



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101975808 A

(43) 申请公布日 2011. 02. 16

(21) 申请号 201010510120. 8

(22) 申请日 2010. 10. 18

(71) 申请人 上海市七宝中学

地址 201101 上海市闵行区农南路 22 号

(72) 发明人 王晓岑 周国亮 于加石 宋威廉

孟书涵 郭紫嫣

(74) 专利代理机构 上海硕力知识产权代理事务

所 31251

代理人 张坚

(51) Int. Cl.

G01N 27/30 (2006. 01)

G01N 27/26 (2006. 01)

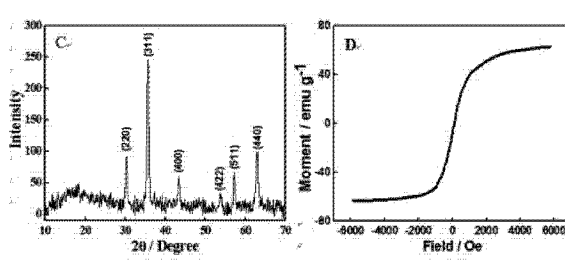
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种磁性四氧化三铁纳米粒子及其制备方法、应用

(57) 摘要

本发明涉及一种磁性四氧化三铁纳米粒子及其制备方法, 以及其在电化学传感器上的应用。本发明磁性四氧化三铁纳米粒子可应用于过氧化氢 (H_2O_2) 的检测, 采用本发明磁性四氧化三铁纳米粒子构建的电化学传感器对过氧化氢响应的线性范围为 $0.15 \sim 6.1 \mu M$, 检测限为 50nM。



1. 一种磁性四氧化三铁纳米粒子,吸附在电沉积纳米金粒子的玻碳电极上,其特征在于,各种粒径的磁性四氧化三铁纳米粒子在纳米金簇表面都有较明显的氧化还原峰,且峰电流大小关系为:10 nm>100 nm>400 nm。

2. 根据权利要求1所述的磁性四氧化三铁纳米粒子,其特征在于,所述的磁性四氧化三铁纳米粒子的粒径为10、100nm或400 nm,且形成花簇状。

3. 根据权利要求2所述的磁性四氧化三铁纳米粒子,其特征在于,所述的磁性四氧化三铁纳米粒子的晶体结构 2θ 值在 $10^\circ \sim 80^\circ$ 的范围内,峰位置所对应的 2θ 值分别为220,311,400,422,511和400,它的饱和磁矩为60.8 emu g⁻¹。

4. 权利要求1所述的磁性四氧化三铁纳米粒子在电化学传感器上的应用。

5. 权利要求4所述的磁性四氧化三铁纳米粒子的应用可检测过氧化氢。

6. 根据权利要求5所述的磁性四氧化三铁纳米粒子的应用,其特征在于,过氧化氢响应的线性范围为0.15 ~ 6.1 μ M,最低检测限为50 nM。

7. 权利要求1所述的磁性四氧化三铁纳米粒子的制备方法包括:取粒径约为10 nm的20 μ L 1 mg/mL的纳米四氧化三铁溶液至于平板玻璃上,并用已沉积纳米金的磁性玻碳电极将FNPs磁性吸附在电极表面。

一种磁性四氧化三铁纳米粒子及其制备方法、应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种磁性四氧化三铁纳米粒子及其制备方法,以及在电化学传感器领域的应用。

背景技术

[0002] 磁性四氧化三铁纳米粒子(FNPs)是一种应用广泛地应用于组织成像,基因靶向,蛋白富集和生物传感器。最近报道了纳米四氧化三铁具有类似过氧化氢酶和Fenton试剂的性质,其催化活性高,稳定性强,受温度和pH等影响小,结果表明了其性质要优于天然存在的酶(Gao LZ, Zhuang J, Nie L, et al. Nature Nanotechnology. 2007 Sep;2(9):577-83)。已被应用于过氧化氢和葡萄糖的检测(Zhuang J, Zhang JB, Gao LZ, et al. Materials Letters. 2008 Sep 15;62(24):3972-4; Wei H, Wang E. Anal Chem. 2008 Mar 15;80(6):2250-4)。已有文献报道,具有类酶性质的纳米四氧化三铁可以催化还原过氧化氢(hang LH, Zhai YM, Gao N, et al. Electrochem Commun. 2008 Oct;10(10):1524-6),并可以检测其含量的纳米材料。此时,纳米颗粒通常和导电聚合物复合,如邻苯二甲酸二乙二醇二丙烯酸酯(PDDA)或聚苯胺(Polyaniline)等。来加快FNPs电子传递的速度及催化效率。

