

壳聚糖包覆磁性纳米粒子的制备和表征 以及蛋白质吸附特性*

马云辉 陈 国** 赵 珺

(华侨大学化工学院 厦门 361021)

摘 要 制备了一种壳聚糖包覆的磁性纳米粒子, 并对其进行了表征和蛋白吸附特性研究. 首先通过共沉淀法制备了表面羧基功能化的磁性纳米粒子(MNP-COOH), 然后通过静电相互作用将壳聚糖自组装在 MNP-COOH 粒子表面, 在甲醛保护氨基的情况下, 利用环氧氯丙烷交联粒子表面壳聚糖上的羟基, 交联完成后脱去氨基保护剂, 制得表面富含氨基的壳聚糖包覆磁性纳米粒子(MNP-CS). 分别使用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、热重分析仪(TGA)、震动样品磁强计(VSM)和 zeta 电位仪等对制得的 MNP-CS 进行表征. 结果表明, 壳聚糖成功地被包裹在磁性纳米颗粒表面. 颗粒可完全分散于 pH = 1 ~ 14 的水溶液中, 形成均匀溶胶, Fe₃O₄ 磁核抵抗 0.1 mol/L 的 HCl 溶液腐蚀. MNP-CS 颗粒直径为 10 ~ 20 nm, 饱和磁化值为 50.05 emu/g, 剩磁和矫顽力近似为零, 具有明显的超顺磁性. 制得的磁性纳米粒子吸附 BSA 时呈明显的 S 型等温吸附特性, 单层吸附量约为 300 mg/g.

关键词 磁性纳米颗粒, 亲水性, 壳聚糖包覆, 磁流体

磁性纳米材料因具有超顺磁性的独特性质, 能够在磁场作用下快速聚集、定位和分离, 故受到广泛的关注和研究, 其在环境、生物及医药等领域有着重要的潜在应用价值. 如在环境工程中, 用于废水中重金属离子(Hg²⁺、Cu²⁺、Cr²⁺等)^[1, 2]和有机染料^[3]等的 E₊; 在生物过程中, 用于生物催化过程中的酶^[4]或辅酶^[5]的固定化; 在生物医学中, 肿瘤细胞的定位与 E₋^[6]及作为药物^[7]、基因^[8]或蛋白质^[9]等的载体; 此外在诸如生物检测^[10]、生物传感器^[11]和磁共振成像^[6]等领域均可以看到磁性纳米颗粒(magnetic nanoparticle, MNP)的身影.

壳聚糖(chitosan, CS)作为一种具良好生物相容性的含氨基阳离子的天然多糖, 其作为絮凝剂、结胶剂、成膜剂、抗菌剂在食品、生物、医药和环境等领域也有着广泛的应用^[12, 13]. 结合磁性材料纳米颗粒在磁场作用下易分离的性质和壳聚糖良好生物相容性的特点, 制备壳聚糖包覆的磁性纳米颗粒必将有着广泛用途. 如 Peng 等^[14]以石蜡为分散相, 戊二醛为交联剂, 采用两相法制备直

径约为 98 nm 的壳聚糖磁性纳米颗粒固定酿酒酵母并用于 Cu²⁺ 的吸附 E₋ 试验. Pan 等^[15]先将壳聚糖吸附在 Fe₃O₄ 纳米颗粒表面, 然后用三聚磷酸钠交联壳聚糖, 得到粒径约为 30 nm 的壳聚糖磁性纳米颗粒并用于 β -D-牛乳糖的固定化. Kaewsaneha 等^[16]用不同分子量的壳聚糖包裹 Fe₃O₄ 磁性纳米颗粒后用于固定异硫氰酸荧光素, 并指出这种固定化的荧光素可以用于细胞标记. Chen 等^[17]直接将不同分子量的壳聚糖直接吸附在 Fe₃O₄ 的表面, 制得大小不一, 直径约为 8 ~ 9 nm 的壳聚糖磁性颗粒, 用于纤溶酶原激活物的运输. 研究粒子的 BSA 吸附特性可推断粒子对酶和蛋白等的吸附量, 评估磁性纳米粒子的吸附特性. Wang 等^[18]制得 10 ~ 20 nm 的壳聚糖磁性纳米粒子并用于 BSA 的吸附研究, 当 pH 值为 4 时, 最大吸附量为 110 mg/g. 本文利用表面羧基磁性纳米粒子^[19]对含氨基壳聚糖的吸附作用, 自组装后用环氧氯丙烷交联, 获得了具优良分散特性和宽 pH 稳定性的壳聚糖包覆磁性纳米粒子, 并对其进行了表征.

