

MPEG 修饰的纳米氧化铁粒子的合成及清洗工艺

Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles Coated with MPEG and Washing Method

盛 典, 张宝林, 涂志江, 谢松伯, 王 茗

(桂林理工大学 材料科学与工程学院 广西有色金属及特色

材料加工省部共建国家重点实验室培育基地, 广西 桂林 541004)

SHENG Dian, ZHANG Bao-lin, TU Zhi-jiang, XIE Song-bo, WANG Ming

(Ministry-province Jointly-constructed Cultivation Base for State Key

Laboratory of Processing for Nonferrous Metal and Featured Materials,

Guangxi Zhuang Autonomous Region, College of Materials Science and

Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China)

摘要: 以 MPEG 为溶剂、还原剂及修饰剂, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 为铁源, 通过高温热分解法制备了超顺磁性氧化铁纳米粒子 (SPIONs)。采用饱和食盐水清洗方法对合成的粒子进行收集, 经透析除去其表面残留的 NaCl。采用 XRD, TEM, HRTEM, SQUID, ICP-MS, TGA, FT-IR, 纳米粒度与 Zeta 电位分析仪对样品进行表征。结果表明: 经透析处理后氧化铁的质量分数为 NaCl 的 6.9×10^4 倍, 制备的 SPIONs 具有高的结晶度及单分散性, 在 300K 下, 具有超顺磁性, 饱和磁化强度为 $53.7 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$; 具有惰性端基的 MPEG 修饰于 SPIONs 表面, 为其提供了良好的水分散性。采用盐桥法萃取清洗工艺可清除过量的 MPEG, 有利于 SPIONs 更好的应用在生物医学领域。

关键词: 氧化铁纳米粒子; 超顺磁性; 饱和食盐水; 透析; 盐桥法

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2015.02.008

中图分类号: O614.81⁺¹ **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2015)02-0047-06

Abstract: The superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) were synthesized by thermal decomposition of iron(III) acetylacetonate ($\text{Fe}(\text{acac})_3$) in methoxy polyethylene glycol (MPEG), which was used as solvent, reducing and modifying agent. The SPIONs were collected through washing with saturated salt water. Dialysis was used to remove the residual NaCl on the surface of SPIONs. The samples were characterized using XRD, TEM, HRTEM, SQUID, ICP-MS, TGA, FT-IR, and particles & Zeta potential analyzer. The results show that the residual NaCl on the surface of the samples is removed successfully after dialysis treatment. The prepared SPIONs, having high crystallinity, show superparamagnetic behavior at 300K with saturation magnetization of $53.7 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. The surfaces of SPIONs are modified with MPEG which provides good water dispersibility. Excessive organic solvent is removed by salt bridge extracting method. The prepared SPIONs may have potential applications in the biomedical field.

Key words: iron oxide nanoparticle; superparamagnetic; saturated salt water; dialysis; salt bridge method

近年来, 磁性纳米颗粒在催化剂^[1]、药物载体^[2,3]、数据存储^[4]、磁共振成像^[5]等学科领域都发挥着重要的作用, 对人类社会产生了深远的影响。纳米 Fe_3O_4 作为尖晶石型铁氧体中一个重要的成员^[6], 因其低毒、易合成及用途广泛而成为研究焦点。

高温热分解法是在含有稳定剂的高沸点有机溶剂

中热分解铁有机化合物制备磁性纳米颗粒的一种有效方法^[7]。其中, 铁有机化合物主要有 $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 等。Taeghwan 等^[8] 在高温下通过分解 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 制得了高结晶度的单分散球形 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子。Gonzalez 等^[9] 在 500℃ 下分解用乙醇稀释的 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Fe}(\text{II})$ 盐来合成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子。Xu 等^[10]

