

生物可用型纳米磁珠的制备和改性研究

Preparation and modification of magnetic nanobeads with promised biological applications

胡琼璨¹ 宁静恒¹ 刘振国²

HU Qiong-can¹ NING Jing-heng¹ LIU Zhen-guo²

张伟锋¹ 刘 龙¹ 王建辉¹

ZHANG Wei-feng¹ LIU Long¹ WANG Jian-hui¹

(1. 长沙理工大学化学与生物工程学院, 湖南 长沙 410114; 2. 中南大学湘雅三医院感染科, 湖南 长沙 410013)

(1. College of Chemical and Biological Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha, Hunan 410114, China; 2. Department of Infectious Disease, The Third Xiangya Hospital of Central South University, Changsha, Hunan 410013, China)

摘要: 纳米磁珠在生物医学领域应用日益广泛, 但仍存在尺寸不均、分散性差、改性过程中强磁性难以保持和功能化程度偏低等缺点。为克服上述缺点, 首先制备尺寸均匀的 Fe_3O_4 超细强磁核, 再先后利用正硅酸乙酯、3-氨丙基三乙氧基硅烷对其进行功能改性, 分别得到硅羟基化磁珠 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 和氨基化磁珠 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{NH}_2$, 最后研究 Fe_3O_4 制备及改性过程中其磁性、分散稳定性、功能化程度的影响因素。结果表明, 在室温及氮气保护下, 氨水量 50 mL, 浓度 1 mol/L 时, Fe_3O_4 磁性最强, 达到 56 eum/g, 乙醇中稳定分散 8 d; 正硅酸乙酯量 0.5 mL 时, 所得硅羟基化磁珠磁性为 30 eum/g, 在乙醇中可稳定分散 12 d; 甲苯中 70 °C 下, 所得氨基化磁珠磁性仍有 25 eum/g, 乙醇中可稳定分散 14 d, 且其氨基接枝率达 2.306 mmol/g, 高于文献报道值; 因而, 该研究所得的改性纳米磁珠具有更好的分散性及更强的磁性, 且其表面携带丰富的羟基或氨基活性基团, 更易与各种有机活性分子作用, 具有广阔的生物医药应用前景。

关键词: Fe_3O_4 ; 纳米磁珠; 功能化

Abstract: Magnetic nanobeads are more and more widely used in the

fields of biology and medicine. However, there are still some shortcomings about the magnetic nanobeads such as nonuniform size, poor dispersity, weak magnetism and low functionalization degree after modification. This study was focused on how to acquire magnetic nanobeads by overcoming these drawbacks. Firstly, a highly magnetic nucleus with homogenous sizes, Fe_3O_4 , was prepared. Then, it was successively modified by tetraethoxysilane and 3-aminopropyltriethoxysilane, giving functionalized magnetic nanobeads $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ or $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{NH}_2$, respectively. The influence factors on magnetism, dispersity and functionalization degrees were further studied. Results: Fe_3O_4 could be stable for 8 d in EtOH and exhibit a strongest magnetic strength of 56 eum/g, when prepared at room temperature under ultrasonic condition with the amount of ammonia (1 mol/L) for 50 mL. When the amount of TEOS was 0.5 mL, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ could be prepared and stable for 12 d in EtOH with a strong magnetic strength of 30 eum/g. When functionalized in toluene at 70 °C, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ could be prepared and stable for 14 d in EtOH with a still strong magnetic strength of 25 eum/g. Moreover, it reached a biggest NH_2 group grafting degree of 2.306 mmol/g, which was higher than that reported in the literatures. In a word, both of these modified magnetic nanobeads show better dispersity and still strong magnetism. And above all, they bear active hydroxyl or amino groups on their surfaces, which make them easier to bind with organic molecules and so better for applications in the fields of biology and medicine.

Keywords: Fe_3O_4 ; magnetic nanobeads; modification

基金项目: 国家自然科学基金(编号:21505005); 湖南省自然科学基金项目(编号:2015JJ2011); 湖南省教育厅项目(编号:15C0023); 湖湘青年科技创新人才项目(编号:2015RS4051); 湖南省水生资源食品加工工程技术研究中心开放基金(编号:2015GCZX04); 长沙理工大学博士启动基金

作者简介: 胡琼璨, 女, 长沙理工大学在读硕士研究生。
通讯作者: 宁静恒(1975—), 女, 长沙理工大学副教授, 博士。
E-mail: ningjingheng@126.com
王建辉(1980—), 男, 长沙理工大学教授, 博士。
E-mail: wangjh0909@163.com

收稿日期: 2015-12-01

Fe_3O_4 纳米磁珠因其本身具有独特的超顺磁性、小尺寸效应、易分离^[1]及生物兼容性^[2], 同时因其表面可引入活性基团, 如氨基($-\text{NH}_2$)、羟基($-\text{OH}$)或羧基($-\text{COOH}$)等,

又可继续引入生物素、抗生素、多糖类化合物等,使其在生物医学及食品领域中的应用广受关注。例如在生物医药领域,丁文武等^[3]制备了 SiO₂ 和 KH550 修饰的 Fe₃O₄ 复合磁性纳米材料固载了脂肪氧合酶;黄群等^[4]制得表面经聚乙烯胺包埋含有大量 NH₂ 官能团的 Fe₃O₄ 纳米磁性微球,并用于快速分离纯化牛血清获得高纯度和高回收率的免疫球蛋白;Wang 等^[5]合成了磁性介孔材料用于光动力学疗法。磁性纳米材料在食品领域的应用则涉及食品安全检验、有害物质富集和去除等多个方面,如 Su 等^[6]将磁性分子印迹聚合物用于分离富集并检测辣椒中的罗丹明 B;Peng 等^[7]则制备了 m—ZrO₂—Fe₃O₄ 与 Fe₃O₄—OPA 复合而成的 QuEChERS 吸附剂,用于净化处理鱼肉样品中农药的残留。