* 2013-02-25 收稿, 2013-03-22 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20906035)和中央高校基本科研业务费(项目号 JB-JX1002)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: chenguo@hqu.edu.cn

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

壳聚糖、甲醛、六水氯化铁、高锰酸钾、氢氧化钠和盐酸购于国药集团化学试剂有限公司, Span 80、四水氯化亚铁、油酸、冰醋酸、环氧氯丙烷和氨水购于西陇化工有限公司; 所有试剂中 Span 80 为 CP 级, 其余均为 AR 级. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 油酸 ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$), $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 均为分析纯, 购于广东汕头西陇化工有限公司, KMnO_4 为分析纯, 购于上海国药集团化学试剂有限公司. 实验中用水均为二次去离子水.

X 射线衍射仪 (XRD), D8 Advance 型, 德国布鲁克公司; 傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR), 8400S 型, 日本岛津公司; 热重分析仪 (TGA), DTG-60H 型, 日本岛津公司; 扫描电子显微镜 (SEM), LEO 1530 型, 德国 LEO 公司; Zeta 电位分析仪, Zeta sizer Nano 型, 美国马尔文公司; 振动样品磁强计 (VSM), Lake Shore 7410 型, 美国 Lake Shore 公司.

1.2 壳聚糖包覆磁性纳米粒子的制备

羧基磁性纳米粒子制备参照本实验室之前方法^[19]. 精确称取 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 8.1 g 溶于 142.5 mL 去离子水, 在三口烧瓶中搅拌加热至 70 °C. 称取 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 4.4 g 溶于 10 mL 去离子水中, 过滤, 取 7.5 mL 加入三口烧瓶. 剧烈搅拌条件下, 快速加入 18 mL 浓氨水 (25%, W/V), 1 min 后, 逐滴加入 4.66 g 油酸, 70 °C 下继续快速搅拌 1 h. 反应结束得黑色溶胶状物质, 利用外磁场将所得颗粒从反应体系中分离. 用工业酒精洗涤 2 次. 多余的油酸, 再用去离子水洗涤至 pH = 7 左右. 然后加入 160 mL 浓度为 10 mg/mL 的 KMnO_4 溶液, 超声波清洗仪超声振荡 8 h, 磁分离后用去离子水洗涤 3 次, 得到磁流体. 或洗涤之后, 真空冷冻干燥 40 h, 得表面修饰有羧基的磁性纳米粒子 (MNP-COOH).

壳聚糖包覆是取 2 g 上述制得的羧基磁性纳米粒子超声分散于 150 mL 去离子水中, 加入浓度为 0.5 g/100mL 的壳聚糖溶液 50 mL, 搅匀后超声分散 10 min, 磁分离去除上清液. 颗粒用去离子水洗涤两次, 再加入 250 mL 去离子水超声分散 10 min. 将重新分散的溶液转移至 500 mL 的圆底烧瓶中, 升温至 60 °C, 快速搅拌下加入甲醛 2 mL, 反应 2 h 后升温至 80 °C, 加入环氧氯

丙烷 320 μL , 并用 NaOH 调 pH 至 12 左右, 反应 3 h. 反应结束后, 磁分离产品, 去离子水洗涤 2 次, 加入 150 mL 的 HCl (4%) 溶液, 浸泡 3 ~ 4 h 后磁分离, 再加入 150 mL 的 NaOH (5%) 溶液浸泡 7 ~ 8 h. 磁分离后得到壳聚糖包覆磁性纳米粒子 (MNP-CS), 用去离子水洗涤至 pH = 7 左右, 重新分散于去离子水中, 4 °C 下保存备用.

1.3 磁性纳米粒子的表征

用 TEM 观察磁性纳米颗粒的表面形貌及粒径大小, 用 FTIR 分析粒子的表面官能团, 热重分析仪测量磁性纳米粒子的表面包覆的化合物的比例; 用 XRD 测量颗粒的晶体结构, 用磁性样品振动仪分析磁性纳米颗粒的磁性, zeta 电位分析仪分析颗粒在水中的稳定性.

1.4 磁性纳米粒子吸附 BSA

用 pH = 6.0 浓度为 0.05 mol/L 的 Tris-HCl 缓冲液配置不同浓度牛血清白蛋白 (BSA) 溶液, 加入壳聚糖包覆磁性纳米粒子, 测定不同时间溶液中 BSA 的浓度.