在高沸点溶剂中高温热分解 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 合成出了 7~10nm 的 Fe_3O_4 纳米粒子。高温热分解法可以通过改变起始反应物的摩尔比、反应温度和时间来控制纳米颗粒的尺寸及形貌,使制备的磁性纳米粒子具有粒径分布窄,尺寸和形貌可控等优点^[11]。Jana 等^[12]用氯仿和丙酮、Sun 等^[13]用乙醇清洗合成的氧化铁纳米粒子,这些清洗剂的生物毒性影响氧化铁纳米粒子在生物学上的应用。

聚乙二醇(PEG)是一种通过空间位阻稳定机制,吸附于颗粒表面,形成微胞,使颗粒间产生排斥作用,从而达到分散的目的的非离子型表面活性剂^[14],因其具有生物相容性好、无毒、免疫原性低等特点,可通过肾排出体外,在体内不会有积累,常用来修饰蛋白质、多肽、酶等生化药物和生物医用材料^[15,16]。本研究选用 PEG^[17] 衍生物——具有端甲基的 MPEG 作为氧化铁纳米粒子的修饰剂,创新性地采用饱和食盐水取代了丙酮、己烷清洗过量的修饰剂,避免了因清洗而造成的有机试剂残留,以更有利于今后在生物学上的应用。

1 实验

1.1 试剂

乙酰丙酮铁($\text{Fe}(\text{acac})_3$),98%,梯希爱化成工业发展有限公司;聚乙二醇单甲醚(MPEG-1000),分析纯,阿拉丁试剂;氯化钠(NaCl),分析纯,西陇化工有限公司;透析袋(截留分子量 8000~14000, Biosharp, USA)。

1.2 磁性纳米粒子的合成

称取 20g MPEG-1000 转入 50mL 三口烧瓶中,在磁力搅拌下加热到 120℃,并保温 1h 除水。降温至 80℃,再加入 0.74g $\text{Fe}(\text{acac})_3$,在 80℃ 下,搅拌 10min,使之充分混合。

分别采用分段加热和直接加热方式合成 SPI-ONs。实验 A:加热到 200℃ 反应 30min,再升温至 280℃ 反应 30min;实验 B:加热到 200℃ 反应 60min。整个实验是在 Ar 气保护下进行的,气流量为 200mL/min,并接上冷凝回流装置,实验加热装置是程序控温炉,升温速率为 10℃/min。反应结束后,停止加热,将装置整个移出加热炉,置于空气中降温,待烧瓶中溶液温度降到 60℃ 左右,将产物 A, B 倒入烧杯中密封放置(分别记作样品 A 及样品 B)。

1.3 盐桥法萃取清洗

配置饱和 NaCl 溶液(常温下溶解度 36.5g/100g),分别将样品 A, B 和饱和 NaCl 溶液以 1:5 的

体积比混合,超声分散,用磁性分离方法将粒子收集在烧杯底部,弃去上层溶液。用饱和食盐水如上所述反复清洗样品 3~4 次,直至上层溶液澄清。将清洗好的样品粒子分散于去离子水中,并进行透析处理(透析 2~3 天,每隔 12h 换一次水)用以除去吸附在粒子表面的 NaCl 。

1.4 表征仪器

采用 X'Pert Pro X 射线粉末衍射仪表征样品的物相;Agilent 7500cx 电感耦合等离子体质谱仪测定浓度;JEOL-2010 透射电子显微镜观察样品的形貌、粒径以及分散状态;Nicolet Nexus 470 傅里叶变换红外光谱仪测定样品的红外谱图;ZEN3690 纳米粒度与 Zeta 电位分析仪测定样品的 Zeta 电位和流体力学粒径;MPMSXL-7 超导量子干涉仪测定样品的磁性能;Q500 热重分析仪测定样品的有机物含量。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

样品 A 用饱和食盐水清洗后的样品分成两份,一份进行透析处理,另一份不做处理,将两份样品在常温 25℃ 下鼓风干燥烘干,对得到的粉末进行 X 射线衍射分析。通过图 1 中 a, b 两条谱线对比可知,透析处理后的 NaCl 衍射峰消失,说明透析后样品基本没有 NaCl 残留。

