.4 HAp/CdTe 材料表征

HAp/CdTe 荧光探针的晶型进行 X 射线衍射分析仪分析(ARL-X TRA,美国 Thermo 公司),测试条件 CuK α 射线($\lambda = 1.54$ nm)为靶材,管电压和管电流分别为 40 kV、35 mA。傅里叶变换红外光谱分析(Nicolet 5700,美国 Thermo 公司)进行官能团分析。制备颗粒的表面形貌等用扫描电镜(S4800,日本 Hitachi 公司)和透射电镜(JEM-2010,日本 JEOL 公司)分析测试。

1.5 HAp/CdTe 荧光特性分析

1.5.1 测定荧光激发光谱

HAp/CdTe 荧光探针中,CdTe 的理论含量约为 2.32% wt,本文对比分析 HAp/CdTe 荧光探针与 CdTe 量子点以及单纯 HAp 的荧光光谱,具体实验方法如下:配制 1.0 mg/mL 的 HAp/CdTe 荧光探针和 HAp 的水悬液和对应浓度的 CdTe 量子点悬液,用荧光分光光度计(F-4500,日本 HITECH 公司)检测三组的荧光发射光谱,激发光波长为 400 nm。

1.5.2 荧光稳定性分析

配制 1.0 mg/mL 的 HAp/CdTe 颗粒的水悬液并将其分成 5 个实验组,用 1 mol/L NaOH 和 5% HCl 调节各组的 pH 值,pH 值分别为 11.0、8.5、7.0、6.5 和 5.0;超微量荧光分光光度计分别记录各组在室温下静置 0、15、45、120 min 和 240 min 后的荧光强度,激发光波长为 400 nm,对比分析。温度的影响:配制 1.0 mg/mL 的 HAp/CdTe 颗粒的水悬液并将其分成 5 个实验组,将各实验组分别放置在温度为 0、4、20、30 °C 和 50 °C 的环境中 24 h;用超微量荧光分光光度计检测各组荧光强度,激发光波长为 400 nm,对比分析。

1.6 Cu^{2+} 的检测

1.6.1 HAp/CdTe 荧光探针检测铜离子最佳检测条件分析

探究 HAp/CdTe 荧光探针检测铜离子 pH 敏感性:配制梯度 pH 值(6.0、7.0、7.3、7.5、7.9、8.4、

9.0、9.5、10.0、10.5)的 HAp/CdTe 颗粒悬液,超微量荧光分光光度计测荧光强度并记录(F_0);按照 $\text{Cu}^{2+} : \text{HAp/CdTe} = 1 : 10 (\text{v/v})$ 的量向各实验组中加入配制好的 64.0 mg/L Cu^{2+} 后,超微量荧光分光光度计检测荧光强度并记录(F);计算加入 Cu^{2+} 前、后各实验组的荧光强度变化 ΔF ,对比分析,激发光波长为 400 nm。确定 HAp/CdTe 荧光探针的最佳检测浓度:配制梯度浓度(0.50、0.95、1.75、2.25、2.75、3.25、3.75、4.00 mg/mL)的 HAp/CdTe 颗粒悬液;超微量荧光分光光度计检测各组的荧光强度(F_0);按照 $\text{Cu}^{2+} : \text{HAp/CdTe} = 1 : 10 (\text{v/v})$ 的量向各实验组中加入 64.0 mg/L Cu^{2+} ,超微量荧光分光光度计检测各组荧光强度(F);计算加入 Cu^{2+} 前、后各实验组的荧光强度变化 ΔF ,激发光波长为 400 nm,对比分析。

1.6.2 计算检测 Cu^{2+} 浓度的标准曲线

制备 3.0 mg/mL pH 值为 7.5 的所得 HAp/CdTe 颗粒悬液,超微量荧光分光光度计测荧光强度并记录;制备 1.3~51.2 mg/L 浓度梯度的 Cu^{2+} 溶液并分组按 $\text{Cu}^{2+} : \text{HAp/CdTe} = 1 : 10 (\text{v/v})$ 的量加入上述悬液中,用超微量荧光分光光度计测定数据,并记录各组的荧光强度 F ;以 $\lg(F_0/F)$ 对铜离子浓度 C 进行线性分析并做标准曲线。