2 结果与讨论

2.1 壳聚糖包裹羧基磁性纳米粒子机理

图 1 给出了壳聚糖包裹羧基磁性纳米粒子的过程和机理. 首先按本实验室之前报道方法制备羧基磁性纳米粒子 (MNP-COOH)^[19]; 即在共沉淀法制备 MNP 时加入油酸, 再经高锰酸钾氧化, 使 MNP 表面为壬二酸覆盖, 即得 MNP-COOH . 溶液中, 壳聚糖上的氨基带正电, 吸附在带负电的羧基 Fe_3O_4 纳米粒子的表面, 得到表面吸附壳聚糖的 Fe_3O_4 纳米粒子; 然后 60 °C 下用甲醛保护壳聚糖上的氨基; 其后在 80 °C 碱性条件下, 环氧氯丙烷将壳聚糖上羟基交联, 得到壳聚糖包裹的 Fe_3O_4 纳米粒子; 最后用 4% 的盐酸溶液还原亚胺, 制得表面含氨基的壳聚糖磁性纳米粒子 (MNP-CS).

2.2 MNP-CS 粒子的基本表征

图 2 为壳聚糖包覆的 Fe_3O_4 纳米颗粒的扫描电镜图. 由图可知, 制得的壳聚糖包覆的磁性纳米粒子粒径分布在 10 ~ 20 nm 范围, 与之前制备的羧基磁性纳米粒子^[19] 粒径 9 nm 相比, 略有增大. 因粒子表面包覆有壳聚糖层, 故使粒子尺寸略有增大. 制得的 MNP-CS 颗粒形状近似球体, 在水溶液中具有良好分散特性, 可形成均匀的胶体溶液. 但壳聚糖在磁核表面吸附及交联时,

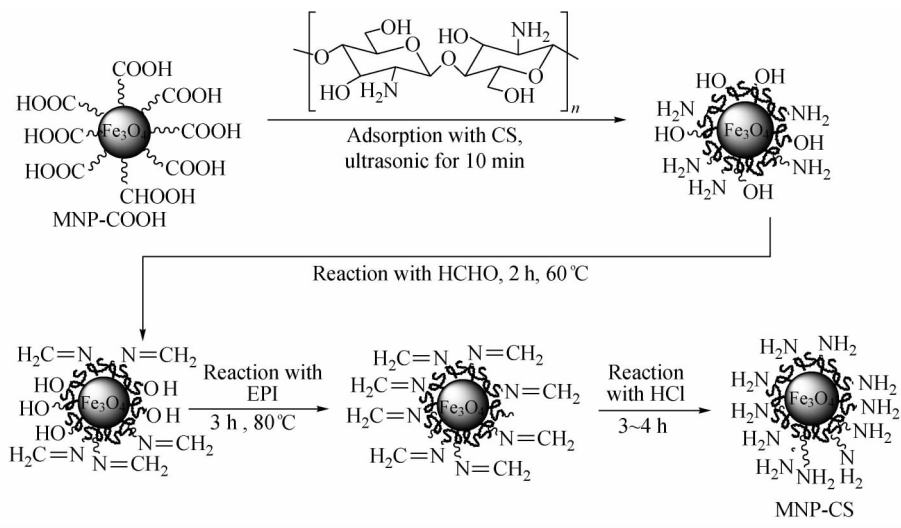


Fig. 1 Synthetic mechanism of chitosan coated Fe_3O_4 nanoparticles

受多种微环境条件的影响,难以保证其在颗粒表面是单层吸附.

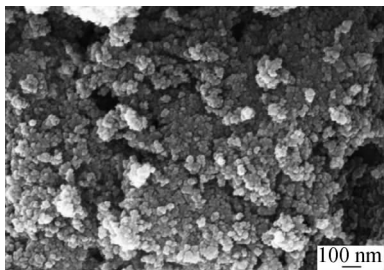


Fig. 2 SEM image of chitosan coated Fe_3O_4 nanoparticles (MNP-CS)