图 1 中 b 曲线在 (220), (311), (400), (422), (511) 和 (440) 处出现衍射峰,与标准的 Fe_3O_4 图谱(JCPDS No. 01-085-1436)相一致,说明所制备的样品中含有 Fe_3O_4 晶相。根据 Debye-Scherrer 公式 $D = K\lambda/(\beta\cos\theta)$ 计算,式中: D 为晶粒尺寸; K 为晶粒的形状因子,取 0.90; λ 为入射线波长,取 0.15405nm; β, θ 分别表示 (311) 晶面衍射峰的半高宽和衍射角, $\beta = 0.588$, 得 SPI-ONs 的平均晶粒为 14.0nm。

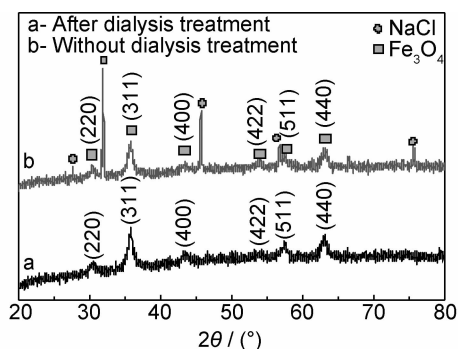


图 1 MPEG 中分段加热合成 SPI-ONs 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of SPI-ONs synthesized in MPEG

2.2 ICP-MS 测试

为确定样品 A 经清洗透析处理后样品中残留的 NaCl 的清除程度,用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定透析后的样品中 Fe,Na 等元素的含量。结果表明,Na 元素的含量为 $2.03 \times 10^{-2} \mu\text{g/mL}$;Fe 元素的含量为 $2.57 \times 10^3 \mu\text{g/mL}$ 。从结果可以看出,Na 元素和 Fe 元素含量相差 5 个数量级,氧化铁的质量分数为 NaCl 的 6.9×10^4 倍,可以确定,经透析后样品中的

NaCl 已基本清除。

2.3 TEM 分析

图 2 为样品 A,B 经盐桥萃取清洗透析工艺后的 SPIONs TEM 图。从图 2 可看出,在 MPEG 中制备的 SPIONs 分散性较好,无团聚现象。对图 2(a),(b) 中 100 个粒子的粒径进行测量,统计得出 SPIONs 平均粒径分别为 $(4.4 \pm 0.9) \text{ nm}$, $(12.2 \pm 3.1) \text{ nm}$ 。图 2 (b) 与 XRD 分析中计算的平均粒径基本符合,表明合

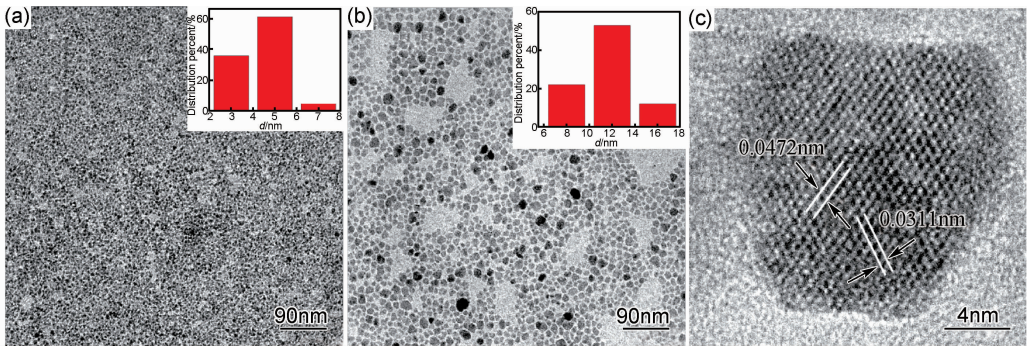


图 2 MPEG 中一阶段加热(a)和分段加热(b)合成的 SPIONs 的 TEM 照片和粒径分布图以及单个 SPIONs 晶粒 HRTEM 图(c)
Fig. 2 TEM images and size distribution of SPIONs synthesized in MPEG by one-step heating (a), two-step heating (b) and HRTEM image of a single crystal of SPIONs(c)

