

# 新型磁性荧光功能纳米复合物的 制备及表征

甫亚锋<sup>1,2</sup>, 王秀玲<sup>1,2</sup>, 刘勇健<sup>1,2\*</sup>, 吴怡<sup>1,2</sup>, 陈勇兵<sup>1,2</sup>, 刘敏<sup>1,2</sup>, 周翔<sup>1,2</sup>

(1. 苏州科技学院化学生物与材料工程学院, 江苏 苏州 215009;  
2. 江苏省环境功能材料重点实验室, 江苏 苏州 215009)

**摘要:** 在水相中, 采用化学共沉淀法以  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  为原料合成了超顺磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子, 并以甘氨酸、甲基丙烯酸甲酯进行修饰。CdSe/CdS 量子点以巯基乙酸为稳定剂制得。最后以乙二醇为联接剂成功制得磁性荧光双功能纳米微粒。并利用荧光显微镜、荧光分光光度计、红外、透射电子显微镜(TEM)和振动样品磁强计(VSM)对该微粒进行表征。结果表明, 该微粒分散性好, 磁性强度高, 荧光性能优异。再将其与牛血清白蛋白(BSA)一起培育, 表明其生物相容性良好。磁性荧光双功能纳米材料有望在靶向治疗、免疫检测、细胞分离和催化等领域得到广泛应用。

**关键词:** 磁性; 荧光; 复合材料; 纳米材料; 牛血清白蛋白

**中图分类号:** TQ174

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2016)07-0109-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.07.027

## Preparation and characterization of a new bifunctional fluorescent magnetic

*FU Ya-feng<sup>1,2</sup>, WANG Xiu-ling<sup>1,2</sup>, LIU Yong-jian<sup>1,2\*</sup>, WU Yi<sup>1,2</sup>,  
CHEN Yong-bing<sup>1,2</sup>, LIU Min<sup>1,2</sup>, ZHOU Xiang<sup>1,2</sup>*

(1. School of Chemistry Biology and Material Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. The Key Laboratory of Environmental Functional Materials of Jiangsu Province, Suzhou 215009, China)

**Abstract:** Superparamagnetic nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  are prepared by hydrothermal co-precipitation of ferric and ferrous ions in the aqueous phase, which is then modified by glycine and MMA. CdSe/CdS QDs is prepared in thioglycolic acid. With ethylenediamine as cross-linking agent, CdSe/CdS QDs are successfully connected to magnetic nanocomposites. The resultant nanocomposites are tested by Fluorescence Microscope, Fluorescence Spectrophotometer, Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Vibrating Sample Magnetometer (VSM). The results show that the nanocomposites have good dispersion, high magnetic strength and excellent fluorescence properties. At the same time, the nanocomposites are incubated with bovine serum albumin (BSA) and exhibit good biocompatibility. The obtained particles have great potential applications in targeted therapy, immunoassay, cell separation and catalysis and so on.

**Key words:** magnetic; fluorescence; composit; nanomaterial; BSA

磁流体又称磁性液体, 是由纳米级磁性颗粒通过界面活性剂高度分散悬浮在载液中形成的稳定胶体体系。磁性液体既具有一般软磁体的磁性, 又具有液体的流动性, 是材料科学领域中最具有发展潜力的新型智能材料<sup>[1-2]</sup>。纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子具有良好的生物活性, 磁性强, 制备简单且表面易于功能化, 广泛应用于各个科学领域, 尤其是生命科学领域<sup>[3-5]</sup>。

量子点(QDs)是零维纳米半导体材料, 由少量原子或原子团构成, 通常三维尺度为 1~10 nm, 是由 II~VI 族、III~V 族组成的纳米粒子, 如 CdSe、CdS、CdTe 等<sup>[6]</sup>。相对于传统有机荧光材料, 量子点

具有吸收光谱宽和发光强度高的优势, 同时不易褪色且光化学性能稳定, 更易于标记生物分子<sup>[7-8]</sup>。因此, 量子点在生物标记成像、细胞筛选等方面具有其独特的应用<sup>[9]</sup>。