一般地,功能化纳米磁珠应用于生物、医学及食品领域需满足几个条件^[8]:① 粒径较小且均一;② 分散稳定性好;③ 磁性优良;④ 生物相容性好。不经任何修饰的 Fe₃O₄ 裸核,因在溶液中极易团聚、稳定性不高且易被氧化而使其应用大大受限。因而,为增强其分散稳定性及生物相容性,需对其进行表面改性或进一步功能化。采用正硅酸乙酯^[9-10]对 Fe₃O₄ 裸核进行表面改性,可克服其易氧化易团聚的缺点,提高其分散性和生物相容性;同时,改性所得的纳米磁珠表面将富含硅羟基,可被氨基等功能性小分子进一步修饰而使其表面氨基化,可望与特异性免疫配基如抗体、受体等相结合,从而使其在生物医学等领域的应用得以拓展。功能化纳米磁珠的磁性、分散稳定性和表面活性基团的接枝率,都是影响其进一步应用的重要因素,目前的功能化过程还存在强磁性往往高度弱化、活性基团接枝率偏低等突出缺点。

为拓宽纳米磁珠在生物、医学及食品等各个领域的应用,本试验充分考虑影响磁性、分散性和表面接枝率的主要因素,拟采用改进的共沉淀法制备尺寸均匀且细小、强磁性纳米粒子 Fe₃O₄;并用正硅酸乙酯对其进行改性,得到表面硅羟基化、分散性提高且保持强磁性的改性纳米磁珠 Fe₃O₄@SiO₂;再用 3-氨丙基三乙氧基硅烷对其进行进一步改性,以得到分散性更好、仍呈强磁性且表面氨基化程度高于文献^[11]报道的改性纳米磁珠 Fe₃O₄@SiO₂—NH₂。通过控制并优化 Fe₃O₄ 表面修饰的系列条件,所得改性纳米磁珠可保留 Fe₃O₄ 磁核的强磁性,同时由于表面富含活泼的硅羟基或氨基,不仅可有效改善其分散稳定性,并且便于通过成酯或酰胺而与多种功能分子结合,可望同步实现光谱响应及磁场响应,对食品安全领域急需的快速检测及同步分离技术有着显著的潜在应用价值。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

正硅酸乙酯(TEOS):分析纯,西陇化工股份有限公司;
异丙醇:分析纯,成都市科龙化工试剂厂;
氯化亚铁(FeCl₂·4H₂O)、三氯化铁(FeCl₃·6H₂O)、四甲基氢氧化铵(TMAH)、3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)、聚乙二醇(PEG-4000)、甲苯:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;
氨水:分析纯,重庆川东化工有限公司;

无水乙醇:分析纯,安徽安特食品有限公司。
1.2 主要仪器设备
扫描电子显微镜(SEM):JEM-3010 型,日本岛津公司;
透射电子显微镜(TEM):JEM-2100(UHR)型,日本 JEOL 公司;
X 射线衍射仪(XRD):MAX-2500 型,日本理学公司;
紫外可见分光光度计(UV-vis):TU-1901 型,北京普析通用公司;
振动样品磁强计(VSM):Lake Shore VSM 7307 型,美国 Lake Shore 公司;
红外光谱仪(FT—IR):Avatar 360 型,美国尼高力公司;
火焰原子吸收光谱仪(FAAS):AA-680 型,日本岛津公司;
元素分析仪(EA):Vario EL III 型,德国 Elementar 公司;
恒速搅拌器:DW-1 增力无级型,巩义市予华仪器有限公司;
超声波清洗仪:KQ-50B 型,昆山市超声仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 Fe₃O₄ 的制备 依据文献^[12]的方法改进。将 4 mL 溶解有 0.886 g FeCl₃·6H₂O 和 0.341 g FeCl₂·4H₂O 的 2 mol/L 盐酸溶液在快速机械搅拌下,快速加入 1 mol/L 氨水。机械搅拌 30 min 后在外加磁场作用下静置分层,除去上层清液,以去离子水洗涤固体多次,直至上层清液呈透明状。加入 1.5 mL 25% 的 TMAH 溶液,机械搅拌 10 min 后加去离子水定容至 40 mL,超声波振荡 1 h,即得到亮黑色 Fe₃O₄ 溶液,常温保存待用。

1.3.2 Fe₃O₄@SiO₂ 的制备 依据文献^[12]的方法改进。将 30 mg Fe₃O₄ 加入到 1.5 mL 水中,充分混合后再与 100 mL 异丙醇混合,超声震荡 30 min,机械搅拌下加入 3.0 g PEG-4000;继续搅拌 10 min 后加入 9 mL 水;再搅拌 10 min,缓慢加入 TEOS,搅拌 12 h。磁场作用下分离,除去上清液,用去离子水洗涤至上清液透明,重新分散在去离子水中,超声 1 h 后,常温保存。

1.3.3 Fe₃O₄@SiO₂—NH₂ 的制备 依据文献^[11]的方法改进。取 60 mg Fe₃O₄@SiO₂ 固体用甲苯洗 2 次后,分散于 10 mL 无水甲苯中,搅拌下缓慢加入 1 mL APTES,继续搅拌 24 h,在磁场作用下用无水甲苯洗 3 次,分散于无水甲苯保存。

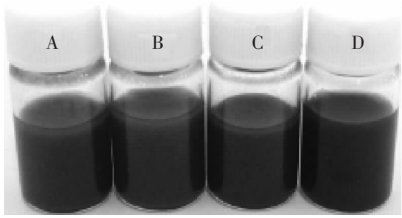
2 结果与分析

2.1 纳米磁珠的制备及改性条件优化研究

2.1.1 强磁性 Fe₃O₄ 纳米磁核的制备条件优化 鉴于纳米磁核表面包覆非磁性材料经改性后,其磁性都会自然减弱,为了确保最终获得的改性磁珠具有较强磁性,首先需要制备具有很强磁性的磁核。具有超顺磁性的 Fe₃O₄ 磁核在制备过程中易被氧化为不具磁性的 Fe₂O₃,所以要获得强磁性的磁核,就要在制备过程中控制 Fe₃O₄ 的氧化。基于此,本试验首先选择超声、氮气保护、制备温度及沉淀剂加入量进行考察。