成的 SPIONs 是单个晶体。

从分段加热方式反应得到粒子的高分辨图(图 2 (c))中可看出,晶格点阵整齐有序地网格结构,进一步表明制备的纳米粒子为单晶且具有很高的结晶度,点阵距离 0.0472,0.0311nm 分别对应的是 (111) 和 (220) 晶面^[18],并且此结果也与标准的 Fe_3O_4 XRD 卡片(JCPDS 01-085-1436) 中的 0.0484nm (111), 0.0296nm(220)基本相符。

由图 2(a),(b) 对比可以看出,分段加热方式在 200℃ 时,生成的纳米粒子粒径较小,形成晶核,第二阶段 280℃ 随着反应温度的升高,晶粒均匀生长^[19],生成粒径较为均匀且晶形良好的 SPIONs。

2.4 FT-IR 表征

图 3 中谱线 a 和 b 分别是样品 A 经盐桥萃取清洗透析工艺后的 SPIONs 和纯 MPEG 的红外谱图,对比谱线 a,b,在谱线 a 中 1384cm^{-1} 和 599cm^{-1} 处出现了新的吸收峰, 1384cm^{-1} 为 $-\text{COO}-$ 基团的不对称伸缩峰,该基团是在高温合成 SPIONs 过程中有机溶剂 MPEG 部分 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 被氧化形成的^[20,21], 599cm^{-1} 为 $\text{Fe}-\text{O}$ 的特征吸收峰^[20]。谱线 a 和 b 中 3417cm^{-1} 处是 $-\text{OH}$ 基团的吸收峰, 2875cm^{-1} 处是 $\text{C}-\text{H}$ 基团的吸收峰, 1100cm^{-1} 处是 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 基团的吸收峰, 1628cm^{-1} 处是 $\text{C}=\text{O}$ 基团的吸收峰^[21]。根据以上红外分析,说明 SPIONs 表面修饰上 MPEG。

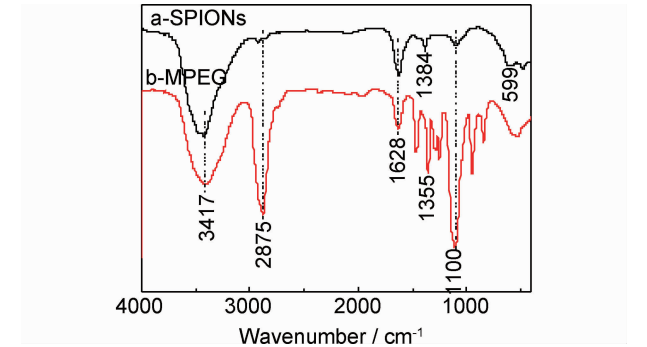


图 3 MPEG 中合成的 SPIONs 和 MPEG 的红外光谱图
Fig. 3 FT-IR spectra of SPIONs synthesized in MPEG and MPEG

2.5 热重分析

图 4(a)和图 4(b)分别为样品 A 经盐桥萃取清洗透析工艺后的 SPIONs 和纯 MPEG 的热重曲线。从图 4(b)可以看出,在氮气气氛保护下,纯 MPEG 在 200℃ 开始裂解,到 440℃ 基本完全分解。图 4(a)中,除去第一阶段水分蒸发失重,SPIONs 从 220℃ 到 420℃ 失重阶段与纯 MPEG 分解阶段基本相符,这说明是产物中包裹在 SPIONs 表面的 MPEG 被分解,第三阶段,420℃ 到 700℃ 温度段的分解失重一方面来源于 SPIONs 表面已经键合上 MPEG 基团,只有在较高的温度下才能打破有机物与 SPIONs 之间形成的较强键合力,使其分解;另一方面可能是由于在高温下有机物分解产生的 CO 使得存在于 SPIONs 表面少量 γ -