随着社会的发展, 单一功能的材料已不能够满足生物学方面的需求。所以, 将荧光量子点和磁性纳米材料相结合有着重要的实际意义。这种新型材料既具有磁性又具有荧光性能, 且解决了单一荧光标记物在标记后无法分离的难题, 有望在生物、医学、化学的交叉领域中有出色的表现<sup>[10-12]</sup>。笔者以甘氨酸和甲基丙烯酸甲酯修饰后  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  为磁性材料, 核壳结构的量子点 CdSe/CdS 为荧光材料, 再以

收稿日期: 2015-12-07

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51103120)

作者简介: 甫亚锋(1991-), 男, 硕士生, 研究方向为材料化学及其应用, 938571202@qq.com; 刘勇健(1953-), 博士, 教授, 研究方向为材料化学及其应用, 通讯联系人, yiliu1215@aliyun.com。

乙二醇为联接剂与巯基乙酸修饰的量子点相连,得到一种新型的磁性荧光纳米材料,检测其磁性强度和荧光强度,并将其与牛血清白蛋白一起培育,简要检测了该纳米材料生物相容性,有望在生物医药领域能有广泛的应用。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

甘氨酸 (Gly, AR)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA, AR), 购于阿拉丁试剂 (上海) 有限公司; 氨水 ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), 购于中国上海试剂总厂; 巯基乙酸 (TGA)、硒粉 (质量分数为 99%), 购于 Aldrich 公司; 七水合硫酸亚铁 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 质量分数  $\geq 99.0\%$ )、六水三氯化铁 ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 质量分数  $\geq 99.0\%$ )、无水乙二醇 (EDA)、硫粉、硼氢化钠、液体石蜡、氧化镉、正己烷、无水乙醇、氯化镉、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠等试剂购于国药集团化学试剂有限公司。

磁力搅拌器, JB-3 型, 上海雷磁仪器厂生产; 电子天平, YP1201N 型, 上海精密科学仪器有限公司生产; 强力电动搅拌器, JB90-D 型, 上海华琦科学仪器有限公司生产; 超声波清洗仪, KQ-3000E 型, 上海绿宇精密仪器制造有限公司生产; 恒温摇床, HZQ-QB 型, 苏州威尔实验用品有限公司生产; 傅里叶变换红外光谱仪, Spectrum BX II 型, 美国 PerkinElmer 公司生产; TU-1901 型紫外分光光度计, 北京普析通用公司生产; X-射线衍射仪, XPert-Pro MPD 型, 荷兰帕纳科公司生产; 荧光分光光度计, LS55 型, 美国 PerkinElmer 公司生产; 透射电镜, TecnaiG220 型, 美国 PEI 公司生产。

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 表面修饰 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性纳米颗粒的制备

(1) 甘氨酸 (Gly) 修饰  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米颗粒的合成

通过共沉淀法制备四氧化三铁纳米颗粒。将一定量  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于去离子水中并加入到三口烧瓶, 在氩气保护下, 将温度缓慢升至  $70^\circ\text{C}$ , 反应 30 min, 滴加质量分数为 25% 的氨水溶液, 调节 pH 至 11。反应一段时间后, 将 4 mL 甘氨酸水溶液 ( $0.3 \mu\text{g}/\text{mL}$ ) 加入到混合溶液中, 将温度缓慢升高到  $90^\circ\text{C}$ , 并进行回流, 反应 60 min 后, 得到甘氨酸修饰  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米颗粒, 用永久磁铁分离, EtOH 洗涤数次, 真空中干燥 24 h, 待用<sup>[13]</sup>, 合成过程如图 1 所示。

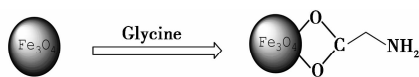


图 1  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Gly}$

#### (2) 甲基丙烯酸甲酯修饰

甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 修饰的氧化铁纳米粒子由酰胺化反应制得。称取上述得到的产物 1.0 g, 将其加入到含 40 mL 甲基丙烯酸甲酯的 100 mL 甲醇中, 超声 15 min, 室温条件下, 加入到旋转蒸发器中反应 6 h。反应结束后, 将产物取出, 通过永磁铁吸附沉淀物, 并分别用甲醇、蒸馏水洗涤 3 次, 得到表面含有脂基的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米粒子。合成过程如图 2 所示。