[0003] 活性氧,包括 $\cdot O_2^-$, $OH\cdot$, $\cdot O^-$, $HO_2\cdot$ 及 H_2O_2 等,是由生物体新陈代谢产生的副产品,其与机体细胞的许多功能活动及各种疾病密切相关,如癌、肿瘤、动脉硬化、糖尿病、心脑血管栓及衰老等(陈瑗;周玫. 自由基医学基础与病理生理. 北京:人民卫生出版社. 2002:12-3)。在有机组织中,许多酶包括超氧化物歧化酶(SOD),能够催化清除损害活性氧自由基。同时,活性氧也在机体的先天免疫能力方面也发挥了重要作用。活性氧来源于循环单核细胞和中性粒细胞中,并作用于革兰阴性细菌外膜的不饱和脂肪酸,使其发生脂质过氧化反应,并破坏组织结构。在活性氧中,过氧化氢(H_2O_2)是最稳定的物质,并且可以通过水分子通道扩散穿过生物膜引起蛋白质氧化而遭到破坏,细胞内的 H_2O_2 主要是通过SOD或者过渡态金属离子催化 $\cdot O_2^-$ 歧化反应而生成,其机理如如下式a。 H_2O_2 对机体的损伤是通过Fenton试剂反应生成破坏性极强的活性 $OH\cdot$,机理如下式b(Yamazaki I, Piette LH, Grover TA. J Biol Chem. 1990 Jan 15;265(2):652-9; Lucas MS, Dias AA, Sampaio A, et al. Water Res. 2007 Mar;41(5):1103-9)。因此,生理条件下的过氧化氢浓度和 $\cdot O_2^-$ 和 $OH\cdot$ 等活性氧的形成和分解密切相关。



[0004] 传统的高度灵敏的电化学生物传感器检测过氧化氢的报道。他们都在使用基于固定化氧化还原蛋白,特别是细胞色素C,其很容易被氧自由基还原,并产生一个典型的催化电流。这些基于蛋白质为基础的生物传感器稳定差,受温度和pH影响较大,同时准备过程也是相当费时。

发明内容

[0005] 本发明提供了一种磁性四氧化三铁纳米粒子及其制备方法,以及其在电化学传感器上的应用。

[0006] 本发明磁性四氧化三铁纳米粒子,吸附在电沉积纳米金粒子的玻碳电极上,各种粒径的磁性四氧化三铁纳米粒子在纳米金簇表面都有较明显的氧化还原峰,且峰电流大小关系为:10 nm>100 nm>400 nm。

[0007] 本发明一个优选的技术方案中,所述的磁性四氧化三铁纳米粒子的粒径为 10、100nm 或 400 nm,且形成花簇状。

[0008] 本发明一个优选的技术方案中,所述的磁性四氧化三铁纳米粒子的晶体结构 2θ 值在 $10^\circ \sim 80^\circ$ 的范围内,峰位置所对应的 2θ 值分别为 220,311,400,422,511 和 400,它的饱和磁矩为 60.8 emu g⁻¹。

[0009] 本发明另一个优选的技术方案中,所述的磁性四氧化三铁纳米粒子可应用于电化学传感器。

[0010] 本发明一个更优选的技术方案中,所述的磁性四氧化三铁纳米粒子可检测过氧化氢。过氧化氢响应的线性范围为 0.15 ~ 6.1 μ M,最低检测限为 50 nM。

[0011] 本发明另一个优选的技术方案中,所述的磁性四氧化三铁纳米粒子的制备方法包括:取粒径约为 10 nm 的 20 μ L 1 mg/mL 的纳米四氧化三铁溶液至于平板玻璃上,并用已沉积纳米金的磁性玻碳电极将 FNP_s 磁性吸附在电极表面。