1.6.3 其他一些常见离子对本方法检测 Cu^{2+} 浓度的干扰作用分析

制备浓度为 3.0 mg/mL、pH 值为 7.5 的所得 HAp/CdTe 颗粒悬液,超微量荧光分光光度计测荧光强度并记录为 F_0 ;制备 64.0 mg/L 的 Cu^{2+} 溶液及 6400.0 mg/L 浓度的其他几种常见离子(Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Li^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 和 Cd^{2+})的溶液,并分组加入上述悬液中,用超微量荧光分光光度计检测并记录各组的荧光强度 F ;计算加入各离子前与后各实验组的荧光强度变化 ΔF ,对比分析,激发光波长为 400 nm。

1.6.4 水中标样 Cu^{2+} 检测

在 1.3~51.2 mg/L 浓度范围内随机选择 5 组不同浓度的 Cu^{2+} 水溶液;制备 3.0 mg/mL 的 HAp/CdTe 荧光探针,调节 pH 7.5,超微量荧光分光光度计测定荧光强度(F_0);按照 $\text{Cu}^{2+} : \text{HAp/CdTe} = 1 : 10 (\text{v/v})$ 的量分别加入 Cu^{2+} 标样水溶液,超微量荧光分光光度计检测各组荧光强度(F),计算各组 Cu^{2+} 实际测得浓度,并与标准浓度对比计

算回收率。

2 实验结果与分析

2.1 HAp/CdTe 荧光探针的表征

采用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X 射线衍射分析仪以及傅里叶变换红外光谱分析仪对所得 HAp/CdTe 荧光探针进行表征,结果如图 1 所示。图 1(a)–(b)为 HAp/CdTe 荧光探针的扫描电镜和透射电镜结果图,由图可知 HAp/CdTe 颗粒为针状实心颗粒,颗粒的长径约为 350 nm,短径约为 80 nm。X 射线衍射分析结果如图 1(c)所示,与标准羟基磷灰石峰谱(JCPDS # 09-00432)对比分析可知,本文合成的 HAp/CdTe 荧光探针主要为羟基磷

灰石的晶型。HAp/CdTe 红外光谱分析结果如图 1(d)所示,1039 cm^{-1} 是 PO_4^{3-} 中 P—O 的 ν_3 吸收峰,565、604 是 PO_4^{3-} 中 P—O 的 ν_4 吸收峰,875、1420、1456 是 CO_3^{2-} 的吸收峰,3433 是 H_2O 的吸收峰,结合 X 射线衍射分析 XRD 结果,可以说明本文所制备的 HAp/CdTe 颗粒为羟基磷灰石颗粒。能谱分析结果如图 1(e)示,HAp/CdTe 荧光探针的 Ca 和 P 的原子比(Ca:P)约为 1.6,而 Ca 与 Cd 的原子数之和与磷的原子比((Ca+Cd):P)约为 1.6,Cd 与 Te 的质量分数之和大于 2.32%,这表明 HAp/CdTe 颗粒在合成过程中极少部分钙离子可能被镉离子替代进入 HAp 晶型中,而因取代量太少未检测到明显的晶型变化。