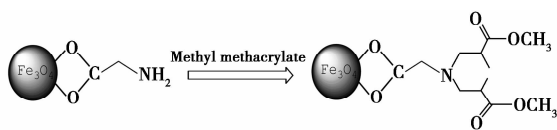


图 2  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Gly}@ \text{MMA}$

#### 1.2.2 量子点的制备

##### (1) CdSe/CdS 量子点的制备

根据文献[14-15]中所述的方法合成量子点并略作改进。将油酸、液体石蜡和氧化镉混合后加入三口烧瓶, 通氩气, 搅拌并加热至  $150^\circ\text{C}$ , CdO 溶解为黄色的 Cd 溶液。将硒粉和液体石蜡加入另一个三口瓶中, 加热至  $240^\circ\text{C}$ , 溶液由黄色变成橘红色, 最后得到红色 Se 溶液。取 10 mL Cd 溶液缓慢加入 Se 溶液中, 得到 CdSe 溶液。将温度迅速下降至  $210^\circ\text{C}$ , 然后维持在  $220^\circ\text{C}$ 。将 S 粉、 $\text{NaBH}_4$  和无水乙醇混合均匀后加入单口瓶中并搅拌, 将生成的  $\text{H}_2\text{S}$  气体通入 CdSe 溶液中, 得到核壳 CdSe/CdS 量子点。

##### (2) CdSe/CdS 量子点转入水相

取一定量上述制备的 CdSe/CdS 于小烧杯中, 加入正己烷, 搅拌直至其全部溶解。将溶液过滤, 留取上层清液。加入少量巯基乙酸, 搅拌 30 min。静置得到红色沉淀, 即巯基乙酸修饰的 CdSe/CdS, 自然风干后溶于 PBS 缓冲溶液中, 即得到水溶性的红色透明 CdSe/CdS 溶液。乙二醇与水溶性量子点表面的羧基反应, 得到表面官能团为氨基的量子点。合成过程如图 3 所示。

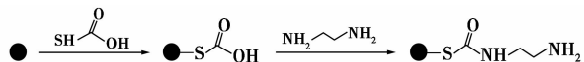


图 3 量子点修饰

### 1.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MMA}@ \text{CdSe}/\text{CdS}$ 纳米粒子的制备

取一定量合成的表面官能团为氨基的水溶性量子点,加入少量  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Gly}@ \text{MMA}$  纳米粒子,置于恒温摇床中,反应 24 h,即得到磁性荧光双功能纳米微球  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MMA}@ \text{CdSe}/\text{CdS}$ 。合成过程如图 4 所示。

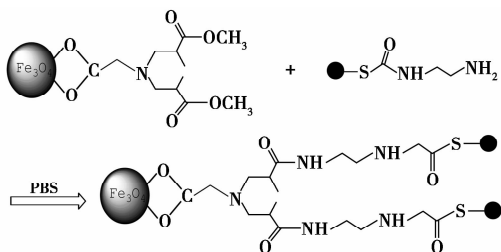
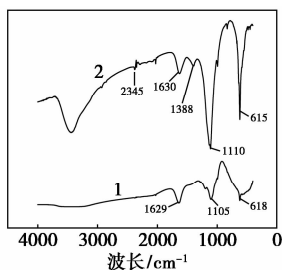


图 4  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MMA}@ \text{CdSe}/\text{CdS}$  纳米微粒的结构图