(1) 超声及通氮气的影响:图 1 分别为 4 种条件下所制得的 Fe₃O₄ 分散液。由于 Fe₃O₄ 本身呈黑色而 Fe₂O₃ 呈红棕

色,氧化程度越高其外观越红磁性将越弱,反之氧化程度越低其外观越黑磁性则越强。可以看出,在超声及氮气保护下所制备的 Fe_3O_4 红色最浅(如图 1 中的 D 所示),表明其氧化程度最低,将具有最好磁性。因此,强磁性 Fe_3O_4 宜在超声及氮气保护下制备。

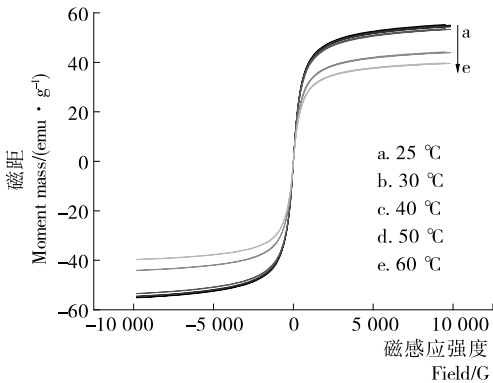


A. 超声无氮气保护 B. 无超声无氮气保护 C. 氮气保护无超声 D. 超声氮气保护

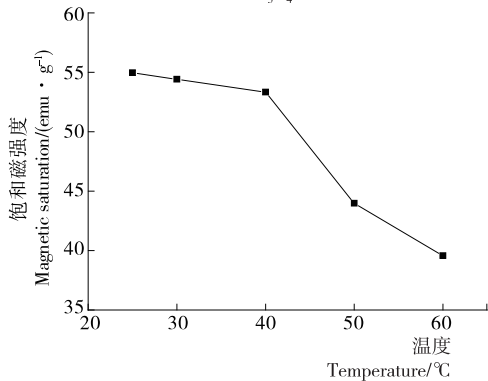
图 1 不同条件下制备的 Fe_3O_4 分散液

Figure 1 Suspensions of Fe_3O_4 prepared under different conditions

(2) 制备温度的影响:图 2(a)为不同温度下所得 Fe_3O_4 的磁性表征(VSM),图 2(b)为温度与饱和磁强度的关系图。由图 2(a)和(b)可知,随着温度升高,磁性逐渐降低,特别在高于 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 后,其下降程度更明显。这可能是在反应温度过高的情况下 Fe^{2+} 极易生成 Fe^{3+} ,从而使 Fe_2O_3 增多,引起磁性下降。因此,室温 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 为强磁性 Fe_3O_4 的最佳制备温度。



(a) Fe_3O_4 的 VSM 图

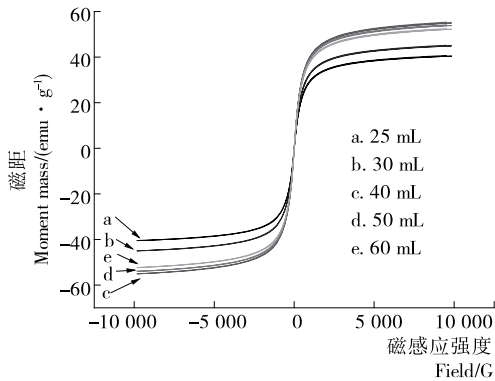


(b) 温度与饱和磁强度的关系图

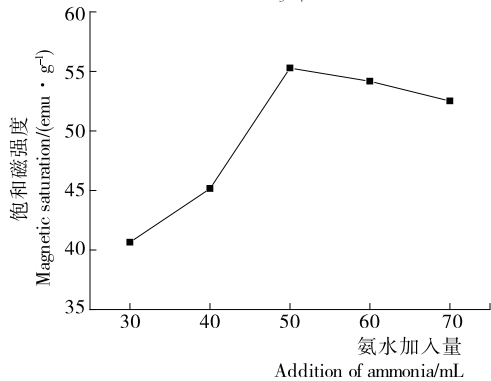
图 2 不同温度所得 Fe_3O_4 的 VSM 图及温度与饱和磁强度的关系图

Figure 2 VSM of Fe_3O_4 prepared at different temperatures and relationship curve between temperature and magnetic saturation

(3) 沉淀剂用量的影响:图 3(a)为氨水(1 mol/L)不同量加入下所得 Fe_3O_4 的 VSM 表征,图 3(b)为氨水加入量与其饱和磁强度的关系曲线。由图 3(a)和(b)可知,氨水量为 50 mL 时 Fe_3O_4 磁性最强,低于 50 mL 时随着氨水量增大磁性明显增强,而在高于 50 mL 后磁性又缓慢减弱。这可能是 Fe^{3+} 沉淀所需的 OH^- 浓度远小于 Fe^{2+} ,如果氨水用量不足,则会先沉淀为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 后沉淀为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$,而非二者同时沉淀并转化为 Fe_3O_4 ;氨水过量则会影响磁核粒径^[13],从而影响其顺磁性。因此,制备强磁性 Fe_3O_4 ,沉淀剂氨水用量以 50 mL 为最佳。



(a) Fe_3O_4 的 VSM 图



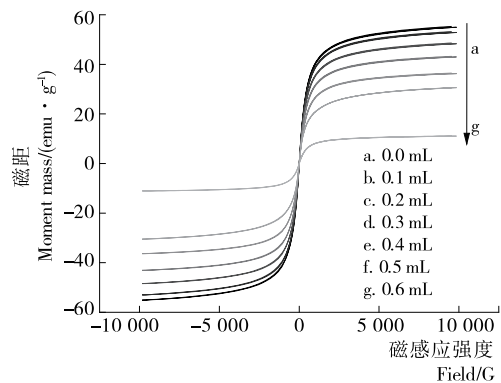
(b) 氨水加入量与饱和磁强度的关系图

图 3 氨水不同加入量所得 Fe_3O_4 的 VSM 图及氨水加入量与饱和磁强度的关系图

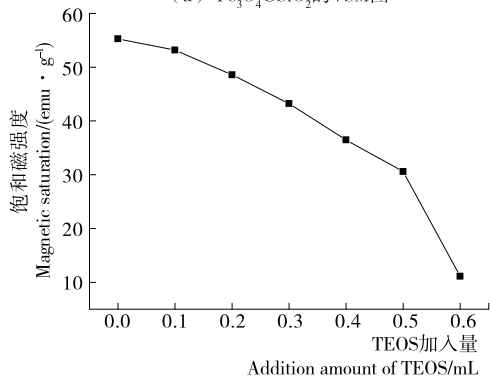
Figure 3 VSM of Fe_3O_4 prepared with different amounts of ammonia and relationship curve between amounts of ammonia and magnetic saturation

