



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107790075 B

(45) 授权公告日 2020.12.11

(21) 申请号 201610804874.1

CN 101521067 A, 2009.09.02

(22) 申请日 2016.09.06

CN 102895991 A, 2013.01.30

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 104069839 A, 2014.10.01

申请公布号 CN 107790075 A

CN 103952147 A, 2014.07.30

(43) 申请公布日 2018.03.13

US 2010/0056366 A1, 2010.03.04

(73) 专利权人 南京理工大学

US 2011/0150938 A1, 2011.06.23

地址 210094 江苏省南京市孝陵卫200号

CN 104692399 A, 2015.06.10

(72) 发明人 董伟 盛伟 潘夕郝 陈琦

Weiwei Zhao et al..Novel Method To Investigate the Interaction Force between Etoposide and APTES-FunctionalizedFe3O4@nSiO2@mSiO2 Nanocarrier for Drug Loading and Release Processes.《The Journal of Physical Chemistry C》.2015,4379-4386.

左淦丞

(74) 专利代理机构 南京理工大学专利中心

32203

代理人 刘海霞 朱显国

Robert J. Soto et al..Functionalized Mesoporous Silica via an Aminosilane Surfactant Ion Exchange Reaction: Controlled Scaffold Design and Nitric Oxide Release.《ACS Applied Materials & Interfaces》.2016,2220-2231.

(51) Int.Cl.

B01J 13/06 (2006.01)

B01J 20/22 (2006.01)

B01J 20/28 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

A61K 9/51 (2006.01)

审查员 姚芳芳

(56) 对比文件

CN 101117223 A, 2008.02.06

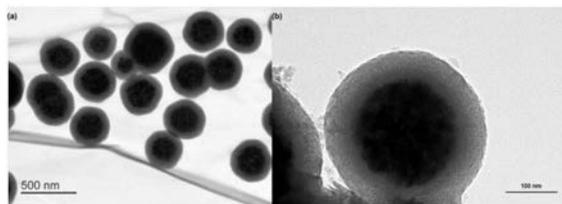
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种核-壳-壳结构的磁性介孔SiO<sub>2</sub>纳米粒子的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种核-壳-壳结构的磁性介孔SiO<sub>2</sub>纳米粒子的制备方法,所述方法以Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>为磁性载体,正硅酸乙酯为硅源,十六烷基三甲基氯化铵为表面活性剂,得到放射状介孔形态的核-壳-壳三层结构的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub>磁性介孔纳米粒子,同时以N-[3-(三甲氧基硅基)丙基]乙二胺为氨基硅烷偶联剂在其表面和孔道内负载氨基。另外,本发明还使用三乙胺和环己烷作为有机溶胀剂,得到具有更大孔径的介孔层。本发明方法制备得到的磁性介孔SiO<sub>2</sub>纳米粒子具有良好的磁性、高分散性以及独特的孔道结构,在药物释放、生物学、材料学等方面应用前景广泛。



CN 107790075 B

1. 一种核-壳-壳结构的磁性介孔 $\text{SiO}_2$ 纳米粒子的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1,将 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性纳米颗粒分散在乙醇和水的混合液中,TEOS作为硅源, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作碱源,在 $30\sim 40^\circ\text{C}$ 下反应,得到核-壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 磁性纳米颗粒;

步骤2,取80 mg  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 磁性微球超声30 min分散于包含95 mL水,49 mL乙醇,2.5 mL氨水,0.18 mL三乙胺和0.3 g CTAC的混合溶液中;随后,2.5 mL TEOS溶于6 mL的环己烷中,并在搅拌条件下逐滴加入到反应体系中,反应15 min后粒子成型,2.5 mL EDPS也逐滴加入体系中,室温反应18 h后,磁性分离收集产物,乙醇和水分别清洗三次;最后,纳米粒子重新分散于60 mL丙酮中,并在 $70^\circ\text{C}$ 下回流12 h除去CTAC,为保证CTAC完全除去,该过程重复一次,产物用乙醇彻底清洗, $40^\circ\text{C}$ 真空干燥,得到大孔径磁性介孔 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{mSiO}_2\text{-EDPS}$ 纳米粒子。

## 一种核-壳-壳结构的磁性介孔SiO<sub>2</sub>纳米粒子的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于介孔材料制备领域,具体涉及一种核-壳-壳结构的磁性介孔SiO<sub>2</sub>纳米粒子的制备方法。