图 3 为 MNP-COOH 和 MNP-CS 的 XRD 谱图. XRD 的衍射峰 2θ 在 30.4° , 35.5° , 43.1° , 57.0° 和 63.0° , 依次对应尖晶石结构 Fe_3O_4 的 $[220]$, $[311]$, $[400]$, $[511]$ 和 $[440]$ 晶面, 这些衍射峰与标准的 Fe_3O_4 谱图中相应的峰基本一致, 表明其内核是二价铁和三价铁混合氧化态的化合物, 无其它杂质衍射峰存在. 由此可知在壳聚糖自组装和交联的的制备过程中, 磁性纳米粒子中的 Fe_3O_4 磁核没有被进一步氧化, 且其晶体结构基本未发生变化, 粒子物相仍为反式尖晶石结构的 Fe_3O_4 , 峰形窄且尖锐, 晶体完整. 根据谢乐公式 $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$, 式中 λ 为 X 射线波长; K 为峰形因子; D 为晶体的平均粒径; θ 为 Bragg 衍射角; β 为半峰宽. K 值取决于几个因素, 如果峰形不确定. 其值一般取 0.89, 计算可得到磁核中的粒子尺寸约为 8.7 nm.

图 4 为振动样品磁强计 (VSM) 在室温 25°C

下测得的 MNP-COOH 和 MNP-CS 的磁滞回线. 由图可知, MNP-CS 粒子的饱和磁化强度则为 50.05 emu/g , 与 MNP-COOH 粒子的 63.45 emu/g 相比, 约下降了 25%, 这是由于纳米粒子包覆壳聚糖后, 单位质量中 Fe_3O_4 的下降, 且由于包覆其表面均一性变差等综合因素所导致. MNP-COOH 粒子和 MNP-CS 粒子的磁滞回线无剩磁和矫顽力, 表明制得的 MNP-CS 粒子具有超顺磁性. 这也进一步说明在制备 MNP-CS 的过程中, 粒子中的 Fe_3O_4 核没有受到破坏.

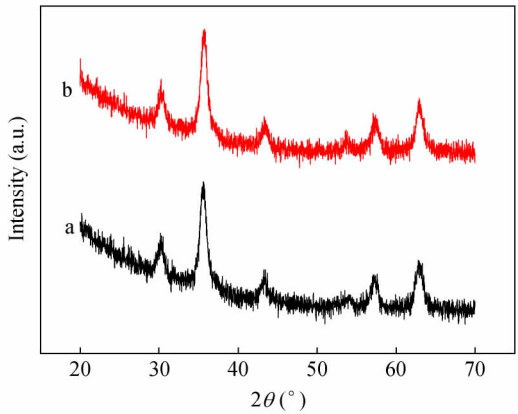


Fig. 3 XRD patterns of different Fe_3O_4 nanoparticles: (a) MNP-COOH and (b) MNP-CS

2.3 MNP-CS 表面壳聚糖的表征

图 5 为 MNP-COOH、MNP-CS 颗粒、溶解 MNP-CS 颗粒内 Fe_3O_4 后获得的壳聚糖和天然壳聚糖的红外图. 从图中曲线来看, 570 cm^{-1} 处 Fe_3O_4 的吸收峰, 3484 cm^{-1} 处为 $-\text{OH}$ 的伸缩振动吸收峰, 1624 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰都出

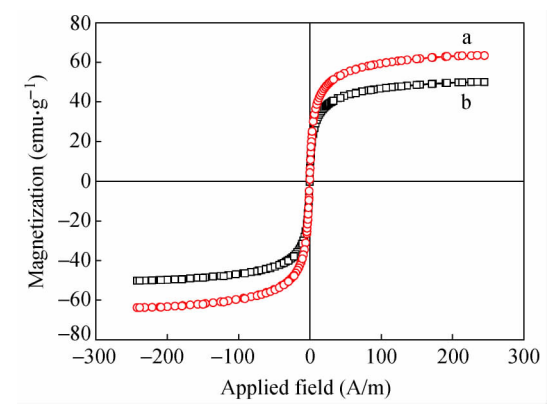


Fig. 4 Magnetic hysteresis curves of different Fe₃O₄ nanoparticles: (a) MNP-COOH and (b) MNP-CS

现 2 条曲线上;伯胺—NH 的面内振动吸收峰在 1650 cm⁻¹ 较难与之分辨. 因表面 MNP-CS 表面包裹的壳聚糖较少,其主要吸收峰与 MNP-COOH 的红外不易区分. 为了确定粒子外层包覆的为壳聚糖,将 MNP-COOH 和 MNP-CS 分别溶于盐酸丙酮溶液, MNP-COOH 全部溶解, MNP-CS 表面的壳聚糖则聚集沉淀,将沉淀出的壳聚糖洗涤冻干后进行红外表征,其结果如图 5 曲线(c). 曲线(b)、曲线(c)和曲线(d)在 1068 cm⁻¹和 1200 cm⁻¹处的弱吸收恰与壳聚糖中 C—O—C 的伸缩振动吸收峰和 C—N 吸收峰相吻合,且曲线(c)在 570 cm⁻¹处未出现 Fe₃O₄ 的吸收峰,说明盐酸丙酮溶液可 E MNP-CS 颗粒内的磁核. 综上可推断壳聚糖被成功包裹在 MNP-COOH 的表面.