2.1.2 改性纳米磁珠 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 的制备条件优化 磁核表面包覆活性硅层后,一方面,由于硅羟基的亲水性,其分散性将大大改善,另一方面,由于硅层不具磁性,包覆层越厚其磁性将越弱。因此,要获得分散性好磁性又强的硅羟基化磁珠,需要在改性过程中控制合适的包覆厚度。基于此,选择硅羟基化试剂 TEOS 的用量及反应时间进行考察,同时比较所得 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 在水及乙醇中的分散稳定性。

(1) TEOS 用量对磁性的影响:图 4(a)为 TEOS 不同加入量所得 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 的 VSM 图,图 4(b)为 TEOS 量与饱和磁强度的关系曲线。由图 4(a)和(b)可知,当 TEOS 量从 0.1 mL 增加到 0.5 mL 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 的磁性有所减弱但减幅平稳;但增至 0.6 mL 时磁饱和强度降低到了 11.8 eum/g ,



(a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的VSM图



(b) TEOS加入量与饱和磁强度的关系图

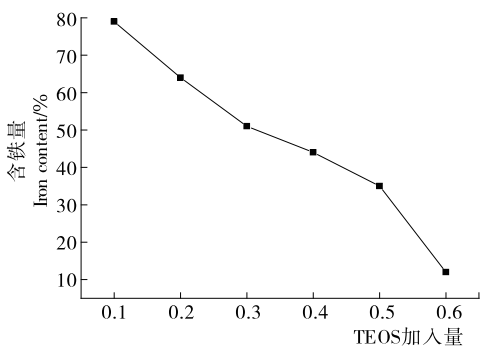
图 4 TEOS 不同加入量所得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的 VSM 图及 TEOS 加入量与饱和磁强度的关系图

Figure 4 VSM of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ prepared with different amounts of TEOS and relationship between TEOS addition amount and magnetic saturation

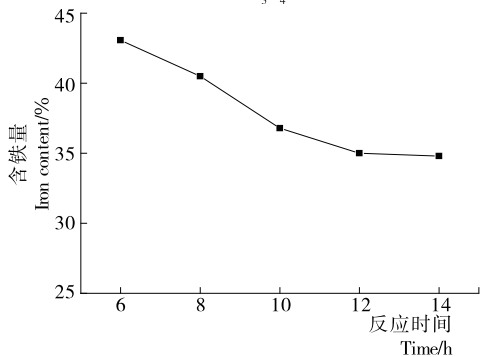
相较于完全未被包覆的磁核降低了 80%。同时通过 FAAS 对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 中含铁量进行了测定,所得 TEOS 量与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 含铁量关系见图 5(a)。由图 5(a)可知,随着 TEOS 量的增加,含铁量从 78% 逐渐降至 12%,进一步表明硅羟基化程度的增加。因此,为保证改性完全的同时又保留住较强磁性,确定 TEOS 的加入量以 0.5 mL 为最佳,此时其饱和磁强度为 30 eum/g,对应的含铁量为 35%。

(2) 反应时间对磁性的影响:图 6(a)为 TEOS 量为 0.5 mL 时不同反应时间下 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的 VSM 图,图 6(b)为反应时间与饱和磁强度的关系曲线。由图 6(a)和(b)可知,当反应时间从 6 h 增加到 12 h, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的磁性减弱得较快;而从 12 h 到 14 h 磁性逐渐稳定,说明反应趋于完全。反应时间与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 含铁量的关系见图 5(b)。由图 5(b)可知,随着反应时间由 6 h 增加到 12 h,其含铁量从 43.07% 逐渐降至 34.80%;同时反应时间从 12 h 延至 14 h 含铁量也趋于稳定,与 VSM 图反映的规律相吻合。因此可以确定反应时间以 12 h 为最佳。

(3) 分散稳定性考察:图 7 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 在乙醇及水中的沉降曲线,从中可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 在乙醇中能更好地分散,可稳定 12 d 以上。图 8(a)至(d)分别为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 在乙醇和水中随着时间的变化情况,每隔 3 d 记录一次。由图 8 可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 在乙醇和水中可分别稳定分散 12 d 和 4 d 以上,进一步说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 在乙醇中的分散稳定性较水



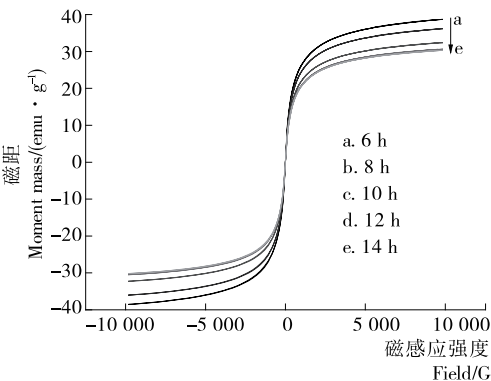
(a) TEOS 加入量与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 含铁量的关系图



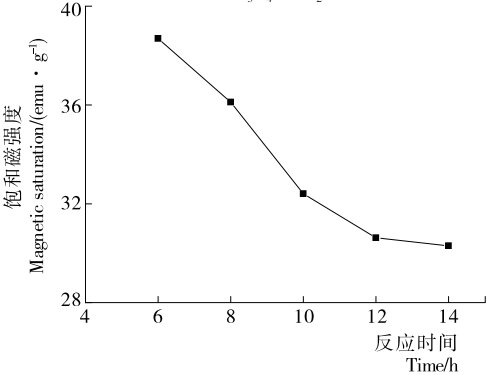
(b) 反应时间与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 含铁量的关系图

图 5 TEOS 不同加入量或反应时间与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 含铁量的关系图

Figure 5 Relationship curve between the TEOS addition amount or reaction time and the iron content



(a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的VSM图



(b) 反应时间与饱和磁强度的关系图

图 6 不同反应时间所得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的 VSM 图及反应时间与饱和磁强度的关系图