### 背景技术

[0002] 介孔SiO<sub>2</sub>纳米粒子是一种表面具有放射状垂直孔道的纳米材料。由于介孔SiO<sub>2</sub>微球具有更大的比表面积,独特的孔道结构,使其在复合材料、生物学、医学等领域应用广泛,尤其是吸附应用和药物释放方面。磁性介孔SiO<sub>2</sub>纳米粒子是将磁性微粒嵌入到介孔SiO<sub>2</sub>内部,形成核-壳二层结构,使其在保持独特的孔道结构下,同时具有磁性。核-壳-壳三层结构具有更大的粒径、更完整的球形结构,其表面和孔道内可以负载更多的分子。

[0003] 现有方法制备得到的磁性介孔SiO<sub>2</sub>纳米粒子,看不到完整、均一的孔道结构,无论是在形貌结构还是应用方面,都存在很多不足(文献1:王苗苗,等.介孔SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>中空磁性微球的漆酶固定化[J].高等学校化学学报,2013(2):299~305.,文献2:Weiwei Zhao.et.al Novel Method To Investigate the Interaction Force between Etoposide and APTES-Functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@nSiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub>Nanocarrier for Drug Loading and Release Processes.Phys.Chem.C 2015,119,4379~4386)。因此,需要发展分散性好、结构分层完整、孔道结构清晰且均一的磁性介孔纳米粒子的制备方法,使其进一步满足实际应用需求。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种核-壳-壳结构的磁性介孔SiO<sub>2</sub>纳米粒子的制备方法,该方法简单,制备得到的磁性介孔SiO<sub>2</sub>纳米粒子粒径分布均一,孔道结构清晰可见,吸附容量和药物装载量显著提高。

[0005] 为实现上述目的,本发明的技术解决方案是:

[0006] 一种核-壳-壳结构的磁性介孔SiO<sub>2</sub>纳米粒子的制备方法,包括以下步骤:

[0007] 步骤1,将Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>磁性纳米颗粒分散在乙醇和水的混合液中,正硅酸乙酯(TEOS)作为硅源,氨水(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O)作碱源,在30~40℃下反应,得到核-壳结构的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>磁性纳米颗粒;

[0008] 步骤2,按Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、氨水、CTAC和EDPS的摩尔比为 1.4~2.1:125~130:1:0.2~0.3:0.15~0.2,TEOS的乙醇溶液与水、乙醇的体积比为1:11:5,将步骤1中的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>分散于乙醇、水和十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)的混合溶液中,加入NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O作为碱源和催化剂,搅拌条件下,将浓度为1.2~1.4M的TEOS的乙醇溶液逐滴加入到反应体系中,粒子成型后,加入氨基硅烷试剂N-[3-(三甲氧基硅基)丙基]乙二胺(EDPS),搅拌过夜后,磁性分离产物,将产物在丙酮中回流除去表面活性剂CTAC,得到三层结构的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub>-EDPS磁性纳米粒子,即核-壳-壳结构的磁性介孔SiO<sub>2</sub>纳米粒子。

[0009] 步骤1中,所述的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、氨水和TEOS的摩尔比为0.35~0.45:57~86:9.6~19.2,乙

醇和水的体积比为4:1。

[0010] 步骤2中,所述的丙酮回流时间为10~14h,丙酮回流重复1~2次。

[0011] 进一步地优选方案,步骤2中在加入EDPS之前先加入体积为氨水的10%的三乙胺(TEA),同时TEOS改为溶于等摩尔量的环己烷中,可以得到更大孔径的介孔层。

[0012] 与现有技术相比,本发明具有以下显著效果:本发明制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$ -EDPS磁性介孔 $\text{SiO}_2$ 纳米粒子粒径分布均一,分散性好,三层的核壳结构明显,孔道结构清晰可见,胶体稳定好,在溶液中不易聚集且表面负载大量氨基基团;作为微粒核心的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性纳米粒子具有很好的磁响应性质,在外加磁场的作用下可以实现磁性介孔纳米粒子的快速分离和控制迁移,同时独特的孔道结构和大的比表面积、孔体积,其吸附容量和药物装载量显著提高,对DNA的吸附容量可达218.43mg/g。

### 附图说明

[0013] 图1为实施例1制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  (a) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$ -EDPS (b) 磁性介孔纳米粒子透射电镜图。