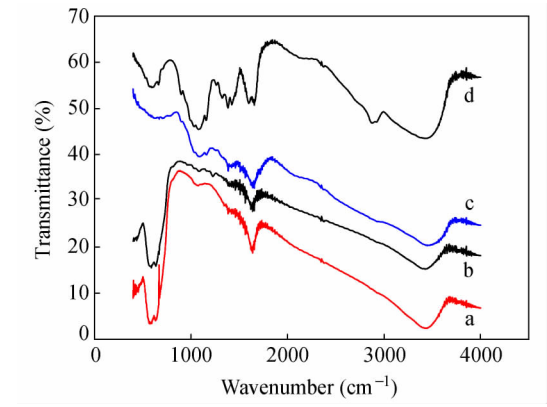


Fig. 5 FTIR spectra of (a) MNP-COOH, (b) MNP-CS, (c) chitosan from MNP-CS and (d) chitosan

图 6 为羧基功能化的磁性纳米粒子和壳聚糖包裹的磁性纳米粒子的热失重曲线,由图可知 MNP-COOH 和 MNP-CS 的热失重分别为 3.5% 和 7.3%,在数值上分别相当于羧基磁性颗粒中的

聚糖的量. 经计算,最终壳聚糖的质量分数应为:

$$\text{CS\%} = \frac{m_{\text{b磁核}} \times \left(\frac{m_{\text{b壳}}}{m_{\text{b磁核}}} - \frac{m_{\text{a羧二酸}}}{m_{\text{a磁核}}} \right)}{m_{\text{b磁核}} + m_{\text{b壳}}} \times 100\% = \frac{92.7 \times \left(\frac{7.3}{92.7} - \frac{3.5}{96.5} \right)}{100} \times 100\% = 3.93\%$$

式中 $m_{\text{a磁核}}$ 是 MNP-COOH 中磁核的质量, $m_{\text{a羧二酸}}$ 是 MNP-COOH 中表面羧二酸的质量, $m_{\text{b磁核}}$ 是 MNP-CS 中磁核的质量, $m_{\text{b壳}}$ 是 MNP-CS 中表面壳层的质量.

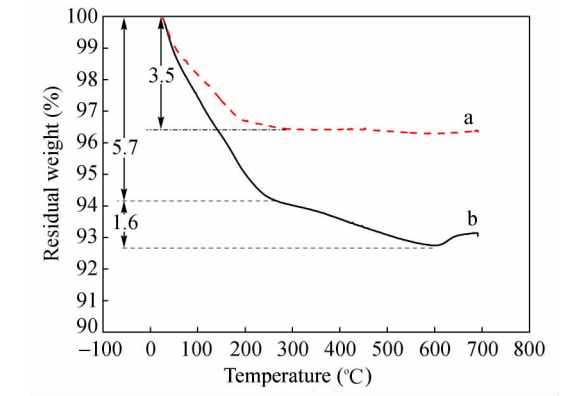


Fig. 6 TG curves of nanoparticles: (a) MNP-COOH and (b) MNP-CS

2.4 MNP-CS 纳米粒子在水溶液中稳定性

MNP-CS 磁性纳米粒子在水中的分散特性和稳定性直接关系到其在很多方面的应用,粒子分散在溶液中时,其表面的静电荷会影响粒子界面附近的反离子浓度,而其表面反离子的多少将直接影响其在水溶液中的稳定性. 一般通过 zeta 电位测定来确定其稳定性,若 zeta 电位较大,则粒子间静电斥力使其不易发生碰撞凝聚,因此能形成较稳定的磁流体. 溶液 pH 值是影响粒子在溶液中稳定性重要因素, pH 变化不仅引起溶液中离子强度的变化,且会影响粒子表面基团水解或电离,使得粒子表面带电情况发生变化,进而影响其在溶液中的稳定性. 图 7 为 MNP-CS 的 zeta 电位随 pH 变化的关系曲线,由图可知,其等电点在 7~8 之间,大于羧基磁性纳米粒子的等电点 pH = 4.3^[19]. 因为 MNP-COOH 包覆壳聚糖后,表面可电离基团由羧基变为氨基,故等电点变大. 壳聚糖的等电点约为 pH = 6.4,此处测得的 MNP-CS 粒子 pH 为 7~8,因为 zeta 电位是通过测粒子在电场中的运动而计算所得,粒子的密度