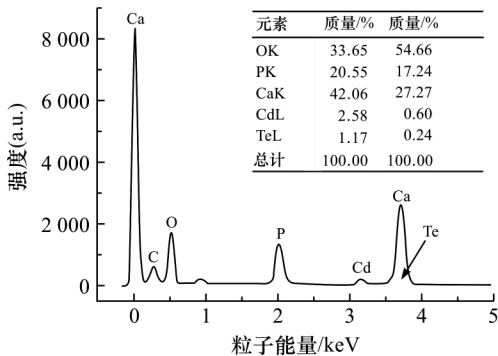
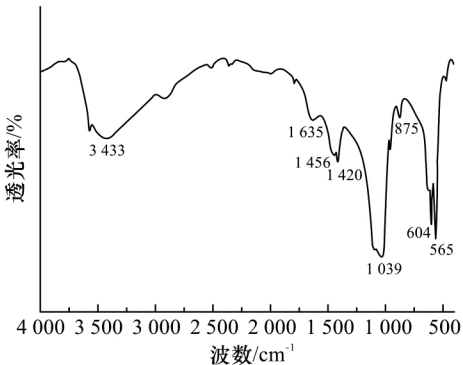
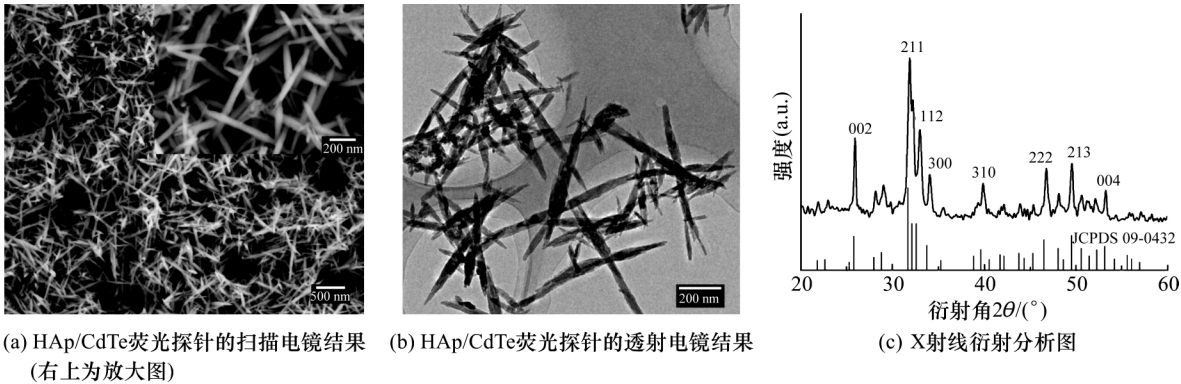


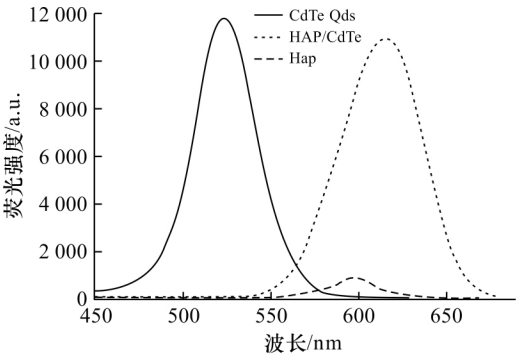
图 1 HAp/CdTe 荧光探针表征图

2.2 HAp/CdTe 荧光探针的荧光光谱分析

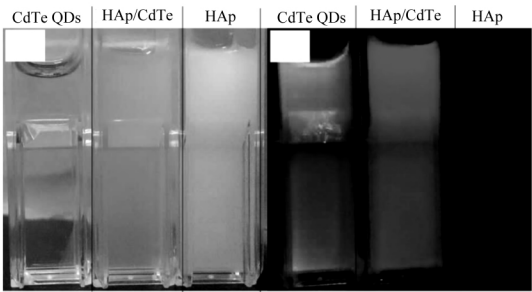
本文测定 HAp/CdTe 荧光探针、CdTe 量子点和单纯 HAp 的荧光光谱,结果如图 2 所示。根据三种材料分别在明场和紫外光激发荧光对比图可知,在近紫外光激发下,本文合成的 CdTe 量子点发绿色荧光,HAp/CdTe 荧光探针发出红色荧光,而单纯的 HAp 激发荧光峰不明显;对比三种材料的荧光光谱可知,HAp/CdTe 荧光探针的发射峰半峰宽约为 60 nm,与合成的 CdTe 量子点相比,HAp/CdTe 荧光探针的荧光强度无较大差距。