Figure 6 VSM of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ prepared with different reaction time and relationship between reaction time and magnetic saturation

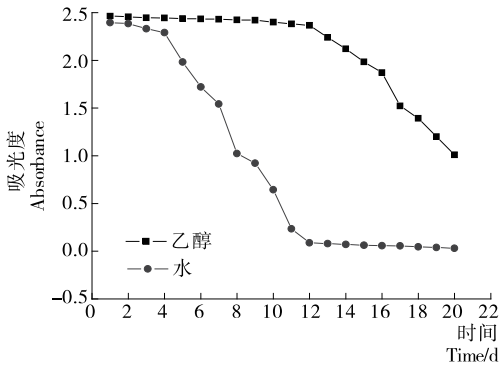


图 7 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米磁珠在乙醇及水中的沉降曲线

Figure 7 Settlement curve of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanobeads in ethanol or H_2O

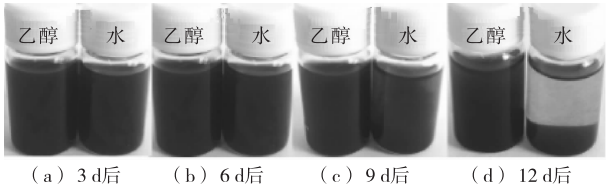


图 8 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米磁珠在乙醇及水中的分散稳定性
Figure 8 Dispersion stability of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanobeads in ethanol or H_2O

中更好,这可能是硅羟基与醇的兼容性更好的缘故。

2.1.3 功能化纳米磁珠 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 的制备条件优化 采用 APTES 对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 进行氨基化时,溶剂和温度会较大程度地影响氨基化试剂 APTES 的水解及偶联,从而影响 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 表面的氨基化程度,即 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 的氨基接枝率。基于此,本试验在制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 时重点考察溶剂及温度的影响,同时比较了所得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 在水、乙醇和 DMF 中的分散稳定性。

(1) 溶剂的影响:图 9 为不同溶剂条件下所合成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 的 FT-IR 表征,a、b 和 c 分别为乙醇、甲苯和异丙醇溶剂中所得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 的红外图,1 570 cm^{-1} 处为氨基的特征吸收峰。由图 9 可知,在甲苯溶

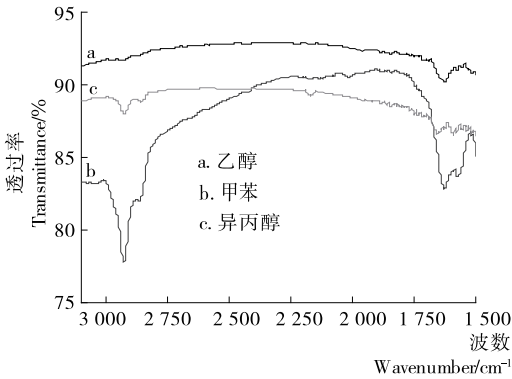


图 9 不同溶剂所得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 纳米磁珠的 FT-IR 图

Figure 9 FT-IR of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ nanobeads prepared in different solvents

剂中制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$,其氨基接枝率明显高于乙醇、异丙醇溶剂。因此,选择在甲苯溶剂中对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 进一步氨基化。

(2) 温度的影响:由于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 中的氮元素全部来自 APTES,所以可用元素分析来考察不同温度下氨基化的氨基接枝率(见表 1)。由表 1 可知,70 $^{\circ}\text{C}$ 下所得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 的 N 含量为 3.143% (2.306 mmol/g),其氨基接枝率最高,且高于已报道文献^[11]。因此,确定 70 $^{\circ}\text{C}$ 为氨基化的最佳反应温度。

(3) 分散稳定性考察:图 10 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 分散液的沉降曲线,可以看出 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 在乙醇中能更好地分散,可稳定 14 d 以上。图 11 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$

表 1 不同温度下 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 纳米磁珠元素分析数据

Table 1 Element analysis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ nanobeads at different temperatures

温度/ $^{\circ}\text{C}$	C/%	N/%	H/%
40	2.103	1.294	0.986
50	3.812	2.714	1.849
60	3.946	2.848	1.880
70	4.163	3.143	2.059
80	4.052	3.086	1.974

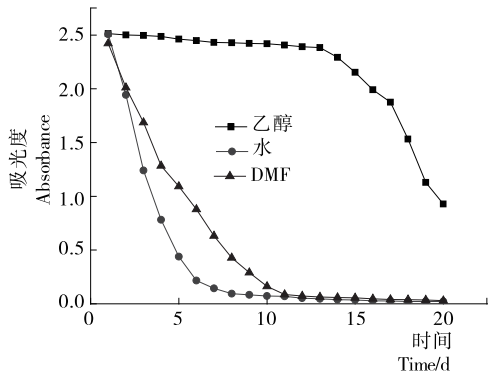


图 10 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 纳米磁珠在水、乙醇与 DMF 中的沉降曲线
Figure 10 Settlement curve of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ nanobeads in H_2O , ethanol or DMF

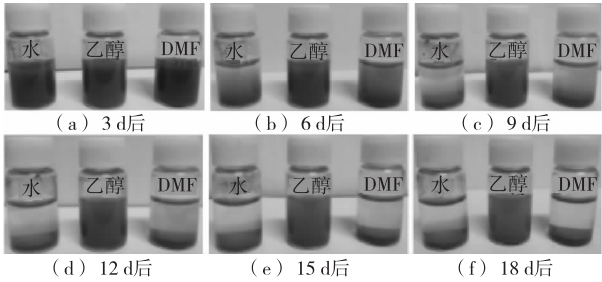


图 11 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ 纳米磁珠在水、乙醇与 DMF 中的分散稳定性
Figure 11 Dispersion stability of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ nanobeads in H_2O , ethanol or DMF

在水、乙醇和 DMF 中的分散液随时间变化情况,每隔 3 d 记录一次。从中同样可以看出 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 在乙醇中的分散稳定性最好,其在水和 DMF 中分别只能稳定大约 3 d 和 6 d,但在乙醇中可稳定 14 d 以上。

2.2 纳米磁珠的磁性及分散稳定性研究

在确定了纳米磁珠最优制备条件的基础上,本研究采用最佳条件先后制备了纳米磁核、表面改性及功能化纳米磁珠 (Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{NH}_2$),并对其进行了磁性及分散稳定性比较试验。