和沉降速度对所测结果有一定影响,故不会完全一致. 为研究 MNP-CS 在溶液中的稳定性, 分别将 MNP-CS 粒子置于 pH = 2 ~ 12 溶液中, 超声充分分散后, 得均匀胶体溶液, 24 h 后其沉降效果如图 7 中试管所示. 图 8 给出了 pH = 2 时, MNP-CS 粒子动态光散射测定的直径变化情况, 在 24 h 波动较小, 也说明其较稳定. 结果表明, pH 越接近 7, MNP-CS 粒子越易沉淀, 与上述 MNP-CS 的等电点在 7 ~ 8 之间的结果相吻合. MNP-CS 在 pH < 3 和 pH > 10 情况下较稳定, 因此有必要讨论酸碱溶液对粒子的影响.

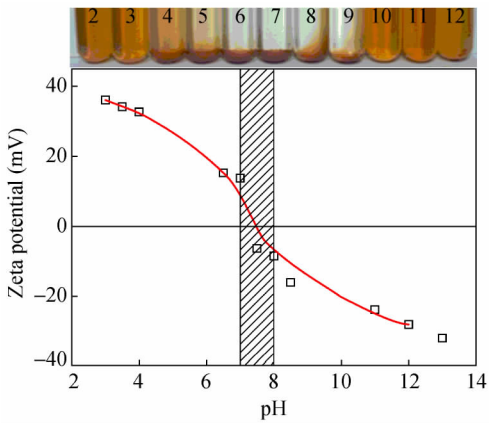


Fig. 7 Zeta potential of MNP-CS at different pH and the stability of MNP-CS at pH = 2 ~ 12 after 24 h (tube)

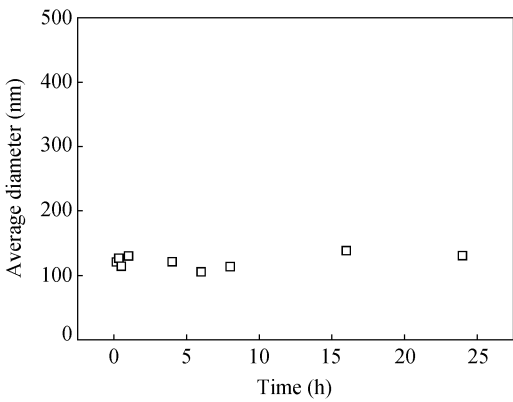


Fig. 8 Average diameter variation of aggregates for MNP-CS at pH = 2

Fe₃O₄ 能被稀酸溶解, 向干燥的 MNP-CS 内加入不同浓度酸碱溶液, 放置 48 h 后溶解情况如图 9 所示. 根据溶液颜色可判断, 即使在 HCl 达到 0.1 mol/L 和 NaOH 浓度达到 1 mol/L 时, MNP-CS 未出现溶解现象, 甚至在 HCl 浓度达 1 mol/L 才出现少许溶解. 结果说明制备的 MNP-CS 有极宽的 pH 稳定性, 在较宽的 pH 范围可抵

挡酸对颗粒中 Fe₃O₄ 的溶解. 其原因是 MNP-CS 中 Fe₃O₄ 壳聚糖之间有一层致密的壬二酸层, 可抵挡离解的 H⁺ 与 Fe₃O₄ 反应. 当 MNP-CS 颗粒置于 0.1 mol/L 的 HCl-丙酮溶液时, 由于丙酮能溶解壬二酸, 导致 H⁺ 与 Fe₃O₄ 核直接反应, 使得 MNP-CS 颗粒迅速溶解, 如图 9 试管 7 所示. 该结果揭示, Fe₃O₄ 核表面的二元酸层可增加粒子在酸溶液中的耐受性而不致溶解, 大大扩展磁性粒子的应用范围.