[0014] 图2为实施例1制备的磁性介孔纳米粒子的 $\text{N}_2$ 吸脱附曲线图和孔径分布图。

[0015] 图3为实施例1制备的磁性介孔纳米粒子的磁滞回线图。

[0016] 图4为实施例2制备的大孔径磁性介孔纳米粒子透射电镜图。

[0017] 图5为对比例1-3制备的磁性介孔纳米粒子的透射电镜图。

[0018] 图6为实施例3制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$ -EDPS分离DNA紫外谱图。

### 具体实施方式

[0019] 下面结合实施例和附图对本发明作进一步详述。

[0020] 实施例1:磁性介孔纳米粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$ -EDPS的制备

[0021] 将 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性纳米颗粒取100mg超声40min分散于160mL乙醇和40mL水的混合液中,有力机械搅拌下加入2mL  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,再于10min内逐滴加入2.5mL TEOS,35℃下继续搅拌6h,乙醇和去离子水清洗三次,磁性分离,40℃真空干燥10h,得到 $\text{SiO}_2$ 包覆的尺寸均一、核-壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 磁性微球。

[0022] 取80mg  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 磁性微球超声30min分散于包含95mL水,43mL乙醇,2.5mL 氨水和0.3g CTAC的混合溶液中。随后,2.5mL TEOS混合在6mL乙醇中,并在搅拌条件下逐滴加入到反应体系中。反应15min后粒子成型,2.5mL EDPS逐滴加入体系中,室温反应18h后,磁性分离收集产物,乙醇和水分别清洗三次。最后,将产物重新分散于60mL丙酮中,并在70℃下回流12h除去CTAC,为保证CTAC完全除去,该过程重复一次,产物用乙醇彻底清洗,40℃真空干燥,得到结构完整、粒径均一、放射状孔道的磁性介孔纳米粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$ -EDPS。

[0023]  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 磁性微球的透射电镜图如图1 (a) 所示,可以看出 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 微球粒径在325nm左右,结构规整,粒径均一,分散性高,特别是 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 微球核-壳结构完整,壳厚度在60nm左右。而制备的磁性介孔纳米粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$ -EDPS呈明显的核-壳-壳三层结构,如图1 (b) 所示,中间一层为实心 $\text{SiO}_2$ 层,最外层是具有放射状孔道结构的 $\text{SiO}_2$ ,整个纳米粒子粒径大约为415nm。

[0024] 磁性介孔纳米粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$ -EDPS的 $\text{N}_2$ 吸脱附曲线如图2所示,由图2 可以

看出磁性介孔纳米粒子的 $N_2$ 吸脱附曲线属于IV型,与介孔结构的特征曲线相吻合。同时得到介孔纳米粒子的BET比表面积为 $217.8\text{m}^2/\text{g}$ ,孔体积为 $0.161\text{m}^3/\text{g}$ ,由孔径分布图可以看到孔径集中在 $3.3\text{nm}$ 。

[0025] 磁性介孔纳米粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2\text{-EDPS}$ 的磁响应强度如图3所示,由图3可以看出磁性介孔 $\text{SiO}_2$ 纳米粒子的饱和磁矩为 $8.73\text{emu}/\text{g}$ ,相比于裸露的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 要小很多,但分离过程中也能充分利用外加磁场的作用,在 $30\text{s}$ 内达到分离和富集。

[0026] 实施例2:大孔径磁性介孔 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2\text{-EDPS}$ 纳米粒子的制备

[0027]  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 磁性微球的制备方法同实施例1。

[0028] 取 $80\text{mg}$   $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 磁性微球超声 $30\text{min}$ 分散于包含 $95\text{mL}$ 水, $49\text{mL}$ 乙醇, $2.5\text{mL}$ 氨水, $0.18\text{mL}$ 三乙胺(TEA)和 $0.3\text{g}$  CTAC的混合溶液中。随后, $2.5\text{mL}$  TEOS溶于 $6\text{mL}$ 的环己烷中,并在搅拌条件下逐滴加入到反应体系中。反应 $15\text{min}$ 后粒子成型, $2.5\text{mL}$  EDPS也逐滴加入体系中,室温反应 $18\text{h}$ 后,磁性分离收集产物,乙醇和水分别清洗三次。最后,纳米粒子重新分散于 $60\text{mL}$ 丙酮中,并在 $70^\circ\text{C}$ 下回流 $12\text{h}$ 除去CTAC,为保证CTAC完全除去,该过程重复一次,产物用乙醇彻底清洗, $40^\circ\text{C}$ 真空干燥,得到大孔径磁性介孔 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2\text{-EDPS}$ 纳米粒子,产物做透射电镜如图4。