2.2.1 磁性比较 图 12(a)为纳米磁珠的 VSM 图。由图 12(a)可知, Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 的饱和磁强度分别为 56,30,25 eum/g,说明三者都具有顺磁性且矫顽力为零。由于无磁性硅羟基层的包覆,修饰后所得 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 的饱和磁强度都较 Fe_3O_4 有所下降,但并没有改变其顺磁性且仍保留有较强的磁性(磁饱和强度最小仍有 25 eum/g)。

图 13 为纳米磁珠在外加磁场作用下的磁响应图。显然, Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 均能在几分钟内迅速聚集到特定位置,进一步表明所制备的纳米磁核不仅具有良好的磁响应性能,且其在经过表面改性及功能化后仍然保留了良好的磁性能。图 12(b)为外加磁场作用下纳米磁珠的沉降曲线,结果表明 5 min 内就有 90% 的纳米颗粒产生了沉降,再次说明上述纳米磁珠都具有良好的磁响应性能。因此,本试验制备的所有纳米磁珠都可通过外加磁场来调控其聚集,可望应用于外加磁场下特定物质的快速磁分离。

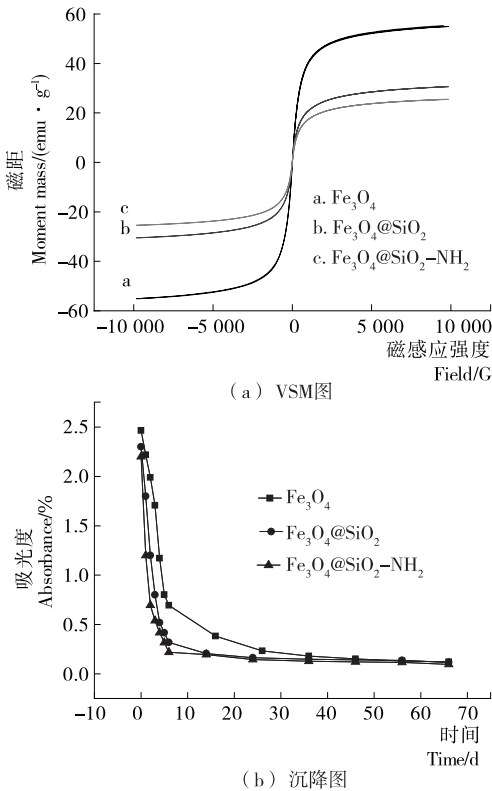
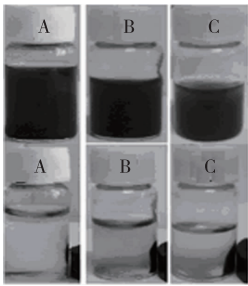


图 12 纳米磁珠的 VSM 图及外加磁场作用下的沉降图
Figure 12 VSM or settlement curve in an applied magnetic field of magnetic nanobeads



A、B、C 分别为 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 分散液;
上图均无外加磁场,下图均有外加磁场

图 13 纳米磁珠在外加磁场作用下的磁响应图

Figure 13 Magnetic response of magnetic nanobeads to the applied magnetic field

2.2.2 分散稳定性比较 图 14(a)为纳米磁珠在乙醇中的沉降曲线,由图 14(a)可知,在乙醇中 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 的分散稳定性最好, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 次之, Fe_3O_4 最差,能够分别稳定 14,12,8 d 左右。图 14(b)为纳米磁珠在水中的沉降曲线,对比图 14(a)可知,三者在水中的分散稳定性都较在乙醇中差。值得注意的是, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 因其表面富含有机基团使其在水中的分散稳定性较 Fe_3O_4 更差,反之可推测 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ 更适宜在有机体系或过程中广泛应用。

2.3 纳米磁珠的结构和形貌表征研究

2.3.1 XRD 表征 纳米磁珠的晶体结构采用 XRD 进行表征,结果见图 15(a)。由图 15(a)可知: Fe_3O_4 衍射角度分别位于 30° 、 35° 、 43° 、 53° 、 57° 、 62° ,分别对应于 (220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (400) 晶面,与标准 Fe_3O_4 晶体衍射峰

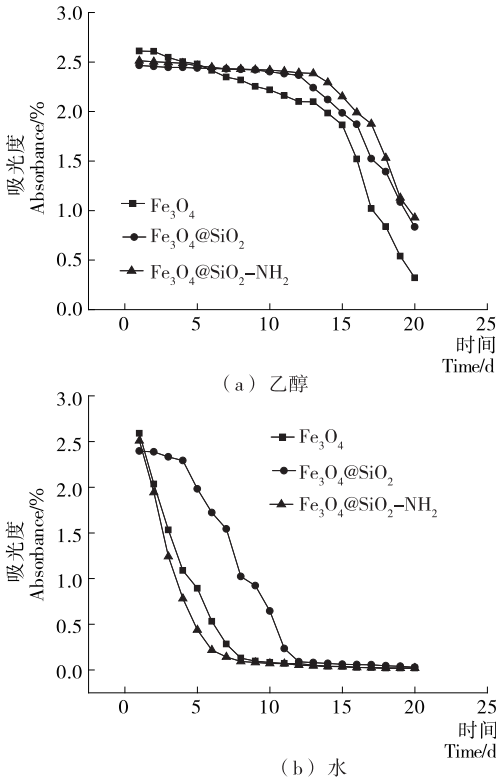


图 14 纳米磁珠的沉降曲线
Figure 14 Settlement curve of magnetic nanobeads

完全一致,说明所制备的 Fe_3O_4 具有较好晶型;经 SiO_2 表面改性后 $20^\circ\sim 30^\circ$ 间出现宽而强的衍射峰,这为无定形态 SiO_2 的衍射峰,同时仍可观察到 Fe_3O_4 的特征峰,证明 Fe_3O_4 晶型结构没有变化且已被 SiO_2 成功包覆;经氨基修饰后 Fe_3O_4 晶型结构也没有变化,且不定型态 SiO_2 衍射峰依旧存在。由 Scherrer 公式^[14]可估算出 Fe_3O_4 磁核的粒径为 11 nm。