2.3 HAp/CdTe 荧光探针的荧光强度测定

本文分析 pH 值和温度对 HAp/CdTe 荧光探针的荧光稳定性影响,结果如图 3 所示。由图 3(a)可知,本文合成的 HAp/CdTe 荧光探针在 pH 值为 6.5、7.0、8.5 和 11.0 时,其荧光强度随时间变化幅度较小,在 pH 值为 5.0 时,其荧光强度较低且荧光强度随时间的变化较大,推测可能与 HAp 在酸性环境下会降解有关;图 3(b)为 HAp/CdTe 荧光探针的荧光强度随温度变化的变化趋势图,图中显示,在 0~50 $^{\circ}\text{C}$ 范围内,HAp/CdTe 荧光探针的荧光强度波动不大。

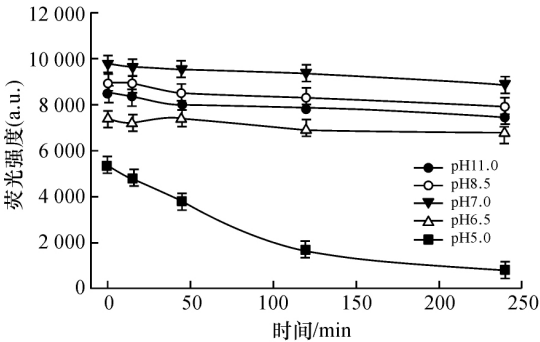


(a) 三种材料的荧光光谱图

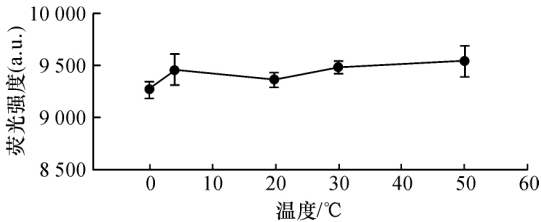


(b) 三种材料在明场和紫外光下的照片(左为明场, 右为紫外光)

图 2 HAp/CdTe 荧光探针与 CdTe 量子点以及单纯 HAp 的荧光对比



(a) pH对HAp/CdTe颗粒荧光强度的关系曲线



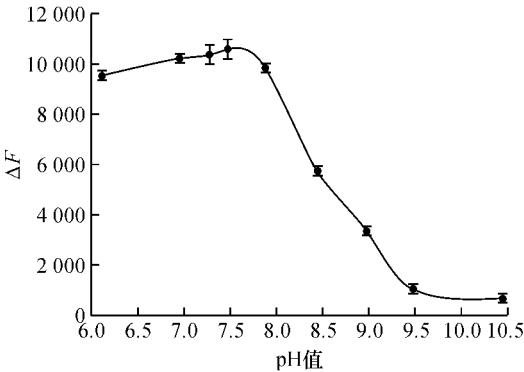
(b) 温度对HAp/CdTe颗粒荧光强度的影响

图 3 pH 和温度对 HAp/CdTe 荧光探针的荧光强度影响

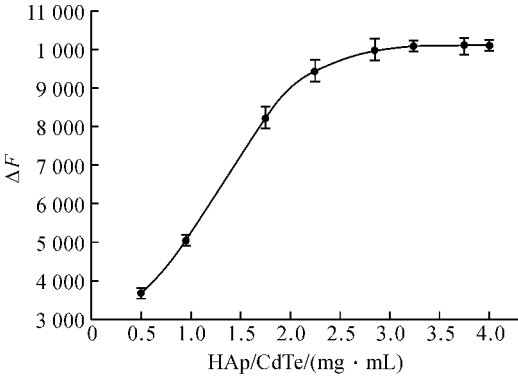
2.4 铜离子的最佳检测条件

本实验分别探究 HAp/CdTe 荧光探针检测 Cu^{2+} 的最佳 pH 和 HAp/CdTe 荧光探针浓度条件,结果如图 4 所示。图 4(a)表明:在 pH 值 6.0 ~10.5 范围内,随着 pH 值的变大,加入 Cu^{2+} 后 HAp/CdTe 荧光探针的荧光强度变化有先增大再减小的趋势,并在 pH 值为 7.5 左右时达到最大变化,说明 HAp/CdTe 荧光探针在 pH 值 7.5 左右时对 Cu^{2+} 最敏感,而在较高 pH 值下, HAp/CdTe 荧光探针的荧光强度变化小,可能与 Cu^{2+} 与 OH^- 结合产生沉淀有关;图 4(b)显示,随着 HAp/CdTe