## 2 结果表征

### 2.1 红外光谱 (FT-IR) 分析

甘氨酸和甲基丙烯酸甲酯修饰后  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的红外谱图如图 5 所示。由图 5 中曲线 1 可知,位于  $618 \text{ cm}^{-1}$  处的强吸收峰为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中  $\text{Fe}-\text{O}$  键的吸收峰; $1105 \text{ cm}^{-1}$  和  $1629 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰分别由  $\text{C}-\text{N}$  和  $\text{C}-\text{O}$  键的伸缩振动引起的。由图 5 中曲线 2 可知, $615$ 、 $1110$ 、 $1630 \text{ cm}^{-1}$  分别对应  $\text{Fe}-\text{O}$  键、 $\text{C}-\text{N}$  键和  $\text{C}-\text{O}$  键,这与甘氨酸修饰后的红外图谱一致。其图谱图中新出现的  $1388 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰由  $-\text{C}=\text{O}$  键的伸缩振动引起,在  $2345 \text{ cm}^{-1}$  处出现的吸收峰是  $-\text{CH}_2-$  的对称伸缩振动吸收峰。由红外谱图可见,甘氨酸和甲基丙烯酸甲酯已修饰到磁性纳米粒子  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的表面。

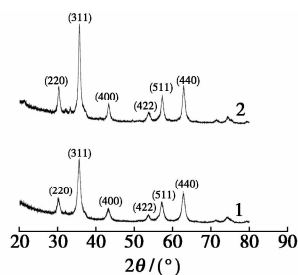


1—甘氨酸修饰后  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 2—甲基丙烯酸甲酯修饰后  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

图 5 红外光谱图

### 2.2 XRD 分析

取制备好的纯  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MMA}@ \text{CdSe}/\text{CdS}$  磁性微球真空干燥并进行 XRD 分析,结果如图 6 所示。



1— $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 2— $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MMA}@ \text{CdSe}/\text{CdS}$  磁性微球

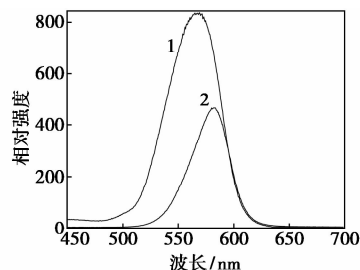
图 6 XRD 衍射图

由图 6 中谱线 1 可知,峰的位置、强度与粉末衍射 PDF 卡(JCP DS No. 82-1533)上  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  相的标准数据基本吻合。表明由化学共沉淀法制备所得的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米颗粒为反立方尖晶石型,且具有单一相的立方晶系结构。

从图 6 中谱线 2 可以看出,6 个特征衍射峰的位置基本上没有发生改变,说明合成的磁性纳米颗粒仍然是反立方尖晶石型。峰的强度增大说明晶粒尺寸变大,进一步说明了量子点已连上  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米颗粒。

### 2.3 荧光分光光度计表征

$\text{CdSe}/\text{CdS}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MMA}@ \text{CdSe}/\text{CdS}$  纳米粒子的荧光发射光谱如图 7 所示。



1— $\text{CdSe}/\text{CdS}$ ; 2— $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MMA}@ \text{CdSe}/\text{CdS}$

图 7  $\text{CdSe}/\text{CdS}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MMA}@ \text{CdSe}/\text{CdS}$

纳米粒子的荧光强度

由图 7 中谱线 1 可知,当激发波长为  $360 \text{ nm}$  时,其发射峰位于  $560 \text{ nm}$  处,而接入  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MMA}$  后,其荧光性大大减弱,且发射峰发生了  $17 \text{ nm}$  的红移。原因是在甲基丙烯酸甲酯修饰后的磁性纳米粒子表面的  $\text{CdSe}/\text{CdS}$  量子点粒子间偶极与偶极的相互作用增大,使其斯托克斯位移增大,发射光谱发生红移<sup>[16]</sup>。

### 2.4 荧光显微镜表征

$\text{CdSe}/\text{CdS}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MMA}@ \text{CdSe}/\text{CdS}$  微球的荧光显微镜分析如图 8 所示。由图 8 可见,纯的量子点  $\text{CdSe}/\text{CdS}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MMA}@ \text{CdSe}/\text{CdS}$  微球发

光性能及分散性良好,量子点发光性能降低是由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  对其产生的猝灭效应。