2.3.2 FT—IR 表征 纳米磁珠红外表征见图 15(b)。图 15(b)a 中 582 cm^{-1} 处为 Fe—O 的特征吸收峰,证明 Fe_3O_4 的成功合成;b 中 $1\,090\text{ cm}^{-1}$ 为 Si—O—Si 的特征吸收峰, $944,800,464\text{ cm}^{-1}$ 分别为 Si—OH 伸缩振动、 Si—O 和 Si—O—Si 弯曲振动,同时 582 cm^{-1} 处 Fe—O 的特征振动峰蓝移到 570 cm^{-1} ,且可观察到 $3\,450\text{ cm}^{-1}$ 处 —OH 的伸缩振动峰,说明 Fe—O—Si 化学键的形成, SiO_2 对 Fe_3O_4 成功改性;c 中 $1\,570\text{ cm}^{-1}$ 处出现了新的氨基特征吸收峰,表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{—NH}_2$ 的成功合成。

2.3.3 纳米磁珠的 TEM、SEM 表征 图 16(a)为 Fe_3O_4 的 TEM 图,(b)、(c)分别为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{—NH}_2$

的 SEM 图。由图 16(a)可知, Fe_3O_4 分散性良好、尺寸均一且大小为 10 nm 左右(与 XRD 结果基本吻合);由图 16(b)和(c)可知,改性后的纳米磁珠尺寸均一、呈良好球形,且二者尺寸变化不明显,粒径都在 80 nm 左右。

3 结论

本研究采用改进的共沉淀法首先制备了 Fe_3O_4 纳米磁核,并先后采用 TEOS、APTES 对其进行改性,分别得到改性纳米磁珠 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{—NH}_2$,采用 VSM、UV-vis、FT—IR、XRD、SEM 及 TEM 等对系列纳米磁珠的性质和结构进行研究或表征。围绕磁性、分散性、表面改性程度对制备和改性条件进行了优化,发现室温时超声且氮气保护下氨水(1 mol/L)用量为 50 mL 时,可得 11 nm 的 Fe_3O_4 纳米强磁核,磁性达 56 eum/g,乙醇中稳定分散 8 d;TEOS 加入量为 0.5 mL 并反应 12 h 后可得约 80 nm 的改性纳米磁珠 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$,乙醇中分散稳定性增至 12 d,磁性保有 30 eum/g;70 ℃下甲苯中可得约 80 nm 的改性纳米磁珠 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{—NH}_2$,其氨基接枝率高于文献^[11]报道,含氮量高达 2.306 mmol/g,乙醇中分散稳定性增至 14 d,且磁性仍保有 25 eum/g。结果表明通过优化制备条件,纳米磁核 Fe_3O_4 经 TEOS 和 APTES 依次改性后表面可富含硅羟基或氨基,在保留良好顺磁性的前提下,其分散性显著改善。这类表面高度活化且兼具良好分散性和强磁性的纳米磁珠,易结合各种有机功能分子,进一步研究有望在生物医学领域作为抗体或药物载体加以应用,在食品安全领域则可望开发成急需的快速检测及同步磁分离新技术加以应用。

参考文献

[1] 郑磊,李忠海,黎继烈. 磁性纳米材料的制备及其应用研究进展[J]. 食品与机械,2013,29(1): 255-258.

[2] 杨阳,钱方,孙洋,等. 磁性高分子微球的制备及其在生物领域应用研究进展[J]. 食品与机械,2014,30(4): 243-246.

[3] 丁文武,曹汝毅,孙铭珍,等. 纳米磁性四氧化三铁固定脂肪酰合酶的研究[J]. 食品与机械,2015,31(4): 1-4.

[4] 黄群,孙术国,韩涛,等. 纳米磁性微球快速分离纯化牛血清免疫球蛋白[J]. 食品与机械,2014,30(1): 184-188.

[5] Wang Fang, Chen Xiao-lan, Zhao Zeng-xia, et al. Synthesis of magnetic, fluorescent and mesoporous core-shell-structured nanoparticles for imaging, targeting and photodynamic therapy[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(30): 11 244-11 252.

[6] Su Xiao-meng, Li Xiao-yan, Li Jun-jie, et al. Synthesis and characterization of cor-shell magnetic molecularly imprinted polymers for solid-phase extraction and determination of Rhodamine B in food[J]. Food Chemistry, 2015, 171: 292-297.

[7] Peng Xi-tian, Jiang Li, Gong Yan, et al. Preparation of mesoporous ZrO_2 -coated magnetic microsphere and its application in the multi-residue analysis of pesticides and PCBs in fish by GC—MS/MS[J]. Talanta, 2015, 132(1): 118-125.

[8] 孙俊. 功能性磁性纳米颗粒的制备及其在食品体系中的应用研究[D]. 江苏: 江南大学,2012: 2-3.

(下转第 118 页)

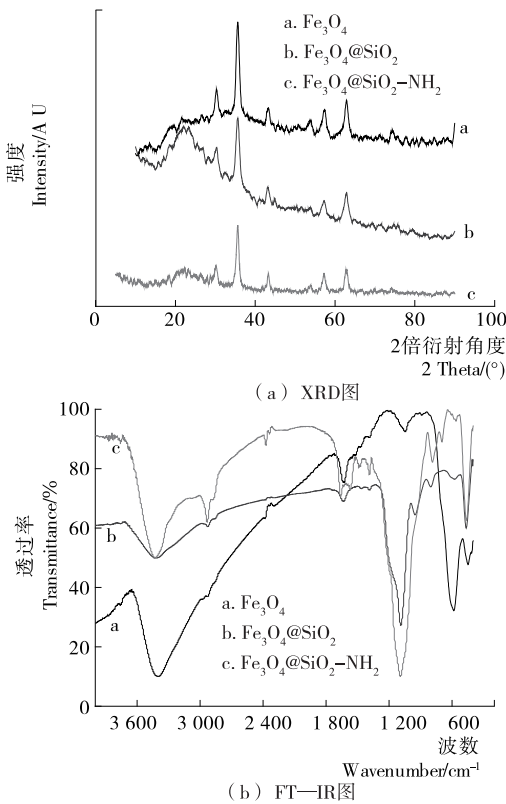


图 15 纳米磁珠的 XRD 图及 FT—IR 图
Figure 15 XRD and FT—IR of magnetic nanobeads

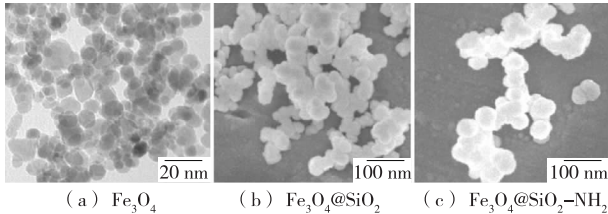
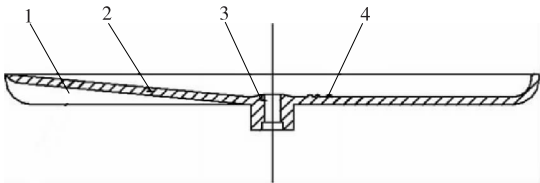