[0012] 本发明另一个的技术方案中,研究所述的磁性四氧化三铁纳米粒子的粒径大小对过氧化氢检测的影响。

[0013] 本发明磁性四氧化三铁纳米粒子可应用于过氧化氢 (H₂O₂) 的检测。通过结合电沉积金纳米粒子 (GNP_s) 和磁性 FNP_s 的技术,构建了一种检测过氧化氢 (H₂O₂) 的电化学传感器。此电化学传感器采用三电极系统:玻碳电极 (GCE, $\Phi=4.0$ mm) 为工作电极,饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极,铂丝为对电极。GCE 表面先沉积 GNP_s,后吸附磁性 FNP_s。

[0014] 采用本发明磁性四氧化三铁纳米粒子构建的电化学传感器对过氧化氢响应的线性范围为 0.15 ~ 6.1 μ M,检测限为 50 nM。此检测方法检测限低,灵敏度高。

[0015] 本发明研究三种不同粒径的磁性四氧化三铁纳米粒子对过氧化氢检测的影响。纳米材料的性质往往与其本身的粒径有密切的关系,本发明探究了三种不同粒径的纳米四氧化三铁的电化学性质,选择了 10,100,400 nm 三种不同的粒径来考察其电化学行为。

[0016] 本发明磁性四氧化三铁纳米粒子的粒径大小对过氧化氢检测有一定影响。实验结果表明纳米颗粒越小,其氧化还原活性越高,峰电流越强,体现了纳米颗粒的小尺寸效应。

附图说明

[0017] 图 1 是本发明磁性四氧化三铁纳米粒子的 XRD 和 VSM 图。

[0018] 图 2 是 FNP_s/GNP_s/GCE 复合电极在过氧化氢存在的条件下,随着 H₂O₂ 浓度的升高,峰电流逐渐减小的循环伏安图。

[0019] 图 3 是三种不同粒径的磁性四氧化三铁纳米粒子修饰的玻碳电极电化学行为的循环伏安图,其中扫速为 100mV/s。

具体实施方式

[0020] 实施例 1:不同粒径的磁性四氧化三铁纳米粒子的合成。

[0021] 不同粒径(10,100,400 nm)纳米四氧化三铁的合成是按照文献方法合成的,三种不同粒径大小的纳米粒子用两种方法合成,大致合成步骤如下。

[0022] (1) 1.35 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在 40 mL 乙烯乙二醇形成透明的溶液,其次加入 3.6 g 醋酸钠和 1.0 g 聚乙二醇。该混合后搅拌 30 分钟,然后将此溶液密封在一个聚四氟乙烯的不锈钢高压锅(50 mL)。该高压锅是加热和 200 °C 维持 24 小时,反应完毕后冷却至室温。黑色的产物用乙醇洗涤数次,并在 60 °C 下干燥 6 小时,合成粒径为 100 nm。

[0023] (2) 将 0.97 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1.89 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和一定质量的尿素(0 ~ 2 g)溶解于 20 mL 水中分散成溶液,在不断搅拌和氮气保护的条件下,将此混合溶液在水浴锅中缓慢加热到 90 °C;再逐滴加入 16 mL 3.5 mol L⁻¹ 的浓氨水并剧烈搅拌,反应约 1 小时,出现黑色悬浊液。最后用去离子水洗涤 6 次,无水乙醇洗涤 2 次,并收集不同离心速率下的产物。将此沉淀物放入 35 °C 的鼓风干燥箱中烘干 5 小时,合成粒径为 10 nm 和 400 nm。

取粒径约为 10 nm 的 20 μL 1 mg/mL 的纳米四氧化三铁溶液至于平板玻璃上,并用已沉积纳米金的磁性玻碳电极将 FNP 磁性吸附在电极表面。可以看出通过磁性吸附后 FNP 形成团簇状。XRD 实验表明了 FNP 的晶体结构。如图 1 所示,2 θ 值在 10° ~ 80° 的范围内,峰位置所对应的 2 θ 值分别为(220),(311),(400),(422),(511)和(400),从这些衍射数据可以看出,成功合成了氧化铁磁性粒子。图 1 中的 VSM 图可以看出 FNP 的饱和磁矩为 60.8 emu g⁻¹,说明其磁性较强。

