单分散羧基化 Fe_3O_4 磁性纳米粒子的制备及表征

靳艳艳^①, 程武^①, 王苗^①, 邢艳^①, 彭明丽^{①②*}, 王小芳^①, 陈超^②, 崔亚丽^{②*}

① 西北大学化学与材料科学学院, 合成与天然功能分子化学教育部重点实验室, 西安 710069;

② 国家微检测系统工程技术研究中心, 西安 710069

* 联系人, E-mail: mlpeng@nwu.edu.cn; yalicui@nwu.edu.cn

2013-06-03 收稿, 2013-09-16 接受, 2014-05-23 网络版发表

国家自然科学基金(21303136)和陕西省自然科学基金基础研究计划(2012JQ4026)资助

摘要 单分散羧基功能化 Fe_3O_4 磁性纳米粒子在生物医学诊断、治疗的基础和应用研究中具有重要的意义. 本文在制备油酸稳定的磁性纳米粒子基础上, 利用高碘酸钠将其表面油酸充分氧化制备了单分散羧基化 Fe_3O_4 磁性纳米粒子. 采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR)、透射电子显微镜(TEM)、热失重分析(TGA)、X射线粉末衍射仪(XRD)、振动样品磁强计(VSM)等方法对 Fe_3O_4 磁性纳米粒子的形貌、大小、组成、磁强度以及分散性进行了表征. 结果表明, 该磁性纳米粒子在常温下有良好的超顺磁性, 表面含有羧基, 直径为 12 nm, 粒径均一, 在水中分散良好. 利用热重法和 4-溴甲基-6,7-二甲氧基香豆素化学反应方法测定其羧基含量均在 10^{-7} mol/mg 数量级.

关键词

单分散
磁性纳米粒子
氧化
羧基
含量测定

近年来, 具有单分散、高饱和磁化强度、超顺磁性以及表面带有功能基团的磁性纳米粒子因其在后续修饰及应用中显示出几乎相同的物理、化学和生物学性质, 为在生物医学诊断、治疗方面的基础和应用研究提供了新的机遇^[1-3]. 磁性纳米粒子表面的功能基团如羧基、胺基和羟基等, 不仅使磁性纳米粒子在水溶液中具有稳定的分散性, 而且可以用于偶联生物大分子^[4-7], 如特异性靶向分子、药物和生物标记物等, 进而为实现药物靶向治疗^[8,9]、生物检测和核磁共振分子影像^[10-12]等应用奠定了基础. 在众多表面修饰功能团中, 羧基是一种理想的能够与生物大分子相互偶联的基团, 因此对高质量单分散羧基功能化磁性氧化铁纳米粒子进行制备和性质研究非常必要. Hu 等人^[13]采用原位合成法成功地制备了表面带有羧基残基的生物相容性磁性氧化铁纳米粒子. 苏鹏飞等人^[14]利用高锰酸钾氧化油酸法制备了羧基化的磁性纳米粒子. 但这些方法得到的纳米粒子的形貌和粒径均匀程度有待改善. 另外, 多个课题组报道了利用小分子如谷胱甘肽(GSH)^[15]、巯基

乙酸^[16]和二巯基丁二酸^[17]等配体和磁性粒子表面的配体进行交换, 或利用高聚物如聚乳酸(PLA)^[18]、聚丙烯酸(PAA)^[19,20]和马来酸酐-1-十八碳烯交替共聚物(PMAO)^[21,22]等对磁性纳米粒子表面进行包覆修饰, 制备了水溶性单分散羧基功能化磁性氧化铁纳米粒子. 但这两种制备方法存在交换效率低且程度难以控制、水合粒径明显增加、磁响应性减弱以及分散性差等问题, 为在生物医学领域的应用带来不便. 本文报道了一种首先制备油酸稳定的磁性纳米粒子, 然后利用高碘酸钠氧化磁性纳米粒子表面油酸来制备羧基功能化单分散 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒的方法^[23,24], 并对羧基化磁性纳米粒子的形貌、组成、磁强度和表面羧基含量等进行了分析表征.