荧光探针浓度的增加,加入 64.0 mg/L 浓度的 Cu^{2+} 后其荧光强度变化逐渐增大,并在浓度为 3.0 mg/mL 左右时达到最大,说明当 HAp/CdTe 荧光探针浓度为 3.0 mg/mL 时,按 $\text{Cu}^{2+} : \text{HAp/CdTe} = 1 : 10(\text{v/v})$ 的量加入浓度为 64.0 mg/L Cu^{2+} 前后的荧光强度变化达到最大,在加入等体积的较低浓度 Cu^{2+} 溶液时,3.0 mg/mL 浓度的 HAp/CdTe 荧光探针荧光强度变化不会达到上限值,故本文采用 pH 值为 7.5, HAp/CdTe 荧光探针浓度为 3.0 mg/mL 的条件进行后续测定标准曲线的实验探究。



(a) pH对HAp/CdTe荧光强度变化的影响



(b) HAp/CdTe浓度对其荧光强度变化的影响

图 4 HAp/CdTe 荧光探针检测 Cu^{2+} 的最佳 pH 和浓度

2.5 Cu²⁺ 浓度的标准曲线

HAp/CdTe 荧光探针检测 Cu²⁺ 的标准曲线如图 5 所示(标准曲线在室温、探针浓度 3.0 mg/mL, pH7.5、激发光波长为 400 nm 条件下测得)。由图 5 可知,随着 Cu²⁺ 浓度的增加,HAp/CdTe 荧光探针的荧光强度逐渐降低,lg(F₀/F)对 Cu²⁺ 含量在 1.3~51.2 mg/L 范围内有良好的线性关系,线性方程为 lg(F₀/F)=0.1555+0.04C,相关系数 R²=0.9986,检测限(标样的 3 倍标准偏差)为 0.4 mg/L。