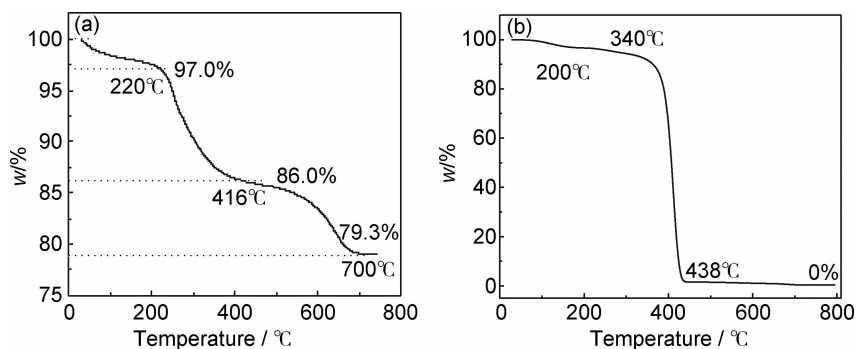


图4 MPEG中合成的SPIONs(a)和纯MPEG(b)热重曲线

Fig. 4 TGA curves of SPIONs synthesized in MPEG (a) and pure MPEG (b)

Fe_2O_3 还原成 $\text{Fe}_3\text{O}_4^{[22]}$ 而造成的小部分失重。

由此分析可以得出,在 SPIONs 表面的有机物,分为两种:一种是物理吸附于粒子表面;一种是与氧化铁粒子表面键合,这种有机基团与 SPIONs 结合较为稳定,也是影响粒子化学性能的主要因素。

2.6 磁性能分析

图5为样品A经盐桥萃取清洗透析工艺后的 SPIONs 在 300K 下的磁滞回线。从图5中可以看出 MPEG 修饰的 SPIONs 具有超顺磁性,饱和磁化强度为 $42.6 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。SPIONs 热重分析的失重率为 20.7%。由此可以计算出去除有机物后氧化铁的饱和磁化强度为 $53.7 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。制备的 SPIONs 具有较小的矫顽力(小于 $20 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$),这正是磁性纳米粒子粒径小到一定程度,出现超顺磁性的体现。结果表明所制备的 SPIONs 具有超顺磁性和较高的饱和磁化强度。

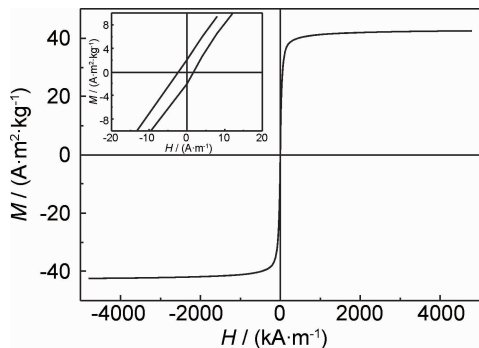


图5 MPEG中合成的SPIONs磁滞回线

Fig. 5 M-H curve of SPIONs synthesized in MPEG

2.7 Zeta 电位和流体力学粒径

样品A经盐桥萃取清洗透析工艺后的 SPIONs 在水中分散放置一个月,无团聚和沉淀现象,说明制备的 SPIONs 能够稳定分散在水中。图6为 SPIONs 于去离子水和食盐水中的 DLS 图和 Zeta 电势图。由图6可见,SPIONs 分散于去离子水中的流体力学粒径为

46nm, Zeta 电位为 -9.1 mV 。说明以 MPEG 修饰合成的 SPIONs 流体力学粒径较小且其表面呈一定的负电性,能够在水中形成稳定的胶体溶液。在用饱和食盐水清洗样品的过程中,样品A与饱和食盐水以 1:5 的比例超声混合后其流体力学粒径为 2318nm,即产生了粒子的聚集。SPIONs 与 15mmol/L NaCl 溶液以 1:5 的比例超声混合后的 Zeta 电位为 0.4mV,接近电中性。图7为 MPEG 中合成的 SPIONs 分散于饱和食盐水的示意图。由图7可见,SPIONs 在与 NaCl 混合时,氧化铁与阳离子 Na^+ 结合形成了链状或网状的盐桥^[23], SPIONs 聚集在一起,使其流体力学粒径增大,在水中不能稳定分散,易被磁铁吸附。在进行透析处理除去 NaCl 后,SPIONs 能稳定分散在水中,说明 SPIONs 与 Na^+ 相结合产生的作用是可逆的。