1 实验

(i) 试剂与仪器. 无水乙醇、正己烷(AR, 天津科密欧公司, 中国); 油酸(AR, 天津福晨化学试剂厂, 中国); 1-十八烯炔、乙酸乙酯、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、4-溴甲基-6,7-二甲氧基香豆素(BMMC, AR,

引用格式: 靳艳艳, 程武, 王苗, 等. 单分散羧基化 Fe_3O_4 磁性纳米粒子制备及表征. 科学通报, 2014, 59: 1700-1706

Jin Y Y, Cheng W, Wang M, et al. Synthesis and characterization of carboxy-functionalized monodisperse Fe_3O_4 magnetic nanoparticles (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2014, 59: 1700-1706, doi: 10.1360/972013-663

Sigma-Aldrich, 美国); 乙醚(AR, 天津富宇公司, 中国); 乙腈(AR, Burdick & Jackson, 美国); 高碘酸钠(AR, 国药集团, 中国); 超纯水($\kappa=18.24 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, 实验室自制).

分析天平(AL204, Metter Toledo, 瑞士)、傅里叶-红外光谱分析仪(FT-IR, Nicolet 5700, Thermo Electron, 美国)、透射电子显微镜(TEM, H-600, Hitachi, 日本)、紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-2550, Shimadzu, 日本)、热分析仪(TGA, 851e, Mettler, 瑞士)、X射线粉末衍射仪(XRD, D/MAX-3C, Rigaku, 日本)、振动样品磁强计(VSM, HH-15, 南京南大仪器厂, 中国).

(ii) 羧基功能化 Fe_3O_4 磁性纳米粒子的合成. 将油酸铁复合物 $6.0 \text{ g}^{[25]}$, 1-十八烯 45 mL 及油酸 1.5 mL 搅拌混匀, 快速升温到 $280\sim 290^\circ\text{C}$ 后, 调解升温速度缓慢升至 320°C , 反应 40 min 得到黑色混合物. 用乙醚和乙醇洗涤多次后分散于正己烷中. 取 10 mL 含 100 mg 磁性纳米粒子的上述正己烷溶液与 20 mL 体积比为 $1:1$ 的乙酸乙酯/乙腈混合溶剂混合, 搅拌条件下滴加 $\text{NaIO}_4(0.41 \text{ g}, 15 \text{ mL})$ 水溶液, 室温反应 2 h . 磁性分离弃去上清溶液, 所得产物依次用乙醇、超纯水洗涤多次, 后重新分散于超纯水中.

羧基含量的测定: BMMC 标准曲线的绘制. 准确称取适量的 BMMC, 用体积比为 $1:1$ DMF 水溶液进行溶解, 转移至容量瓶定容, 配成浓度为 $1.00\times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的溶液. 经稀释后配制出浓度为 $1.67\times 10^{-5}\sim 1.00\times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的 $0.005, 0.010, 0.015, 0.020$ 和 0.030 mg/L 标准工作液, 并测定各浓度溶液在 350 nm 处的吸光度, 绘制浓度-吸光度标准曲线. 羧基测定. 移取 0.1 mg 磁性纳米粒子水溶液至 2 mL 离心管中, 加入含有 $1.6\times 10^{-6} \text{ mol}$ BMMC 的 DMF 水溶液 1.8 mL 后, 超声混匀, 置于 70°C 水中反应 2 h , 反应结束后进行磁性分离, 再用 1.8 mL 的 DMF 水溶液分 3 次洗涤, 合并上清溶液, 混匀后取 0.3 mL 稀释至 4 mL , 测定其在 350 nm 处的吸光度.

2 结果与讨论

油酸为不饱和脂肪酸, 其在 C_9 和 C_{10} 之间有碳碳双键, 因此利用氧化剂选择性氧化纳米粒子表面油酸中的碳碳双键会得到具有不同功能基团的纳米粒子. 例如, 利用含有高碘酸钠的勒米厄-冯·鲁德洛夫(Lemieux-von Rudloff)试剂在水/环己烷/叔丁醇混合溶剂中可以将纳米粒子表面油酸氧化为壬二酸,

从而得到羧基功能化的纳米粒子^[23]; 另有研究表明, 在不同当量的高碘酸钠作用下, 油酸能够被选择性氧化为醛基或羧基^[24,26]. 因此, 在混合溶剂中利用过量的高碘酸钠将磁性纳米粒子表面的油酸中碳碳双键氧化为羧基, 可以得到羧基功能化磁性纳米粒子.