[0024] 实施例 2:本发明磁性四氧化三铁纳米粒子应用于过氧化氢的检测。

[0025] 通过结合电沉积 GNP 和磁性 FNP 的技术,构建了一种检测过氧化氢(H_2O_2)的电化学传感器。本发明电化学传感器采用三电极系统:玻碳电极(GCE, $\Phi=4.0$ mm)为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂丝为对电极。GCE 表面先沉积 GNP,后吸附磁性 FNP。

[0026] 利用 FNP 的电化学活性,并利用其能将过氧化氢转化成羟基自由基的活性,阻碍其本身在纳米金原子上电子传递过程。

[0027] 当 FNP/GNP/GCE 复合电极在没有过氧化氢存在的条件下,从图 2 的循环伏安图看出,四氧化三铁不显示任何的催化活性。当体系中加入 H_2O_2 时,氧化峰和还原峰的电流均比空白溶液时的电流有明显的降低,而且随着 H_2O_2 浓度的升高,峰电流逐渐减小。当 H_2O_2 浓度从 0.15 μM 升高到 6.1 μM 时,氧化峰电流从 8.94 μA 降低到 3.21 μA ,且呈线性关系。线性方程为: $I = 8.843 - 0.864C$ ($I/\mu\text{A}$, $C/\mu\text{M}$), $r=0.994$ 。过氧化氢的最低检测限为 50 nM,比之前报道基于 GCE 电极的 H_2O_2 的酶传感器要低 (Zhang H, Zou X, Han D. Anal Lett. 2007;40(4):661-76; Yabuki S, Fujii S. Microchim Acta. 2009 Jan;164(1-2):173-6; Lin H, Cheng HM, Miao XP, et al. Electroanal. 2009 Dec;21(23):2602-6)。

[0028] 实验结果表明,本发明磁性四氧化三铁纳米粒子构建的电化学传感器对过氧化氢响应的线性范围为 0.15 ~ 6.1 μM ,过氧化氢的最低检测限为 50 nM。本发明磁性四氧化三铁纳米粒子可以降低过氧化氢的检测的检出限,提高检测灵敏度。

[0029] 实施例 3 不同粒径的磁性四氧化三铁纳米粒子对 H_2O_2 检测的影响

纳米材料的性质往往与其本身的粒径有密切的关系,本发明探究了三种不同粒径的纳米四氧化三铁的电化学性质,选择了 10, 100, 400 nm 三种不同的粒径来考察其电化学行为。如图 3 所示,各种粒径的 FNP 在纳米金簇表面都有较明显的氧化还原峰,且峰电流大小关系为: 10 nm > 100 nm > 400 nm, 纳米颗粒越小,其氧化还原活性越高,峰电流越强,这也体现了纳米颗粒的小尺寸效应。推测纳米颗粒越小,其比表面积越大。包裹的有电活性的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 越多,且有更多的纳米金接近其氧化还原中心,故其氧化还原峰电流也越大。

[0030] 本发明磁性四氧化三铁纳米粒子具有稳定性和电活性。如将其表面包裹一层导电聚合物(壳聚糖、聚醚酰亚胺、聚乙二醇等),这样就可以将其表面功能化,可以修饰如 DNA, 核酸适配体, 抗体等, 利用纳米四氧化三铁作为电化学的信号标记物, 还可以应用于其他小分子或者蛋白质电化学检测。

[0031] 在本发明提及的所有文献都在本申请中引用作为参考, 就如同每一篇文献被单独引用作为参考那样。此外应理解, 在阅读了本申请的上述讲授内容之后, 本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改, 这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