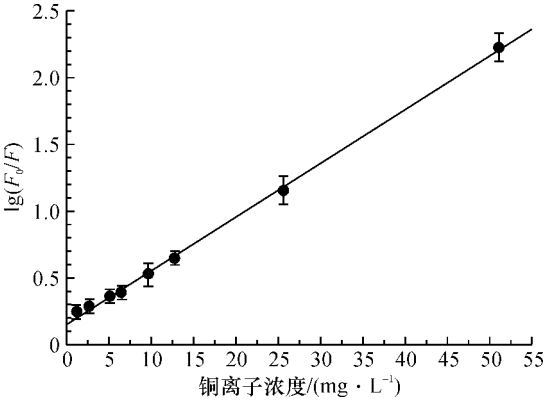


图 5 HAp/CdTe 荧光探针检测 Cu²⁺ 浓度的标准曲线

2.6 其他一些常见离子对该方法检测 Cu²⁺ 浓度的干扰作用

基于荧光淬灭的原理检测离子浓度的方法虽然简单,但易受其他离子的干扰^[7],因此对于其他离子的干扰作用也是铜离子检测研究中重点;Cu²⁺ 与其他常见离子分别加入荧光探针前后的荧光强度变化进行比较发现,其他离子对荧光探针的荧光强度影响极小,说明这些离子对所用方法的无明显的干扰作用^[20-21]。本文分析常见离子(Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Li⁺、NH₄⁺、K⁺、Cd²⁺)对 HAp/CdTe 荧光探针检测 Cu²⁺ 的干扰作用,结果如图 6 所示。图中显示,与加入 Cu²⁺ 相比,加入高于 100 倍 Cu²⁺ 浓度的其他离子时 HAp/CdTe 荧光探针的荧光强度变化极小。Wu 等^[22] 研究发现,Cu²⁺ 的加入会使 CdTe QDs 表面产生缺陷,Cu²⁺ 与 CdTe 量子点非辐射重组使 Cu²⁺ 转换成 Cu⁺ 并替换 CdTe 量子点中的 Cd²⁺ 导致荧光发生猝灭。本文合成的荧光探针中掺杂有 CdTe 量子点,Cu²⁺ 可使该荧光探针的荧光淬灭,而 Na⁺、Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 等离子对 HAp/CdTe 荧光探针的荧光无明显的干扰作用。

2.7 标准样中 Cu²⁺ 浓度检测

为验证本方法检测铜离子浓度的准确性,本文制备五种标准浓度的铜离子溶液,检测五种标准铜离子溶液的铜离子浓度并加以对比,结果如表 1 所示,表中显示,依据本方法对 Cu²⁺ 标准样进行检测,

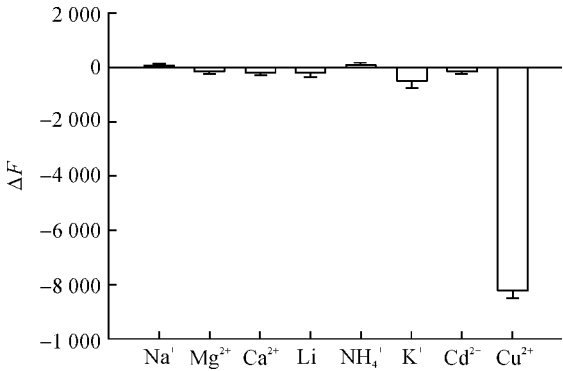


图 6 常见离子对 HAp/CdTe 颗粒荧光强度的影响

通过计算可知,其回收率在 96.9%~102.0%之间,表明该方法具有可行性。

表 1 水中标样 Cu²⁺ 浓度检测结果

Cu ²⁺ 标准样/(g · L ⁻¹)	测得样/(g · L ⁻¹)	回收率/%
3.2	3.1	96.9
5.1	5.2	102.0
6.4	6.5	101.5
19.2	19.0	99.0
32.0	31.5	98.4

3 结 论

本文在水热法合成羟基磷灰石的过程中将碲化镉量子点溶液掺入,旨在制备一种发光纳米羟基磷灰石颗粒,并探究其作为铜离子荧光探针在铜离子检测方面应用的可行性,所得主要结论如下:

- a) 本文制备一种碲化镉量子点掺杂的羟基磷灰石荧光探针,该探针为针状实心颗粒,颗粒的长径约为 350 nm,短径约为 80 nm。
- b) 所得荧光探针在近紫外光激发下可发出红色荧光,具有较高的荧光强度,在 pH 值大于 6.5 时具有较好的荧光稳定性。
- c) 制备的 HAp/CdTe 荧光探针,lg(F₀/F)对 Cu²⁺ 在 1.3~51.2 mg/L 范围内有良好的线性关系,线性方程为 lg(F₀/F)=0.1555+0.04C,相关系数为 0.9986,检测限(标样的 3 倍标准偏差)0.4 mg/L。

本文提供一种可方便、快捷的检测水中微量 Cu²⁺ 的荧光探针,为基于荧光淬灭机制检测 Cu²⁺ 浓度的研究方法奠定基础。

参考文献:

[1] Chen Z, Meng H, Xing G, et al. Acute toxicological effects of copper nanoparticles in vivo[J]. Toxicology Letters, 2006,163(2): 109-120.