2.1 FI-IR 分析

油酸铁复合物、油酸稳定的磁性纳米粒子以及羧基功能化磁性纳米粒子的 FI-IR 红外光谱如图 1 所示. 从图 1(a) 可以看出, 油酸铁复合物在 $3440, 3010, 2925, 2850, 1710, 1591$ 和 1465 cm^{-1} 等处有分别来源于 $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{C}-\text{H}$, $-\text{CH}_2$, $-\text{COOH}$ 以及 $\text{COO}-\text{Fe}$ 等的特征振动峰, 其位置和强度与文献[27]报道一致. 由图 1(b) 可知, 油酸稳定的磁性纳米粒子在 $3440, 3010, 2920, 2850, 1635$ 和 1556 cm^{-1} 等处有吸收峰, 这之前油酸铁复合物的吸收基本吻合, 说明磁性纳米粒子的表面仍然吸附有油酸分子; 而 596 cm^{-1} 处出现的 $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ 强振动峰表明了磁性 Fe_3O_4 粒子的形成, 这些数据也与文献[28]报道相吻合. 与图 1(a), (b) 对比可以看出, 图 1(c) 中在 3450 cm^{-1} 处依然有宽吸收峰, 亚甲基在 2920 和 2850 cm^{-1} 处的吸收强度明显减弱, 即 $-\text{CH}_2$ 的含量较少; 且在 3010 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ 振动峰未出现, 说明油酸几乎被全部氧化; 而在 1556 和 596 cm^{-1} 处振动峰仍然存在, 表明磁性纳米粒子及其表面的 $\text{COO}-\text{Fe}$ 化学键仍存在; 在 1710 cm^{-1} 处再次出现羧基振动吸收峰, 说明磁性纳米粒子表面存在 $-\text{COOH}$, 即磁性纳米粒子表面具有

图 1 油酸铁复合物(a)、油酸稳定 Fe_3O_4 磁性纳米粒子(b)和羧基化 Fe_3O_4 磁性纳米粒子(c)的 FT-IR 图谱

羧基功能团.

2.2 磁性纳米粒子的粒径表征

利用 TEM 对油酸稳定的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子和羧基化 Fe_3O_4 磁性纳米粒子形貌、大小以及分散性进行了研究, 结果如图 2 所示. 其中, 图 2(a)为油酸稳定的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子分散在正己烷中的 TEM 图, 可以看出, 纳米粒子约为 12 nm, 粒径均匀, 单分散分布, 在正己烷中分散良好; 图 2(b)为羧基化 Fe_3O_4 磁性纳米粒子分散在水中的 TEM 图, 从图中可知, 该纳米粒子大小变化不明显, 粒径分布均匀. 该磁性纳米颗粒水合粒径分布如图 2(c)所示, 其平均粒径为 24.1 ± 2.1 nm, 粒径分布为单峰, 说明羧基化 Fe_3O_4 纳米颗粒在水溶液中呈单分散分布且分散性较好. 利

用氧化方法制备的羧基化磁性纳米粒子保留了原来油酸稳定磁性纳米粒子的单分散性.

2.3 XRD 分析

利用 X 射线粉末衍射仪对油酸稳定的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子和羧基化 Fe_3O_4 磁性纳米粒子粉末进行了表征, 如图 3 所示. 由羧基化磁性纳米粒子 XRD 图谱(图 3(a))可知, 在衍射角分别为 30.06° , 35.50° , 44.28° , 54.02° , 57.12° 和 64.30° 处均有明显的衍射特征峰, 衍射角度和 Fe_3O_4 标准图谱数据(JCPDS No.79-0418)相吻合^[29], 分别对应 Fe_3O_4 晶体的(220), (311), (400), (422), (511)和(440)晶面. 图 3(a)和(b)中各个衍射峰对应的衍射角大小相同, 说明在制备羧基化磁性纳米粒子过程中使用氧化剂并未影响磁性纳米粒子的组分.

图 2 油酸稳定 Fe_3O_4 磁性纳米粒子(a)、羧基化 Fe_3O_4 磁性纳米粒子(b)的 TEM 图以及羧基化 Fe_3O_4 纳米颗粒的 DLS 粒径分布图(c)

图3 羧基化 Fe_3O_4 磁性纳米粒子(a)以及油酸稳定 Fe_3O_4 磁性纳米粒子(b)的 XRD 图

2.4 磁学性质表征

采用 VSM 对油酸稳定的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子和羧基化 Fe_3O_4 磁性纳米粒子进行表征, 结果如图 4 所示. 从图中可以看出, 二者的饱和磁化强度曲线形状相似, 表现出良好的超顺磁性; 羧基化磁性纳米粒子与油酸稳定的磁性纳米粒子的饱和磁化强度值分别为 47 和 44.6 emu/g, 说明实验中采用氧化来制备羧基化磁性纳米粒子对材料的磁学性质影响不明显.