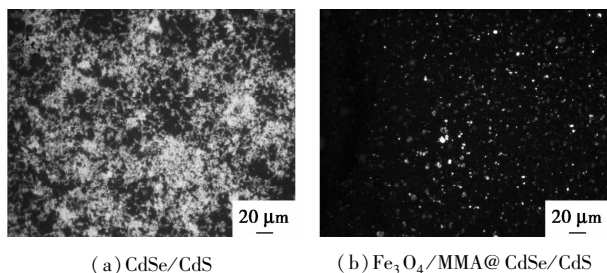


图 8  $\text{CdSe/CdS}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MMA}@\text{CdSe/CdS}$  纳米粒子的荧光显微镜图

### 2.5 透射电镜 (TEM) 分析

将合成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MMA}$  以及  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MMA}@\text{CdSe/CdS}$  纳米粒子溶于去离子水中,烘干后进行 TEM 分析检测,结果如图 9 所示。由图 9(a)可知,纯的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒分散性良好,粒径在 10 nm 左右。由图 9(b)可知,其形貌接近球形,分散性比之  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒更加优异,粒径在 30 nm 左右。图 9(c)为  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MMA}@\text{CdSe/CdS}$  纳米粒子,其平均粒径为 40 nm 左右。

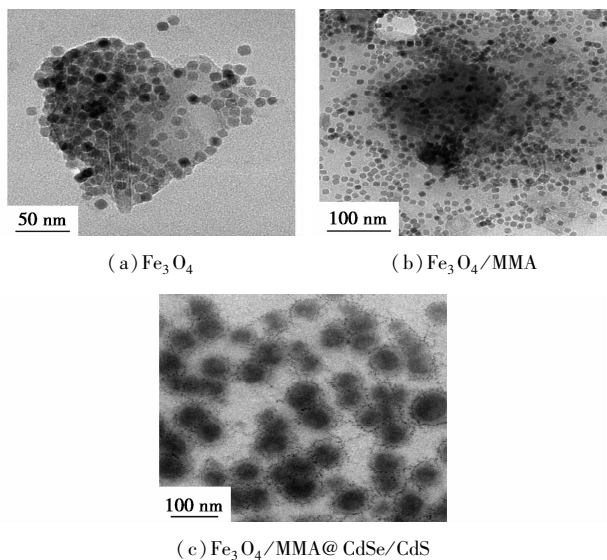
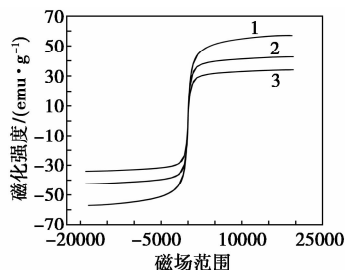


图 9  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MMA}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MMA}@\text{CdSe/CdS}$  纳米粒子的 TEM 图

### 2.6 磁性能分析

用振动样品磁强计 (VSM) 测量了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MMA}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MMA}@\text{CdSe/CdS}$  的磁性能,结果如图 10 所示。在室温条件下 ( $T = 300 \text{ K}$ ),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MMA}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MMA}@\text{CdSe/CdS}$  的饱和磁化强度分别为 56.9、42.5  $\text{emu/g}$  和 34.1  $\text{emu/g}$ 。由图 10 可以看出,磁滞回线均经过原点,无磁滞现象,剩磁和矫顽力均为零,表现出超顺磁性。其磁性

能逐渐减弱,这是由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面的修饰剂甘氨酸和甲基丙烯酸甲酯的影响,以及随着结合量子点相对数量增加,其形成的磁屏蔽作用也将增大,阻碍了磁强计对样品的检测。

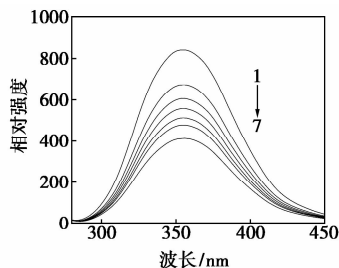


1— $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 2— $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MMA}$ ; 3— $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MMA}@\text{CdSe/CdS}$