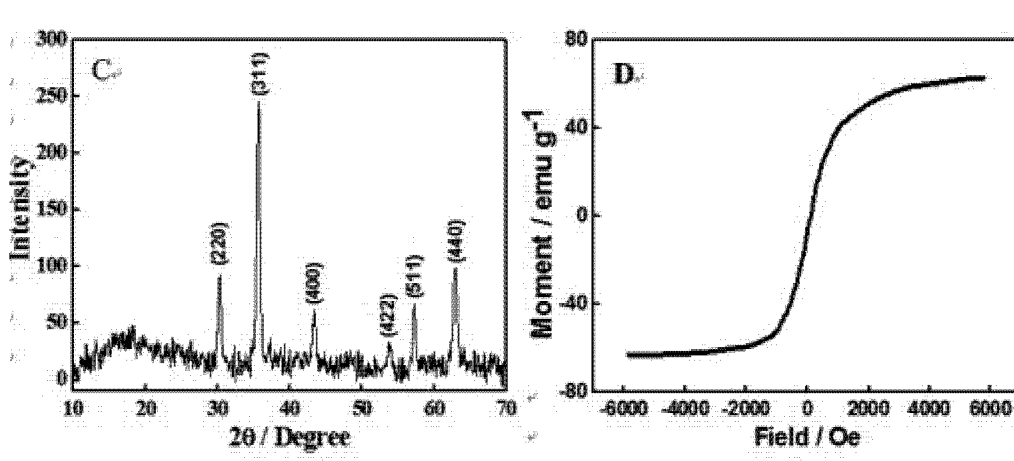


图 1

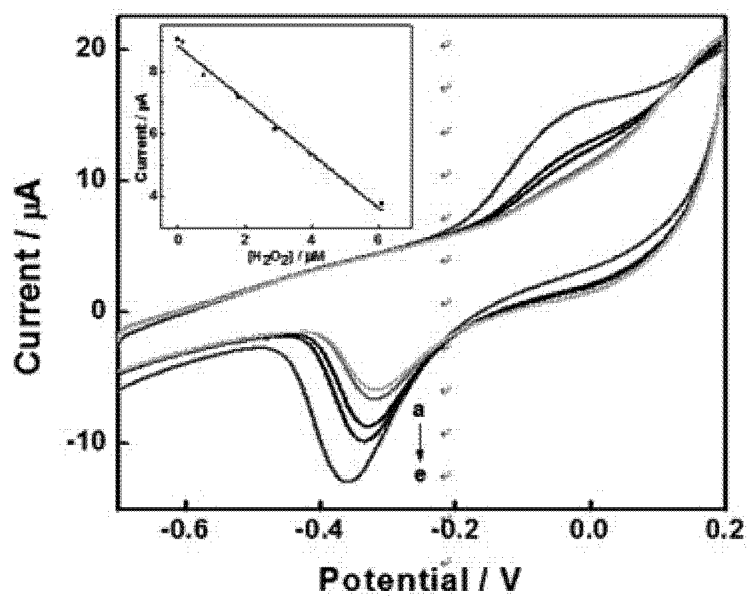


图 2

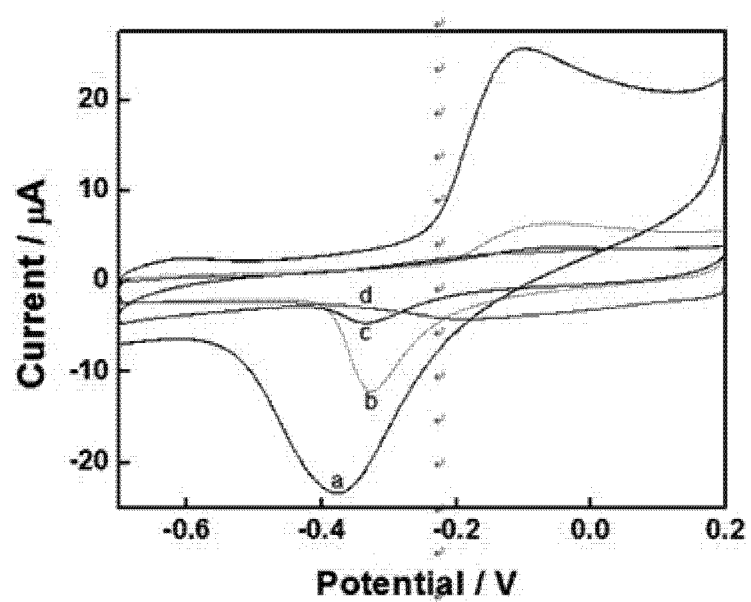


图 3