图8为 SPIONs 分散于不同环境下被磁铁吸附的对比效果图,MPEG 中合成 SPIONs 在饱和食盐水中可以被磁铁收集,过量的 MPEG 留在清液中而被去除。由于透析除去了残留在表面的 NaCl,经透析处理后的 SPIONs,能够稳定分散在水中,粒子不能被磁铁吸附分离,而是出现一种稳定的磁流体状态。

3 结论

(1) 以 MPEG 为溶剂、还原剂及修饰剂, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 为铁源,通过高温热分解法制备的超顺磁性氧化铁纳米粒子(SPIONs)。在 $200^\circ\text{C}/60\text{min}$, $200^\circ\text{C}/30\text{min}$ - $280^\circ\text{C}/30\text{min}$ 制备的粒子粒径分别为 (4.4 ± 0.9) , $(12.2 \pm 3.1) \text{ nm}$ 。

(2) 红外分析结果表明具有惰性端基的 MPEG 有机基团修饰于 SPIONs 表面,为其提供了良好的水分散性。磁性能测试表明所制备的 SPIONs 在 300K 下具有超顺磁性。

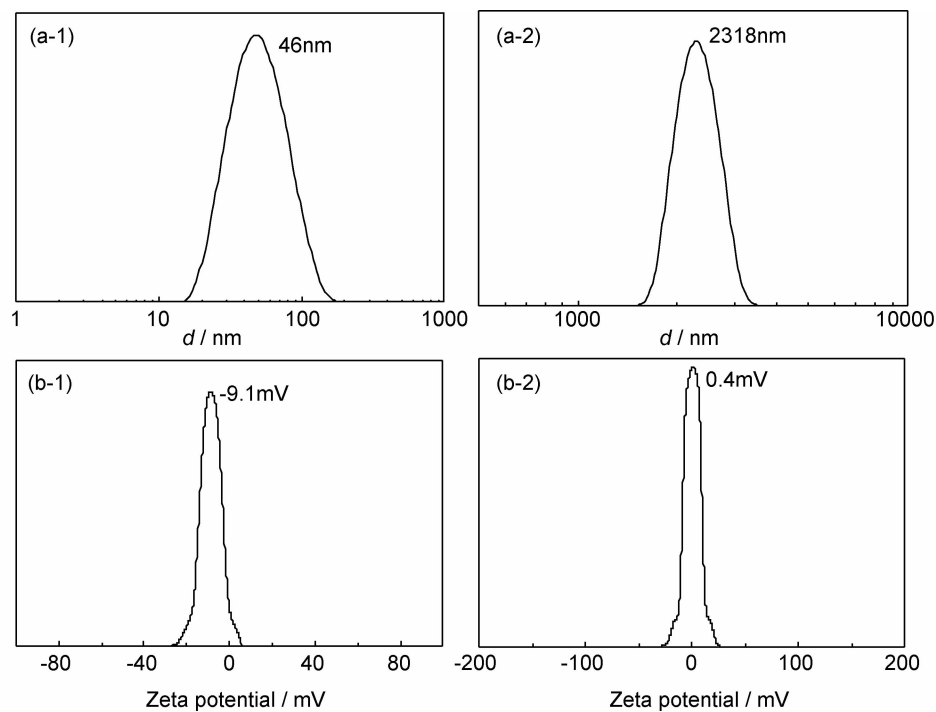


图 6 SPIONs 于去离子水(1)和饱和食盐水(2)中的 DLS 图(a)和 Zeta 电势图(b)

Fig. 6 DLS plots (a) and Zeta potential (b) of SPIONs dispersed in water(1) and SPIONs dispersed in saturated salt water(2)