图 10 纳米粒子的磁滞回归线图

### 2.7 双功能纳米材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MMA}@\text{CdSe/CdS}$ 与 BSA 的相互作用

称取 0.017 0 g 牛血清白蛋白,加入到 50 mL pH 为 7.3 的 PBS 缓冲溶液中(浓度为  $5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ )。分别加入不同浓度的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MPTs}@\text{CdSe/CdS}$  纳米微球,室温下静置 6 h,测其荧光强度和吸光度。结果如图 11 所示。



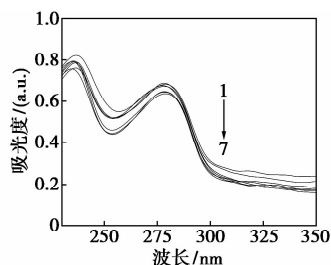
1—0 mol/L; 2— $2.2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ ; 3— $4.4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ ;  
4— $8.8 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ ; 5— $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ; 6— $2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ;  
7— $4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

图 11 不同磁性荧光纳米粒子浓度下 BSA 的荧光强度

由图 11 可知,随着双功能磁性荧光纳米粒子浓度的增加,牛血清白蛋白的荧光性能逐渐降低,其相对荧光强度由 841 降至 377,BSA 的荧光强度被双功能磁性荧光纳米粒子  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MMA}@\text{CdSe/CdS}$  大幅度猝灭。根据 Stern-Volmer 猝灭方程  $F_0/F_1 = 1 + K_D [Q] = 1 + K_q \square_0 [Q]$  和不同浓度下磁性荧光纳米粒子 BSA 的荧光谱图可得出:磁性荧光纳米粒子对 BSA 的猝灭常数  $K_D$  数为  $1.14 \times 10^5$ 。BSA 等生物大分子的平均荧光寿命  $\square_0$  为  $10^{-8} \text{ s}$ ,代入方程即可求出双分子猝灭速率常数  $K_q$  为  $6.8 \times 10^{13} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ,而通常情况下猝灭剂对生物大分子的最

大扩散碰撞猝灭常数为  $2 \times 10^{10} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ , 实验中所求的分子猝灭速率常数  $K_q$  远远高于这一数值, 结合荧光谱图可以得出: 磁性荧光纳米粒子对 BSA 的猝灭方式为静态猝灭, 即磁性荧光纳米粒子与 BSA 形成一种新的基态配合物, 从而证实该磁性荧光纳米微球能够与生物大分子很好的结合, 且能够保留一定的荧光性能<sup>[17]</sup>。

不同磁性荧光纳米粒子浓度下 BSA 的吸光度的变化如图 12 所示。由图 12 可知, 随着磁性荧光纳米粒子浓度的增加, BSA 的吸光度不断降低, 出现了明显的减色效应。此外, 在 289 nm 处出现 1 个等吸收点。减色效应和等吸收点的出现表明: 磁性荧光纳米粒子与 BSA 发生了共轭相互作用, 进一步证实了该纳米颗粒良好的生物相容性。



1—0 mol/L; 2— $2.2 \times 10^{-6}$  mol/L; 3— $4.4 \times 10^{-6}$  mol/L;  
4— $8.8 \times 10^{-6}$  mol/L; 5— $1 \times 10^{-5}$  mol/L; 6— $2 \times 10^{-5}$  mol/L;  
7— $4 \times 10^{-5}$  mol/L

图 12 不同磁性荧光纳米粒子浓度下 BSA 的吸光度

### 3 结论

采用化学共沉淀法合成了磁性纳米颗粒  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 并以甘氨酸、甲基丙烯酸甲酯进行修饰, 大大增强了磁性纳米粒子的分散性和生物相容性, 与巯基乙酸修饰后的量子点连接, 成功制得一种新型的磁性荧光纳米材料。通过 TEM、VSM、荧光分光光度计及荧光显微镜等对所合成的磁性荧光纳米微粒进行结构和性能表征。结果表明, 合成的磁性荧光纳米微粒粒径均匀且分散性好, 其相对荧光强度约为 450, 发光性能优异, 磁性强, 其饱和磁化强度为  $34.1 \text{ emu/g}$ 。将其加入到牛血清白蛋白中进行荧光和吸光度的表征, 结果表明, 所制得的复合纳米粒子能很好地与生物大分子结合, 这种新型双功能磁性荧光纳米材料有望在生物学、材料学、医学等方面得以广泛应用。

### 参考文献

[1] Hong R Y, Zhang S Z, Han Y P, *et al.* Preparation, characterization

and application of bilayer surfactant-stabilized ferrofluids[J]. Powder Technology Technology, 2006, 170: 1 - 11.