图 16 纳米磁珠的电镜图
Figure 16 TEM or SEM of magnetic nanobeads



1. 波浪形圆盘 2. 凹凸曲面 3. 固定孔 4. 均匀分散的凸点
图 4 波浪形圆盘示意图

Figure 4 The schematic diagram of wavy circular disk

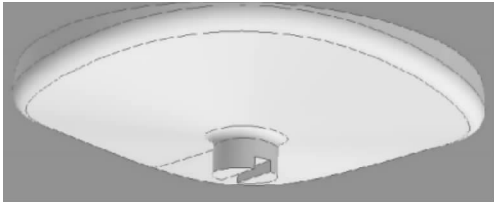


图 5 波浪形圆盘模型
Figure 5 Wavy disc model

表 1 去皮试验对比

Table 1 Peeling test

分类	传统式去皮机/min	新型去皮机/min
单次加工时间	5	3
10 次加工时间	55	30
50 次加工时间	280	150

3 仿真试验

按照设计要求完成样机三维绘制,并基于 Solid Works 仿真模块进行试验仿真,得出新型去皮机可以完成马铃薯完整去皮工作,并且表面光整度高、伤痕少。表 1 是传统式去皮机和新型去皮机不同次数加工时间对比。由表 1 可知,新型立式去皮机去皮时间效率高于传统式去皮机40%~50%。

4 结语

根据国内外马铃薯去皮的研究现状,通过介绍马铃薯去皮的不同方法和原理,基于以摩擦去皮方式的传统式去皮机,设计了新型立式去皮机的整体方案,并确定试验机的各装置组成。然后运用三维软件 Solid Works 完成模型的建立,

实现了马铃薯立式去皮机的可视化设计。经仿真试验得出,与传统去皮机相比,新型去皮机不仅可以有效去除马铃薯的外皮,而且去皮效率及马铃薯外形完整度上都有很大提高。该装置不仅延续了马铃薯去皮机结构简单、工作安全可靠的优点,在卸料环节新型去皮机可实现自动卸料,并且上料环节可以进行储备式存料,这样就不需要工作人员每次加工都进行上料环节。使加工工序连续化,具有良好的经济效益。

新型立式去皮机保证了马铃薯的完整性,并打破原有间歇式加工形式,以连续加工的方式来缩短马铃薯的加工时间,提高了整体加工效率,可为其它果蔬去皮设计提供一定的参考。

参考文献

[1] 章志涛. 果蔬多级分选机的制作方法: 中国, 201310076237. 3 [P]. 2013-07-10.

[2] 闫建英. 马铃薯生产机械化技术[J]. 科研推广, 2005(5): 17-18.

[3] 姚齐, 张影. 马铃薯去皮机简介[J]. 现代化农业, 2010(8): 36.

[4] 陈芳, 邓春岩, 刘长荣, 等. 基于 SolidWorks 的土豆去皮机的三维设计[J]. 农机化研究, 2006(11): 126-127, 130.

[5] 殷建国, 刘滨. 马铃薯立式去皮机结构设计[J]. 中国农机化学报, 2015, 36(1): 171-173.

[6] 黄辛, 满桂富, 宁进辉, 等. 一种荔枝去皮扫 L 的对辊去皮机构: 中国, 201210122559. 2[P]. 2012-10-10.

[7] 史建华. 新型柔性荔枝去皮机[J]. 轻上机械, 2012, 30(5): 73-74.

[8] Naoshi Kondo. Automation on fruit and vegetable grading system and food traceability[J]. Trends in Food Science & Technology, 2010, 21(3): 145-152.

[9] 刘滨, 殷建国, 徐坚, 等. 马铃薯去皮机: 中国, CN2013136977U [P]. 2013-08-21.

[10] 崔建云. 食品机械[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 45-47.

[11] 吴燕平. 一种荔枝去皮脱核机: 中国, 201320429813. 3[P]. 2014-01-22.

[12] 黄辛, 满桂富, 宁进辉, 等. 一种荔枝去皮扫 L 的对辊去皮机构: 中国, 201210122559. 2[P]. 2012-10-10.

(上接第 59 页)

[9] Alberto C, Maria F. Magnetic and structural investigation of highly porous $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{—SiO}_2$ nanocomposite [J]. American Chemical Society, 2007, 111(2): 916-922.

[10] Harivardhan R L, José L A, Julien N, et al. Magnetic nanoparticles: design and characterization, toxicity and biocompatibility, pharmaceutical and biomedical applications[J]. American Chemical Society, 2012, 112(11): 5 818-5 878.

[11] Huan Wei-wei, Yang Yu-xiang, Wu Bin, et al. Degradation of 2,4-DCP by the immobilized laccase on the carrier of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@}$

$\text{SiO}_2\text{—NH}_2$ [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2012, 30(12): 2 849-2 860.

[12] 车宏莉, 江世平, 吴争鸣, 等. 基于磁性纳米颗粒的日本血吸虫抗体荧光免疫分析[J]. 分析化学, 2008, 36(11): 1 455-1 459.

[13] 刘滨. 纳米级四氧化三铁的制备及其性质研究[D]. 河北: 河北师范大学, 2005: 42-43.

[14] Ghandoor H E, Zidan H M, Mostafa M H, et al. Synthesis and some physical properties of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2012, 7(6): 5 734-5 745.