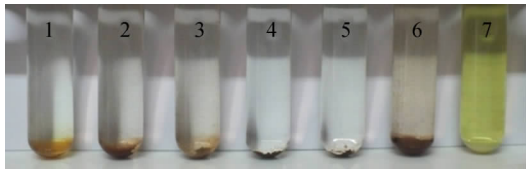


Fig. 9 Stability of MNP-CS in acid and base solutions after 48 h: (1 ~ 3) 1 mol/L, 0.1 mol/L, 0.01 mol/L HCl respectively; (4 ~ 6) 1 mol/L, 0.1 mol/L, 0.01 mol/L NaOH respectively and (7) 0.1 mol/L HCl-acetone

2.5 MNP-CS 纳米粒子对 BSA 的吸附特性

磁性纳米粒子对蛋白质的吸附特性可间接反映粒子表面材料的性质. 牛血清白蛋白 BSA 作为研究材料表面吸附特性的模式蛋白, 已经被广泛研究, 静电作用、疏水作用和特异性化学作用是引起吸附的主要原因. 本部分研究了壳聚糖包裹磁性纳米颗粒 MNP-CS 对蛋白的吸附作用. 图 10 是 MNP-CS 粒子在浓度为 700 mg/L 的 BSA 溶液中 (pH = 6.0 的 0.05 mol/L 的 tris-HCl 缓冲液) 吸附 BSA 的动力学曲线. 80% 的吸附主要在前 10 min 完成, 60 min 后完全达到吸附平衡, 达到吸附平衡时每克 MNP-CS 粒子的吸附量为 300 mg BSA. 该结果与 Peng 等^[20] 报道的未经修饰的磁性纳米颗粒吸附 BSA 的结果相当, 远高于 Wang 等^[18] 微乳法制得壳聚糖磁性纳米粒子吸附量

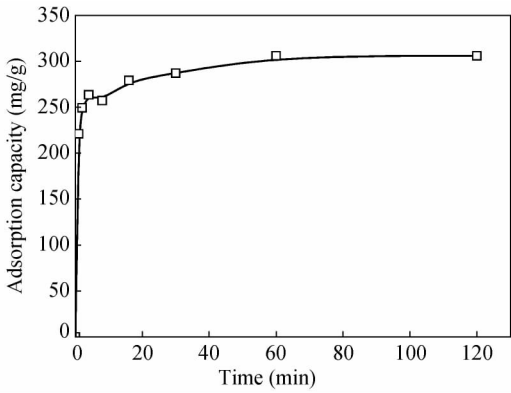


Fig. 10 BSA adsorption dynamics curve of MNP-CS

110 mg/g. 图 11 给出了 MNP-CS 粒子吸附 BSA 的等温吸附线,可以看出呈明显的 S 型等温线特征,一般情况下为颗粒表面无孔或大孔所造成的

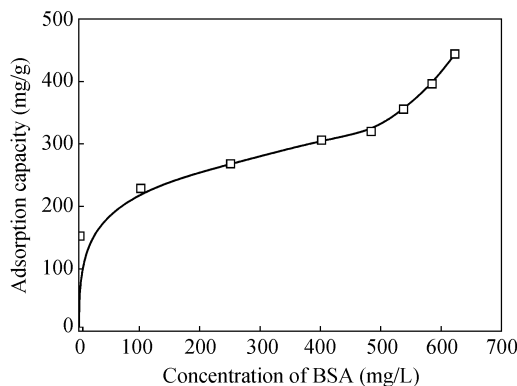


Fig. 11 BSA adsorption isothermal curve of MNP-CS

不严格的单层到多层吸附的转变.

3 结论

通过吸附、保护、交联和脱保护方法成功制得了表面含有氨基的壳聚糖磁性纳米颗粒,颗粒的直径分布在 10 ~ 20 nm,在制备过程中其内核未遭到破坏,仍具有典型的 Fe_3O_4 反式尖晶式结构,剩磁和矫顽力近似为零,具有超顺磁性.颗粒在酸性和碱性环境中的分散性较好,在各种 $\text{pH} = 1 \sim 14$ 范围内的水溶液中不溶解,具有较好的抗酸侵蚀特性,保证了其应用范围.表面含氨基的磁性纳米颗粒可用于蛋白吸附、固定化酶、及药物载体等方面的研究.该方法制备过程简单,成本低廉,具有较好的潜在应用价值.