2.5 表面羧基含量的测定

纳米粒子表面功能基团的定量测定对后续磁性纳米偶联生物大分子, 如抗体、蛋白质、核酸和多肽等具有重要的指导意义. 目前, 磁性纳米粒子表面羧

图4 羧基化 Fe_3O_4 磁性纳米粒子(a)以及油酸稳定 Fe_3O_4 磁性纳米粒子(b)的 VSM 图

基定量通常使用滴定法, 如电导滴定法^[30]、酸碱滴定法^[31], 或热分析技术如 TGA, 等温滴定量热法(ITC)等方法定量^[14]. 但这些方法往往滴定终点不明显、所需样品量较大、受人为因素影响大, 不能满足对纳米材料分析的需要. 因此, 本文利用 BMMC 与羧基能够等化学计量反应的特点^[32], 借助紫外-可见分光光度计测定单分散磁性纳米颗粒表面的羧基含量, 并将其与热失重分析法进行了对比.

(1) 热失重测定羧基含量. 利用热失重仪对油酸稳定的磁性纳米粒子和羧基化磁性纳米粒子进行表征, 结果如图5所示. 由图5(a)可以看出, 油酸稳定 Fe_3O_4 磁性纳米粒子在200~550℃范围内失重明显, 失重率为23.8%, 这主要是由磁性粒子表面丢失吸附的油酸造成. 而图5(b)显示, 羧基化磁性纳米粒子在100℃之前有4.3%的少量失重, 该部分失重可能来源于吸附水; 在200℃短暂失重后, 快速到达平台区, 失重率为15.7%, 这比油酸稳定的磁性纳米粒子失重率明显减少, 说明油酸发生分解生成了壬二酸. 另外, 根据式(1)计算可知, 磁性纳米粒子表面油酸和壬二酸含量分别为 8.43×10^{-7} 和 8.35×10^{-7} mol/mg, 二者含量基本相同, 说明油酸几乎全部发生氧化生成了壬二酸, 所以, 羧基化磁性纳米粒子表面羧基含量为 8.35×10^{-7} mol/mg.

$$n = \frac{1.0 \times 10^{-3} am}{M}, \quad (1)$$

式中, a 为油酸稳定的磁性纳米粒子和羧基化磁性纳米粒子的失重率值, M 为壬二酸或油酸的相对分子质量(油酸 282.22 g/mol, 壬二酸 188 g/mol), m 为磁性纳米粒子的质量(1 mg).

图5 油酸稳定 Fe_3O_4 磁性纳米粒子(a)以及羧基化 Fe_3O_4 磁性纳米粒子(b)的 TGA 图

(2) 偶联 BMMC 羧基含量的测定. (i) 测定原理. 在 DMF 和水的混合体系中, BMMC 的 4-烯丙基溴能够与磁性纳米粒子表面羧基发生成酯反应. 根据 BMMC 在反应前后含量的变化计算磁性纳米粒子表面羧基含量, 其反应原理如图 6 所示^[32]. (ii) BMMC 标准曲线的建立. 图 7 所示为 BMMC 溶液的紫外-可见吸收光谱图谱. BMMC 溶液在 350 nm 处有最大吸收峰, 因此, 在该波长下测定不同浓度 BMMC 标准工作液的吸光度, 并绘制成浓度-吸光度标准曲线, 如图 7 插图所示. 从图中可以看出, 溶液在浓度 $1.67 \times 10^{-5} \sim 1.00 \times 10^{-4}$ mol/L 范围内符合郎伯-比尔定律, 具有良好的线性关系. (iii) 羧基含量的测定与计算. 用偶联 BMMC 测定羧基含量时进行 3 次平行实验, 测定结果见表 1. 可以看出, 该方法测得的羧基化磁性纳米粒子表面羧基平均含量为 11.7×10^{-7} mol/mg, 比热重分析计算得到的羧基含量 (8.35×10^{-7} mol/mg) 数值偏大, 这可能是因为即使经过多次洗涤, BMMC 仍然会在磁性纳米粒子表面存在少量的非特异性吸附. 但是该方法测定结果与热重分析结果仍然良好地保持在一个数量级, 且测定时所需磁性纳米粒子的数量较小(仅 0.1 mg)、方法简单, 因而能够更好地满足后续磁性纳米材料分析和应用的要求.