[0029] 图4为大孔径磁性介孔 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2\text{-EDPS}$ 纳米粒子的透射电镜图,可以看到,将TEOS溶于有机溶剂环己烷中再加入到反应体系中,当TEOS水解的低聚物和CTAC形成胶束时,由于环己烷的溶胀作用,将孔道撑的更大,解决了由于CTAC链长所限制的小孔径尺寸,使孔径进一步增大到 $9\sim 10\text{nm}$ 。

[0030] 对比例1:NaOH为碱源的磁性介孔纳米粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2\text{-EDPS}$ 的制备

[0031]  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 磁性微球的制备方法同实施例1。

[0032] 取 $80\text{mg}$   $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 磁性微球超声 $30\text{min}$ 分散于包含 $95\text{mL}$ 水, $43\text{mL}$ 乙醇, $0.013\text{g}$  NaOH和 $0.3\text{g}$  CTAC的混合溶液中。随后, $2.5\text{mL}$  TEOS混合在 $6\text{mL}$ 乙醇中,并在搅拌条件下逐滴加入到反应体系中。反应 $15\text{min}$ 后粒子成型, $2.5\text{mL}$  EDPS也逐滴加入体系中,室温反应 $18\text{h}$ 后,磁性分离收集产物,乙醇和水分别清洗三次。最后,纳米粒子重新分散于 $60\text{mL}$ 丙酮中,并在 $70^\circ\text{C}$ 下回流 $12\text{h}$ 除去CTAC,为保证CTAC完全除去,该过程重复一次,产物用乙醇彻底清洗, $40^\circ\text{C}$ 真空干燥,得到以NaOH为碱源的磁性介孔纳米粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2\text{-EDPS}$ 。

[0033] 以NaOH为碱源的磁性介孔纳米粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2\text{-EDPS}$ 的透射电镜图如图5a所示,可以看出,选用NaOH代替氨水作碱源时,制备的磁性介孔纳米粒子看不到明显的孔道结构,而本发明中氨水除了作碱源,也起催化剂作用。

[0034] 对比例2:TEOS单独加入制备的磁性介孔纳米粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2\text{-EDPS}$

[0035]  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 磁性微球的制备方法同实施例1。

[0036] 取 $80\text{mg}$ 上述 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 磁性微球超声 $30\text{min}$ 分散于包含 $95\text{mL}$ 水, $49\text{mL}$ 乙醇, $2.5\text{mL}$ 氨水和 $0.3\text{g}$  CTAC的混合溶液中。随后, $2.5\text{mL}$  TEOS在搅拌条件下逐滴加入到反应体系中。反应 $15\text{min}$ 后粒子成型, $2.5\text{mL}$  EDPS也逐滴加入体系中,室温反应 $18\text{h}$ 后,磁性分离收集产物,乙醇和水分别清洗三次。最后,纳米粒子重新分散于 $60\text{mL}$ 丙酮中,并在 $70^\circ\text{C}$ 下回流 $12\text{h}$ 除去CTAC,为保证CTAC完全除去,该过程重复一次,产物用乙醇彻底清洗, $40^\circ\text{C}$ 真空干燥,TEOS单独加入制备的磁性介孔纳米粒子  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2\text{-EDPS}$ 。

[0037] TEOS单独加入制备的磁性介孔纳米粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2\text{-EDPS}$ 的透射电镜图如

图5b所示,可以看到,TEOS单独加入的情况下,由于水解速度较快,更倾向于均相成核,而不是包覆在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ 粒子表面。本发明将TEOS溶于乙醇中加入,有效的控制了TEOS的水解速度,对得到结构完整,粒径均匀的三层介孔磁性微球起到了很大作用。

[0038] 对比例3:磁性介孔纳米粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@mSiO_2$ -EDPS的制备