REFERENCES

- 1 Parham H, Zargar B, Shiralipour R. *J Hazard Mater*, 2012, 205-206: 94 ~ 100
- 2 Zheng Q X, Liu H, Xu X Q, Du M X. *Chem J Chinese U*, 2012, 33: 107 ~ 113
- 3 Tan K A, Morad N, Teng T T, Norli I, Panneerselvam P. *APCBEE Procedia*, 2012, 1: 83 ~ 89
- 4 Lai B H, Yeh C C, Chen D H. *Process Biochem*, 2012, 47: 799 ~ 805
- 5 Zheng M, Zhang S, Ma G, Wang P. *J Biotechnol*, 2011, 154: 274 ~ 80
- 6 Liu G, Hong R Y, Guo L, Li Y G, Li H Z. *Appl Surf Sci*, 2011, 257: 6711 ~ 6717
- 7 Cao L Y, Wang H X, Shi J, Zhou Y H, Liu W J, Zhang G M, Shang S M. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2011, 32: 2152 ~ 2156
- 8 Mannell H, Pircher J, Fochler F, Stampnik Y, Räthel T, Gleich B, Plank C, Mykhaylyk O, Dahmani C, Wörnle M, Ribeiro A, Pohl U, Krötz F. *Nanomed-Nanotechnol*, 2012, 8: 1309 ~ 1318
- 9 Wang S, Zhou Y, Sun W. *Materials Science and Engineering-C*, 2009, 29: 1196 ~ 1200
- 10 Marquina C, de Teresa J M, Serrate D, Marzo J, Cardoso F A, Saurel D, Cardoso S, Freitas P P, Ibarra M R. *J Magn Magn Mater*, 2012, 324: 3495 ~ 3498
- 11 Wang S F, Xie F, Hu R F. *Sensor Actuat B-Chem*, 2007, 123: 495 ~ 500
- 12 Shen J M, Tang W J, Zhang X L, Chen T, Zhang H X. *Carbohydr Polym*, 2012, 88: 239 ~ 249
- 13 Parveen S, Sahoo S K. *Eur J Pharmacol*, 2011, 670: 372 ~ 383
- 14 Peng Q, Liu Y, Zeng G, Xu W, Yang C, Zhang J. *J Hazard Mater*, 2010, 177: 676 ~ 682
- 15 Pan C, Hu B, Li W, Sun Y, Ye H, Zeng X. *J Mol Catal B-enzym*, 2009, 61: 208 ~ 215
- 16 Kaewsaneha C, Opaprakasit P, Polpanich D, Smanmoo S, Tangboriboonrat P. *J Colloid Interf Sci*, 2012, 377: 145 ~ 152
- 17 Chen J P, Yang P C, Ma Y H, Wu T. *Carbohydr Polym*, 2011, 84: 364 ~ 372
- 18 Wang Y, Wang X H, Luo G, Dai Y. *Bioresource Technol*, 2008, 99: 3881 ~ 3884
- 19 Su P F, Chen G, Zhao J. *Chem J Chinese U*, 2011, 32: 1472 ~ 1478
- 20 Peng Z G, Hidajat K, Uddin M S. *Colloid Surface B*, 2004, 33: 15 ~ 21

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CHITOSAN COATED MAGNETIC NANOPARTICLES AND THEIR BSA ADSORPTION PROPERTIES

Yun-hui Ma, Guo Chen, Jun Zhao

(*College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021*)

Abstract Chitosan-coated magnetic nanoparticles were prepared. At first, surface carboxyl functional magnetic nanoparticles (MNP-COOH) were prepared by co-precipitation. Secondly, chitosan molecules were adsorbed on the surface of particles by electrostatic interaction. The hydroxyl groups on the chitosan were then cross-linked by epichlorohydrin under the protection of primary amine groups with formaldehyde. After the amino-protecting agent were removed, the chitosan coated magnetic nanoparticles with primary amine groups on the surface were obtained. The magnetic nanoparticles were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), vibrating sample magnetometry (VSM) and zeta potential analysis. The results showed that the magnetic nanoparticles were coated by chitosan successfully and could be completely dispersed in aqueous solutions of various pH = 1 ~ 14 to form uniform sols. The magnetic cores of the particles are resistant to the corrosion of 0.1 mol/L HCl solution. The diameter of these nanoparticles with the saturation magnetization of 64.5 emu/g distributes between 10 and 20 nm. The remnant magnetization and coercivity of the nanoparticles were nearly zero, suggesting that it possessed a typical superparamagnetic characterization. The isotherm for the adsorption of BSA onto the MNP-CS surface was S-shaped. The maximum adsorption capacity reached 300 mg BSA/g MNP-CS.

Keywords Magnetic nanoparticles, Hydrophilic, Chitosan coated, Ferrofluid