3 结论

利用高碘酸钠将高温热解得到的油酸稳定的磁性纳米粒子表面油酸进行氧化, 简便快捷地制备了单分散羧基功能化的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子. 该磁性纳

图 6 BMMC 与羧基化磁性纳米粒子表面羧基的反应原理图

图 7 BMMC 的紫外-可见吸收光谱图
插图为标准曲线

表 1 平行实验测定羧基化磁性纳米粒子表面羧基含量

序号	吸光度	羧基含量(10^{-5} mol)
1	0.335	0.133
2	0.331	0.117
3	0.337	0.106
平均值	0.334	0.117

米粒子的 FI-IR 谱图显示, 其表面含有羧基官能团; TEM 结果显示, 该纳米粒子的粒径为 12 nm, 且粒径均一, 为单分散分布、在水中分散良好; XRD 和 VSM 表征结果显示, 利用氧化方法制备羧基对磁性纳米粒子的磁强度和成分等影响很小; 利用 TGA 和 BMMC 化学反应方法测定其羧基含量均为 10^{-7} mol/mg 数量级. 该工作不仅为制备单分散羧基化磁性氧化铁纳米粒子及测定纳米材料表面羧基含量提供了新的实验方法, 而且为靶向药物治疗、生物检测以及核磁共振分子影像等应用中利用磁性颗粒偶联生物大分子, 如特异性靶向分子、药物和生物标记物等的实现奠定了基础.

参考文献

- Jeong U, Teng X W, Wang Y. Superparamagnetic colloids: Controlled synthesis and niche applications. *Adv Mater*, 2007, 19: 33–60
- 黎汉生, 张东翔. 磁性催化剂研究进展. *材料导报*, 2005, 8: 5–8
- 张吉林, 洪广言, 倪嘉缙. 单分散磁性纳米粒子靶向药物载体. *化学进展*, 2009, 21: 880–889
- Parviz A, He X X, Wang K M, et al. An efficient method for recovery of target ssDNA based on amino-modified silica-coated magnetic nanoparticles. *Talanta*, 2005, 67: 548–554
- 闫妍, 赵凌云, 王晓文, 等. 羧基磁流体制备和牛血清白蛋白表面修饰. *科技导报*, 2010, 28: 73–76