[0039]  $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ 磁性微球的制备方法同实施例1。

[0040] 取80mg $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性微球超声30min分散于包含95mL水,43mL乙醇,2.5mL氨水和0.3g CTAC的混合溶液中。随后,2.5mL TEOS混合在6mL乙醇中,并在搅拌条件下逐滴加入到反应体系中。反应15min后粒子成型,额外的2.5mL EDPS也逐滴加入体系中,室温反应18h后,磁性分离收集产物,乙醇和水分别清洗三次。最后,纳米粒子重新分散于60mL丙酮中,并在70℃下回流12h除去CTAC,为保证CTAC完全除去,该过程重复一次,产物用乙醇彻底清洗,40℃真空干燥,产物做透射电镜图如5c。

[0041] 由图5c可以看到,在裸露的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性微球上直接包覆介孔 $SiO_2$ 时,并没有得到完整的核壳介孔结构,介孔结构并不均匀,所以本发明选用在包覆的实心 $SiO_2$ 层上做出一层介孔结构。

[0042] 实施例3:磁性介孔纳米粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@mSiO_2$ -EDPS的制备

[0043] 将 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性纳米颗粒取80mg超声40min分散于160mL乙醇和40mL水的混合液中,有力机械搅拌下加入3mL  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,再于10min内逐滴加入4mL TEOS,35℃下继续搅拌6h,乙醇和去离子水清洗三次,磁性分离,40℃真空干燥10h,得到 $SiO_2$ 包覆的尺寸均一、核-壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ 磁性微球。

[0044] 取80mg  $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ 磁性微球超声30min分散于包含95mL水,43mL乙醇,4mL 氨水和0.3g CTAC的混合溶液中。随后,2mL TEOS混合在7.5mL乙醇中,并在搅拌条件下逐滴加入到反应体系中。反应15min后粒子成型,2.5mL EDPS逐滴加入体系中,室温反应18h后,磁性分离收集产物,乙醇和水分别清洗三次。最后,将产物重新分散于60mL丙酮中,并在70℃下回流12h除去CTAC,为保证CTAC完全除去,该过程重复一次,产物用乙醇彻底清洗,40℃真空干燥,得到结构完整、粒径均一、放射状孔道的磁性介孔纳米粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@mSiO_2$ -EDPS。

[0045] 实施例4:磁性介孔纳米粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@mSiO_2$ -EDPS的制备

[0046]  $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ 磁性微球的制备方法同实施例1。

[0047] 取80mg  $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ 磁性微球超声30min分散于包含95mL水,43mL乙醇,2.5mL 氨水和0.4g CTAC的混合溶液中。随后,2.5mL TEOS混合在6mL乙醇中,并在搅拌条件下逐滴加入到反应体系中。反应15min后粒子成型,3.5mL EDPS逐滴加入体系中,室温反应18h后,磁性分离收集产物,乙醇和水分别清洗三次。最后,将产物重新分散于60mL丙酮中,并在70℃下回流12h除去CTAC,为保证CTAC完全除去,该过程重复一次,产物用乙醇彻底清洗,40℃真空干燥,得到结构完整、粒径均一、放射状孔道的磁性介孔纳米粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@mSiO_2$ -EDPS。

[0048] 实施例5:磁性介孔纳米粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@mSiO_2$ -EDPS的制备

[0049]  $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ 磁性微球的制备方法同实施例1。

[0050] 取60mg  $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ 磁性微球超声30min分散于包含95mL水,43mL乙醇,2mL 氨水和0.3g CTAC的混合溶液中。随后,4mL TEOS混合在6mL乙醇中,并在搅拌条件下逐滴加入到反应体系中。反应15min后粒子成型,2mL EDPS逐滴加入体系中,室温反应18h后,磁性分离收集产物,乙醇和水分别清洗三次。最后,将产物重新分散于60mL丙酮中,并在70℃下回流

12h除去CTAC,为保证CTAC完全除去,该过程重复一次,产物用乙醇彻底清洗,40℃真空干燥,得到结构完整、粒径均一、放射状孔道的磁性介孔纳米粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2\text{-EDPS}$ 。

[0051] 实施例6:磁性介孔纳米粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2\text{-EDPS}$ 用于DNA提取实验