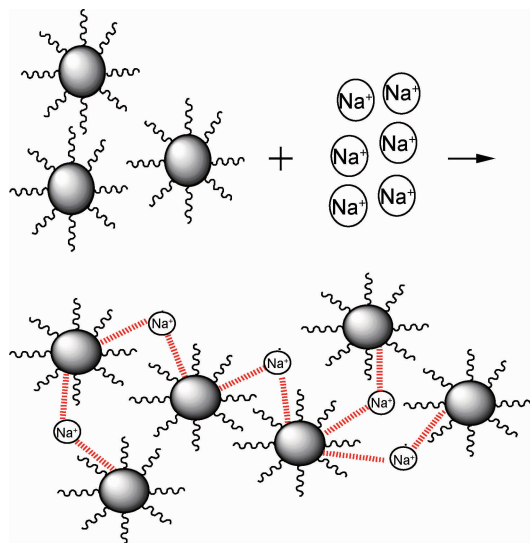


图 7 MPEG 中合成的 SPIONs 分散于饱和食盐水的示意图
Fig. 7 Illustration of SPIONs synthesized in MPEG dispersing in saturated salt water

(3) MPEG 修饰的 SPIONs 表面呈负电性,与阳离子 Na^+ 形成链状或网状的盐桥而聚集在一起,即采用盐桥法萃取清洗工艺可清除过量的 MPEG,这种 SPIONs 与 Na^+ 相结合产生的作用是可逆的,可以用透析的方法清除残留的 NaCl 。

(4)经过透析处理的 SPIONs 表面残留的 NaCl 已基本被清除。本工艺避免了使用有机溶剂甲苯、丙酮或酒精清洗之后存在的有机物残留问题,使得制备

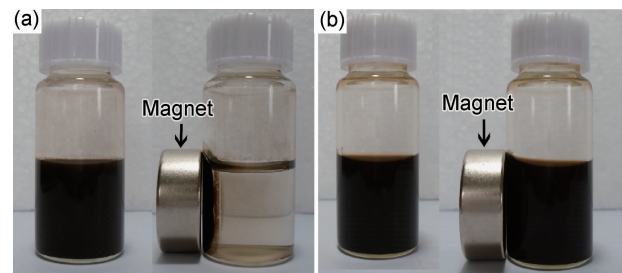


图 8 SPIONs 分散于饱和食盐水(a)和清洗后的 SPIONs 分散于去离子水(b)被磁铁吸附的对比效果图

Fig. 8 Comparison images of SPIONs dispersed in saturated salt water (a) and SPIONs after washing in water (b)

的 SPIONs 能更好地应用在生物医学领域中。

参考文献

[1] LU A H, SCHMIDT W, MATOUSSEVITCH N, et al. Nano-engineering of a magnetically separable hydrogenation catalyst [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(33): 4303—4306.

[2] MAVER U, BELE M, MAKOVEC D, et al. Incorporation and release of drug into/from superparamagnetic iron oxide nanoparticles[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, 321(19): 3187—3192.

[3] GAIHREA B, KHIL S M, LEEC D R, et al. Gelatin-coated magnetic iron oxide nanoparticles as carrier system: Drug loading and in vitro drug release study[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2009, 365(1—2): 180—189.