- [2] Gelbrich T, Feyen M, Schmidt A M. Magnetic thermoresponsive core-shell nanoparticles [J]. Macromolecules, 2006, 39: 3469 - 3472.
- [3] LI Wen-Zhang, LI Jie, TAN Ze-Ming. Synthesis and characterization of APTTS- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles for invitro transfections as gene carriers[J]. Chem J Chinese Universities, 2009, 30 (12): 2331 - 2336.
- [4] Corr S A, Byrne S J, Tekoriute R, *et al.* Linear assemblies of magnetic nanoparticles as MRI contrast agents[J]. J Am Chem Soc, 2008, 130(13): 4214 - 4215.
- [5] Yu C L, Zhai J, Li Z, *et al.* Water-assisted self-assembly of polyamine/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  composite honeycomb structures film[J]. Thin Solid Films, 2008, 516: 5107 - 5110.
- [6] Yang Y J, Tao X, *et al.* Fluorescent mesoporous silica nanotubes incorporating CdS quantum dots for controlled release of ibuprofen [J]. Acta Biomaterialia, 2009, 5: 3488 - 3492.
- [7] Smith A M, Nie S. Semiconductor nanocrystals: structure, properties, and band gap engineering[J]. Acc Chem Res, 2010, 43 (2): 190 - 200.
- [8] Wu X, Liu H, Liu J, *et al.* Immunofluorescent labeling of cancer marker her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dots[J]. Nature Biotechnology, 2003, 21 (1): 41 - 46.
- [9] Bhatia S N, Chan W C W, Derfus A M. Probing the cytotoxicity of semiconductor quantum dots[J]. Nano Lett, 2004, 4(1): 11 - 18.
- [10] 顾银君, 王秀玲, 赵勤, 等. 荧光磁性双功能树状分子微球的制备与表征[J]. 高等学校化学学报, 2012, 5(33): 885 - 891.
- [11] Yang D Z, Chen Q F, Xu S K. Synthesis of CdSe/CdS with a simple non-TOP-based route [J]. Journal of Luminescence, 2007, 126: 853 - 858.
- [12] 黄梦琼, 王秀玲, 刘勇健. 双官能  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CdSe}/\text{CdS}$  荧光磁性复合物的制备和表征 [J]. 化学学报, 2010, 68 (16): 1623 - 1630.
- [13] Barick K C, Sarika Singh, Bahadur D, *et al.* Carboxyl decorated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles for MRI diagnosis and localized hyperthermia [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 418: 120 - 125.
- [14] Yang D Z, Chen Q F, Xu S K. Synthesis of CdSe/CdS with a simple non-TOP-based route [J]. Journal of Luminescence, 2007, 126: 853 - 858.
- [15] 梅芳, 何锡文, 李娟, 等. 水溶性 CdSe/CdS 核壳纳米粒子制备的影响因素及其对 CdSe/CdS 光谱特性的影响[J]. 化学学报, 2006, 64 (22): 2265 - 2270.
- [16] Jia Guo, Wuli Yang, Changchun Wang, *et al.* Poly (N-isopropylacrylamide) -coated luminescent/magnetic silica microspheres: preparation, characterization, and biomedical applications[J]. Chem Mater, 2006, 18 (23): 5554 - 5562.
- [17] 王雪婷, 于俊生, 谢颖. 水溶性 CdSe/CdS 量子点的合成及其与牛血清蛋白的共轭作用 [J]. 无机化学学报, 2007, 23 (7): 1185 - 1193. ■