[0052] 配置1mg/mL标准DNA溶液(初始260nm处吸光度为0.880),取250 $\mu\text{L}$ 加到1.5 mL离心管中,为了得到所制备的磁性介孔纳米粒子对DNA的最大吸附容量,不同量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2\text{-EDPS}$ 悬浮液(100 $\mu\text{L}$ ,150 $\mu\text{L}$ ,200 $\mu\text{L}$ ,250 $\mu\text{L}$ ,300 $\mu\text{L}$ )加入,然后用pH 4.0的缓冲液(10mM Tris-HCl,1mM EDTA)至1mL反应体系,吸附过程持续 20min后,磁性分离微球,上清液稀释后测260nm处的紫外吸光度,紫外谱图如图6 所示。

[0053] 由图6可以看出,随着 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2\text{-EDPS}$ 微球量的增多,DNA吸附的总量也逐渐增加,说明制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2\text{-EDPS}$ 微球对DNA具有很强的吸附能力,当所用颗粒悬浮液为300 $\mu\text{L}$ 时,吸附效率达90%,同时计算得到DNA最大吸附容量为 218.43mg/g。

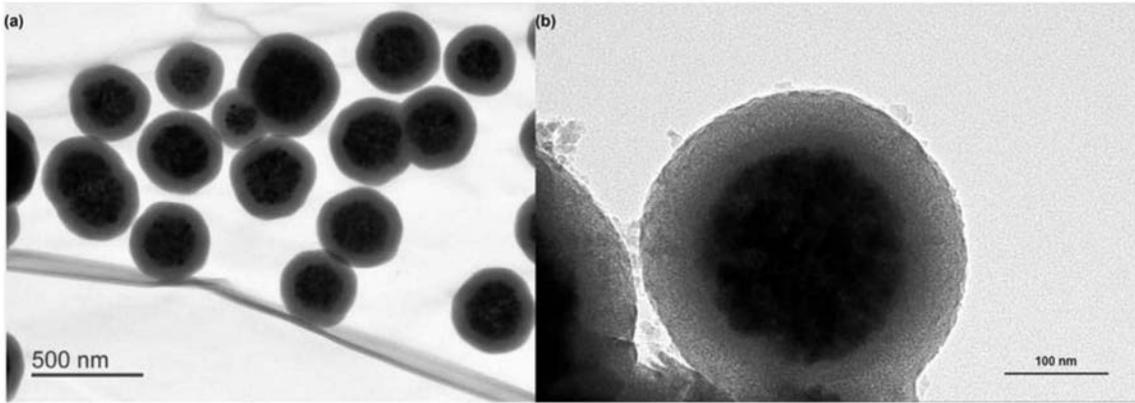


图1

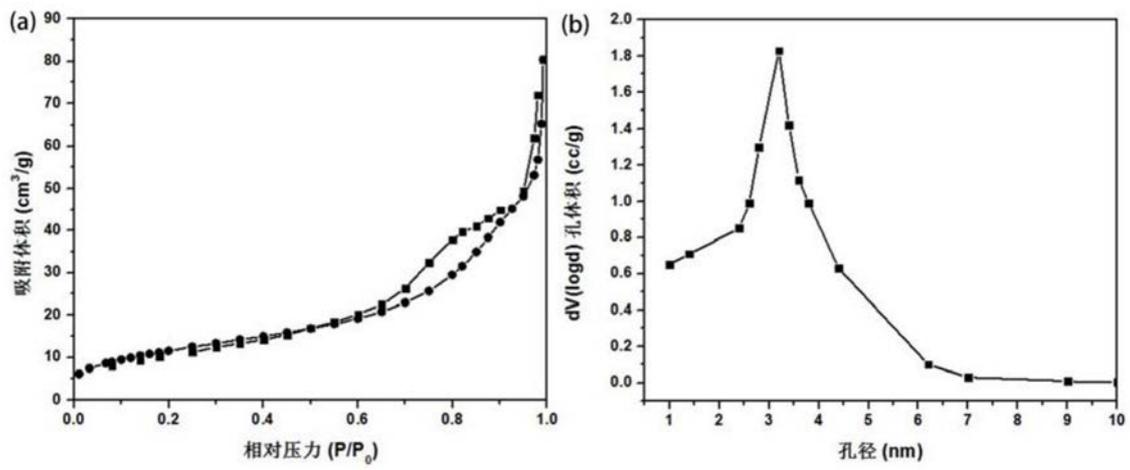


图2

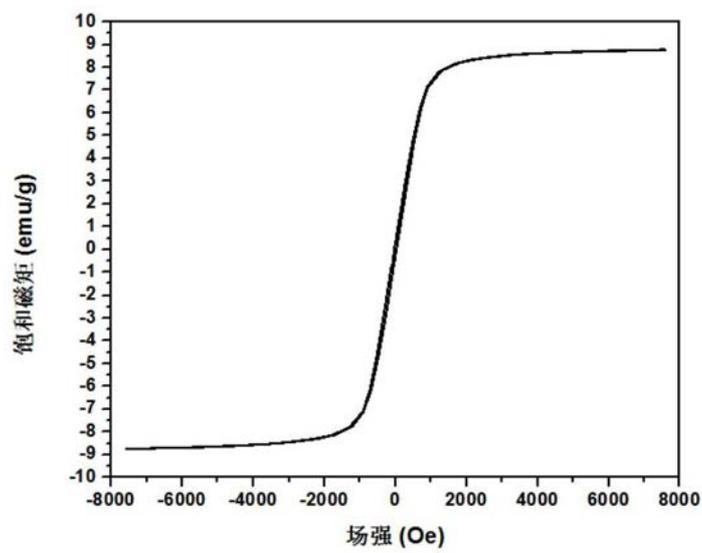


图3

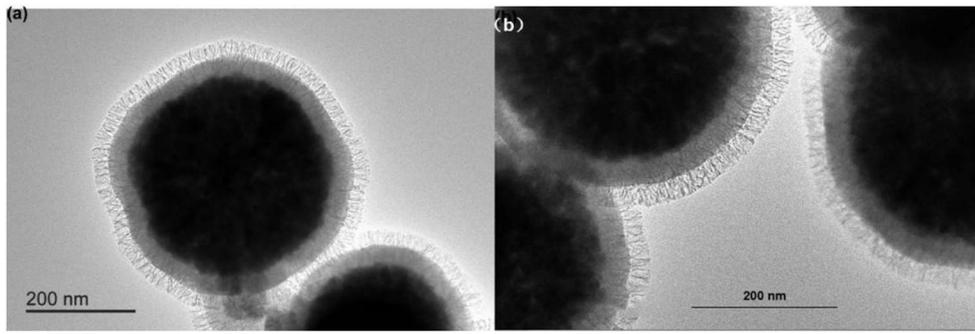


图4

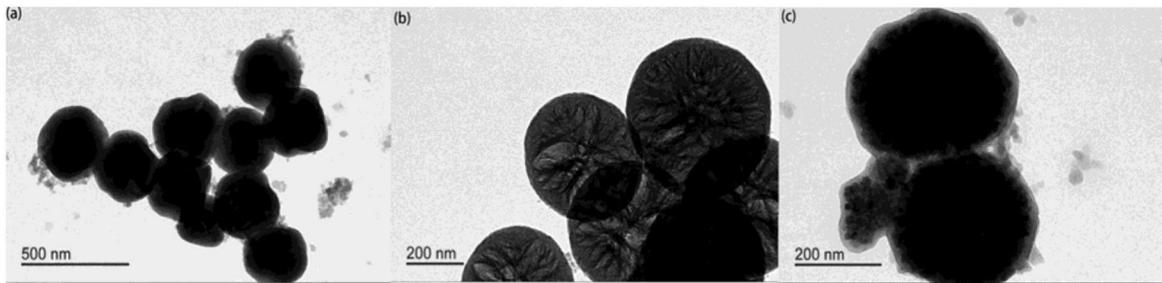


图5

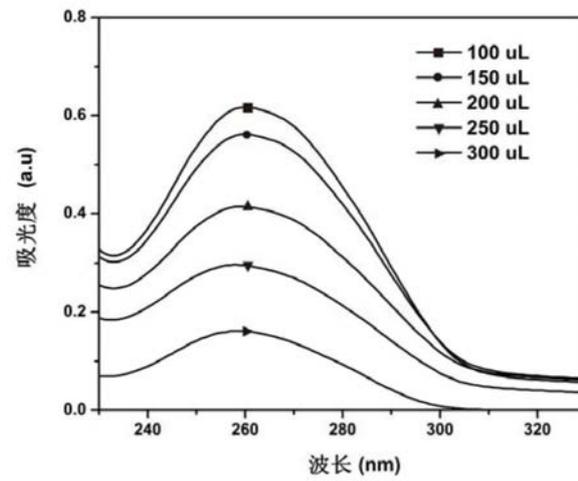


图6