[2] Lu Y, Jiang H, Zhang N Q, et al. Assembly and copper

- ions detection of highly sensible and stable hydroxyapatite nanocomposite fluorescence probe[J]. *Micro & Nano Letters*, 2014, 9(2):127-131.
- [3] Pinto J J, Moreno C, García-Vargas M. A very sensitive flow system for the direct determination of copper in natural waters based on spectrophotometric detection [J]. *Talanta*, 2004, 64(2):562-565.
- [4] Pourreza N, Hoveizavi R. Simultaneous preconcentration of Cu, Fe and Pb as methylthymol blue complexes on naphthalene adsorbent and flame atomic absorption determination[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 549(1/2):124-128.
- [5] Becker J S, Zoriy M V, Pickhardt C, et al. Imaging of Copper, Zinc, and other elements in thin section of human brain samples (hippocampus) by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77(10):3208.
- [6] 向雨秘, 龙少波, 朱勃. 铜离子荧光探针的研究进展[J]. *浙江化工*, 2013, 44(2):18-22.
- [7] 孟圆圆, 魏凤, 祁海平. 痕量铜离子的测定进展[J]. *广州化工*, 2015, 12(1):15-16.
- [8] 翁文婷. 4,6-二溴荧光素荧光法测定微量铜离子的研究[J]. *泉州师范学院学报*, 2007, 25(2):71-74.
- [9] 宋国龙, 赵雪芹, 孔祥东. Ca^{2+} 对 CdTe 量子点复合丝素蛋白凝胶的影响[J]. *蚕桑通报*, 2016, 47(1):16-19.
- [10] Wang J, Zhou X, Ma H, et al. Diethyldithiocarbamate functionalized CdSe/CdS quantum dots as a fluorescent probe for copper ion detection[J]. *Spectrochimica acta Part A, Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2011, 81(1):178-183.
- [11] Fernández-Lodeiro J, Nuñez C, Lodeiro A F, et al. New-coated fluorescent silver nanoparticles with a fluorescein thiol ester derivative: Fluorescent enhancement upon interaction with heavy metal ions[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, 16(3):2315-2326.
- [12] Lu X, Zhao Y, Zhang J, et al. Copper ion-induced fluorescence band shift of CdTe quantum dots: A highly specific strategy for visual detection of Cu^{2+} with a portable UV lamp[J]. *Analyst*, 2015, 140(23):7859-7863.
- [13] Wu P, Zhao T, Wang S, et al. Semiconductor quantum dots-based metal ion probes[J]. *Nanoscale*, 2013, 6(1):43-64.
- [14] 郑元青, 李丹, 孔翰, 等. 牛血清蛋白修饰的 CdTe 量子点作为铜离子检测探针的实验研究[J]. *工业卫生与职业病*, 2009(4):193-197.
- [15] Zhao R, Yang X, Chen C, et al. The anti-tumor effect of p53 gene-loaded hydroxyapatite nanoparticles in vitro and in vivo[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, 16(4):1-15.
- [16] Lin K, Wu C, Jiang C. Advances in synthesis of calcium phosphate crystals with controlled size and shape[J]. *Acta Biomaterialia*, 2014, 10(10):4071-4092.
- [17] Fihri A, Len C, Varma RS, Solhy A. Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2017, 347(5):48-76.
- [18] Fox K, Tran P A, Tran N. Recent advances in research applications of nanophase hydroxyapatite[J]. *Chemphyschem*, 2012, 13(10):2495-2506.
- [19] Liao J, Li Y, Duan X, et al. Nano-Hydroxyapatite / Polymer composite as bone repair materials[J]. *Progress in Chemistry*, 2015, 27(3):220-228.
- [20] Lu X, Zhao Y, Zhang J, et al. Copper ion-induced fluorescence band shift of CdTe quantum dots: A highly specific strategy for visual detection of Cu^{2+} with a portable UV lamp[J]. *Analyst*, 2015, 140(23):7859-7863.
- [21] Xie X, Qin Y. A dual functional near infrared fluorescent probe based on the bodipy fluorophores for selective detection of copper and aluminum ions[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, 156(1):213-217.
- [22] Wu P, Zhao T, Wang S, et al. Semiconductor quantum dots-based metal ion probes[J]. *Nanoscale*, 2013, 6(1):43-64.

(责任编辑: 唐志荣)