- [4] PETER Z, JAMES W M C, MIN G. Five-dimensional optical recording mediated by surface plasmons in gold nanorods[J]. *Nature*, 2009, 459(7245): 410—413.
- [5] LI Z, WEI L, GAO M Y, et al. One-pot reaction to synthesize biocompatible magnetite nanoparticles[J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(8): 1001—1005.
- [6] HONG R Y, LI J H, ZHANG S Z, et al. Preparation and characterization of silica-coated Fe_3O_4 nanoparticles used as precursor of ferrofluids[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(6): 3485—3492.
- [7] 乔瑞瑞, 贾巧娟, 曾剑锋, 等. 磁性氧化铁纳米颗粒及其磁共振成像应用[J]. *生物物理学报*, 2011, 27(4): 272—288.
QIAO Rui-rui, JIA Qiao-juan, ZENG Jian-feng, et al. Magnetic iron oxide nanoparticles and their applications in magnetic resonance imaging[J]. *Acta Biophysica Sinica*, 2011, 27(4): 272—288.
- [8] TAEGHWAN H, SU S L, JONGNAM P, et al. Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(51): 12798—12801.
- [9] GONZALEZ C T, MORALES M P, GRACIA M, et al. Preparation of uniform $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles with nanometer size by spray pyrolysis[J]. *Materials Letters*, 1993, 151(18): 151—155.
- [10] XU Z C, SHEN C M, HOU Y L, et al. Oleylamine as both reducing agent and stabilizer in a facile synthesis of magnetite nanoparticles[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(9): 1778—1780.
- [11] ZHU Y F, ZHAO W R, CHEN H R, et al. A simple one-pot self-assembly route to nanoporous and monodispersed Fe_3O_4 particles with oriented attachment structure and magnetic property[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(14): 5281—5285.
- [12] JANA N R, CHEN Y F, PENG X G. Size- and shape-controlled magnetic (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) oxide nanocrystals via a simple and general approach[J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(20): 3931—3935.
- [13] SUN S H, ZENG H. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(28): 8204—8205.
- [14] 郭兴忠, 杨辉, 王建武, 等. 聚乙二醇表面改性 SiC 粉体的物性表征[J]. *材料工程*, 2004, (3): 7—10.
GUO Xing-zhong, YANG Hui, WANG Jian-wu, et al. The material properties characterization of SiC powder surface modified by polyethylene glycol[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2004, (3): 7—10.
- [15] NA H B, LEE I S, SEO H J, et al. Versatile PEG-derivatized phosphine oxide ligands for water-dispersible metal oxide nanocrystals[J]. *Chemical Communications*, 2007, 48: 5167—5169.
- [16] XU F, ZHANG X, XIE Y, et al. Morphology control of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocrystals via PEG polymer and accounts of its Mössbauer study[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 260(1): 160—165.
- [17] RYOO S J, KIM J H, KIM J S, et al. Efficient methods of converting hydroxyl groups into amino groups in poly(ethylene glycol)-grafted polystyrene resin[J]. *Journal of Combinatorial Chemistry*, 2002, 4(3): 187—190.
- [18] SONG Y J, WANG R X, RONG R, et al. Synthesis of well-dispersed aqueous-phase magnetite nanoparticles and their metabolism as an MRI contrast agent for the reticuloendothelial system[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, 22: 3303—3313.
- [19] 丰荣娟, 李敏, 刘家祥. 化学还原法制备小粒径金纳米粒子[J]. *材料工程*, 2013, (5): 28—32.
FENG Rong-juan, LI Min, LIU Jia-xiang. Preparation of small size Au colloid by chemical reduction[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2013, (5): 28—32.
- [20] GONALVES R H, CARDOSO C A, LEITE E R. Synthesis of colloidal magnetite nanocrystals using high molecular weight solvent[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(6): 1167—1172.
- [21] ZHAO F Y, ZHANG B L, FENG L Y. Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles[J]. *Materials Letters*, 2012, 68(1): 112—114.
- [22] MINATI L, MICHELI V, ROSSI B, et al. Application of factor analysis to XPS valence band of superparamagnetic iron oxide nanoparticles[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(24): 10863—10868.
- [23] XU Y L, QIN Y, PALCHOUDHURY S, et al. Water-soluble iron oxide nanoparticles with high stability and selective surface functionality[J]. *Langmuir*, 2011, 27(14): 8990—8997.

基金项目: 国家自然科学基金项目(51162003)

收稿日期: 2013-06-05; 修订日期: 2013-12-25

通讯作者: 张宝林(1967—), 男, 博士, 教授, 主要从事生物纳米材料方面的研究, 联系地址: 广西桂林市七星区建干路12号桂林理工大学(541004), E-mail: baolinzhang@ymail.com