- 6 Wang X, Li Y D. Monodisperse nanocrystals: General synthesis, assembly, and their applications. *Chem Commun*, 2007, (2): 2901–2910
- 7 Tanaka T, Shibata K, Hosokawa M, et al. Characterization of magnetic nanoparticles modified with thiol functionalized PAMAM dendron for DNA recovery. *J Colloid Interface Sci*, 2012, 377: 469–475
- 8 Conroy S, Lee J S H, Zhang M Q. Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery. *Adv Drug Delivery Rev*, 2008, 60: 1252–1265
- 9 Chertok B, David A E, Yang V C. Polyethyleneimine-modified iron oxide nanoparticles for brain tumor drug delivery using magnetic targeting and intra-carotid administration. *Biomaterials*, 2010, 31: 6317–6324
- 10 Gu J H, Zhang W, Yang X L. Preparation of a superparamagnetic MRI contrast agent with a tumor targeting function. *Mater Lett*, 2013, 94: 8–10
- 11 Ferguson R M, Minard K R, Khandhar A P, et al. Optimizing magnetite nanoparticles for mass sensitivity in magnetic particle imaging. *Med Phys*, 2011, 38: 1619–1626
- 12 张霖倩, 吴秋芳, 陈雪梅, 等. 超顺磁性纳米氧化铁的制备、表面修饰及其在磁共振成像造影剂方面的应用. *材料导报*, 2011, 25: 35–40
- 13 Hu F Q, Li Z, Tu C F, et al. Preparation of magnetite nanocrystals with surfacereactive moieties by one-pot reaction. *J Colloid Interface Sci*, 2007, 311: 469–474
- 14 苏鹏飞, 陈国, 赵珺. 表面羧基化 Fe_3O_4 磁性纳米粒子的快捷制备及表征. *高等学校化学学报*, 2011, 32: 1472–1477
- 15 鄢祝兵, 马勇杰, 古宏晨, 等. 谷胱甘肽纳米 Fe_3O_4 对肺腺癌细胞 SPC-A1 影响. *中国公共卫生*, 2006, 22: 1445–1447
- 16 Woo K, Hong J. Surface modification of superparamagnetic iron oxide nanoparticles for clinical applications. *IEEE T Magn*, 2005, 14: 4137–4139
- 17 Huh Y M, Jun Y K, Song H T, et al. *In vivo* magnetic resonance detection of cancer by using multifunctional magnetic nanocrystals. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 12387–12391
- 18 Ren J, Hong H Y, Ren T B, et al. Preparation and characterization of magnetic PLA-PEG composite nanoparticles for drug targeting. *React Funct Polym*, 2006, 66: 944–951
- 19 Zhang T R, Ge J P, Hu Y X. A general approach for transferring hydrophobic nanocrystals into water. *Nano Lett*, 2007, 7: 3203–3207
- 20 Kim S W, Kim S, Tracy J B, et al. Phosphine oxide polymer for water-soluble nanoparticles. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 4556–4557
- 21 Yu W W, Chang E, Falkner J C. Forming biocompatible and nonaggregated nanocrystals in water using amphiphilic polymers. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 2871–2879
- 22 White M A, Johnson J A, Koberstein J T, et al. Toward the syntheses of universal ligands for metal oxide surfaces: Controlling surface functionality through click chemistry. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 11356–11357
- 23 Chen Z G, Chen H L, Hu H, et al. Versatile synthesis strategy for carboxylic acid functionalized upconverting nanophosphors as biological labels. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 3023–3029
- 24 Zimmermann F, Meux E, Mieloszynski J L, et al. Ruthenium catalysed oxidation without CCl_4 of oleic acid, other monoenoic fatty acids and alkenes. *Tetrahedron Lett*, 2005, 46: 3201–3203
- 25 Park J, An K, Hwang Y, et al. Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. *Nat Mater*, 2004, 3: 891–895
- 26 Yang D, Zhang C. Ruthenium-catalyzed oxidative cleavage of olefins to aldehydes. *J Org Chem*, 2001, 66: 4814–4818
- 27 Zhang L, He R, Gu H C, et al. Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles. *Appl Surf Sci*, 2006, 253: 2611–2617
- 28 Palma R D, Peeters S, Van Bael M J, et al. Silane ligand exchange to make hydrophobic superparamagnetic nanoparticles water-dispersible. *J Mater Chem*, 2007, 19: 1821–1831
- 29 Zhang C Q, Cui Y L, Di D, et al. Solvothermal synthesis of uniform magnetite microspheres. *Funct Mater Lett*, 2010, 3: 125–129
- 30 贺枰, 崔陇兰, 张伟丽, 等. 高 Fe_3O_4 含量单分散 P(Si/AA)复合微球的合成与表征. *高分子学报*, 2007, 8: 731–736
- 31 杨旭, 李欣, 潘复生, 等. 表面含羧基的磁性高分子微球的制备和表征. *化学世界*, 2006, 5: 276–280
- 32 Markowitz M A, Schoen P E, Kust P, et al. Surface acidity and basicity of functionalized silica particles. *Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp*, 1999, 150: 85–94

Synthesis and characterization of carboxy-functionalized monodisperse Fe_3O_4 magnetic nanoparticles

JIN YanYan¹, CHENG Wu¹, WANG Miao¹, XING Yan¹, PENG MingLi^{1,2}, WANG XiaoFang¹, CHEN Chao² & CUI YaLi²

¹Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecular Chemistry of Ministry of Education, College of Chemistry and Materials Science, Northwest University, Xi'an 710069, China;

²National Engineering Research Center for Miniaturized Detection Systems, Xi'an 710069, China

The functionalized monodisperse Fe_3O_4 magnetic nanoparticles are of importance in the field of biomedical detection and therapy. In this paper, the carboxyl-functionalized monodisperse Fe_3O_4 magnetic nanoparticles were synthesized by first synthesis of the oleic acid stabilized monodisperse iron oxide nanoparticles, and then the oxidation of oleic acid on the surface of the magnetic nanoparticles by sodium periodate. The nanoparticles were characterized by FT-IR, transmission electron microscopy (TEM), thermogravimetric analyzer (TGA), X-ray diffraction (XRD) and vibrating sample magnetometer (VSM). The experiment results show that the Fe_3O_4 magnetic nanoparticles have been functionalized by carboxyl group, and the diameter was 12 nm with superparamagnetism at room temperature monodisperse and good dispersion in aqueous solution. The concentration of carboxyl group on the surface of these nanoparticles was determined by TGA and 4-bromomethyl-6,7-dimethyloxycoumarin reaction method, respectively, the data show that the concentration of carboxyl group is on the order of 10^{-7} mol/mg.

monodisperse, magnetic nanoparticles, oxidation, carboxyl group, determination

doi: 10.1360/972013-663