

荧光磁性纳米粒子合成及其性能

doi:10.20269/j.cnki.1674-7100.2025.2008

仝婧婧 谢 涛 李祥刚
郑虹丽 殷倩妹 冯 妍

湖南工业大学
包装与材料工程学院
湖南 株洲 412007

摘 要: 为实现纳米粒子的荧光磁性双功能化, 设计并合成一种强荧光超顺磁性的双功能复合材料。将罗丹明 B (RhB) 染色剂与聚乙二醇 (PEG) 共价偶联, 然后通过氢键作用将聚乙二醇-罗丹明 B (PEG-RhB) 键合到 Fe_3O_4 表面。PEG 的存在可以形成有效的空间屏障, 不仅减缓了 Fe_3O_4 纳米粒子由于磁偶极相互作用而导致的团聚现象, 还减少了 RhB 直接与磁性粒子表面接触。此外, 该粒子的成功制备可以实现磁场-重力场耦合下实时观测磁性纳米粒子的链结构。 Fe_3O_4 -PEG-RhB 在靶向治疗、荧光标记和磁流体密封等方面有着巨大的应用潜力。

关键词: 荧光磁性纳米粒子; Fe_3O_4 ; 荧光标记; 罗丹明 B

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2025)02-0069-09

引文格式: 仝婧婧, 谢 涛, 李祥刚, 等. 荧光磁性纳米粒子合成及其性能 [J]. 包装学报, 2025, 17(2): 69-77.

1 研究背景

纳米材料因其尺寸达到纳米级别, 从而具备较高的比表面积、较强的表面活性。纳米材料展现出许多不同于传统材料的独特物理化学性能, 如光学性能和电学性能等^[1]。目前, 具有光、电和磁性的功能性纳米材料迅速发展, 并向不同领域延伸。

磁性纳米材料是常见的一种功能性纳米材料, 其应用涉及多个领域, 如医学、环境、机械等^[2]。常见的磁性材料包括铁系元素金属 (Fe、Ni、Co) 及其化合物, 譬如 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 CoFe_2O_4 和 NiCo_2O_4 等^[3]。其中 Ni、Co 金属及其化合物具有一定毒性, 会影响其使用。 Fe_3O_4 无毒、化学稳定性好, 且具有良好的生物相容性, 是最常见的一种磁性材料。当其尺寸小于临界值 (30 nm) 时呈现出超顺磁性^[4], 是一种

没有磁性记忆的单畴铁磁物质。在磁场作用下, 其可通过域内电子的交换耦合产生强大的内部磁化, 从而快速产生磁响应。而当磁场消失时, 其磁性则会立即消失^[5, 6]。Yu S. H. 等^[7]通过微波辅助回流法制备了具有独特结构的 Fe_3O_4 纳米球粒, 以实现对重金属铈的特征吸附。Liang Y. X. 等^[8]采用溶剂热法合成了结晶度较好、表面羟基富集的 Fe_3O_4 纳米颗粒, 其尺寸在 10~150 nm 之间, 具有良好的磁性能, 对污水处理具有潜在的应用价值。然而, 对于磁性纳米材料来说, 由于其磁偶极的相互作用, 极易发生团聚, 这对制备单分散的磁性纳米材料具有较大的挑战^[9]。 Fe_3O_4 在结构上存在不饱和键和氧缺陷, 易在表面形成羟基、羧基、醌基和环氧基等官能团, 通过这些官能团, Fe_3O_4 极易与有机分子或无机分子结合^[10], 从而在其表面形成有效隔离, 减少团聚, 与此同时,

收稿日期: 2024-10-20

基金项目: 国家自然科学基金国家重大科研仪器研制项目 (51927810); 湖南省教育厅科学研究基金资助项目 (24A0412)

作者简介: 仝婧婧, 女, 硕士生, 主要研究方向为磁性纳米材料制备及流变性能调控, E-mail: Tong1624094439@163.com

通信作者: 李祥刚, 男, 副教授, 主要从事高分子材料流变学、可降解高分子材料、高分子材料成型工艺及设备研究,

E-mail: lixianggang@hut.edu.cn

还能达到功能化改性的目的,这进一步促进了 Fe_3O_4 磁性材料与其他功能材料的相互融合,实现了磁性纳米材料的多功能化^[11]。

荧光纳米材料由于具有优异的发光特性,广泛应用于荧光标记、防伪标识和药物运输等领域^[12,13]。常见的荧光物质包括有机荧光染料(异硫氰酸荧光素(fluorescein isothiocyanate, FITC)和罗丹明B(rhodamine B, RhB)等)^[14,15]、量子点(CdSe/CdS和碳量子点等)^[16-18]以及稀土元素掺杂($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 Tb^{3+} 等)^[19,20]。其中,RhB是一类邻苯二酚类有机荧光染料,具有优异的光谱特性,如高吸收系数、高荧光量子产率,以及可以在更长的波长上吸收和发射,同时具有较低的生物毒性,是一种良好的生物染料。Wu L. Y.等^[21]利用罗丹明良好的荧光性能,构建新型近红外荧光探针。该探针可以实现对 Hg^{2+} 快速特异性响应并实现痕量检测,监测过程中针对性强、稳定性高、不受其他离子干扰。Li L. Q.等^[22]合成了一种新型罗丹明荧光传感器。此传感器可以在较宽的pH范围内对 Fe^{3+} 快速响应,具有良好的选择性和较高的灵敏度。然而,荧光染料在浓度过高或键合在大分子表面密度过大时极易发生荧光猝灭,这将会影响其使用效果,并且目前功能单一的材料已经无法满足市场需求,开发多功能材料具有重要意义。

作为一门新兴的交叉学科方向,双功能纳米材料具有巨大的应用潜力。荧光磁性双功能纳米材料不仅具有磁性,还具有荧光特性,可以同时实现磁场控制和荧光标记。荧光磁性双功能纳米材料广泛应用于生物医学^[23,24]、磁流体密封、润滑、传感器等领域,对包装行业 also 具有重要意义,主要体现在防伪、绿色回收以及智能包装等领域,有望成为推动包装智能化升级的核心驱动力。Wang M.等^[25]将氨基官能化修饰的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米颗粒与CdTe量子点共价偶联,合成了一种荧光磁性纳米探针($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CdTe}-\text{NH}_2$)。该纳米探针具有生物亲和性和柔韧性,可以对羧酸快速产生响应,从而对带有羧酸的有害物质进行快速检测。Wan H. Q.等^[26]将羧酸修饰的多壁碳纳米管作为纳米载体与 Fe_3O_4 偶联后,将 Fe_3O_4 引入特定氨基并与硅烷偶联剂修饰的CdSe/CdS/ZnS共价偶联,从而合成出磁性荧光纳米复合材料。碳纳米管的加入为 Fe_3O_4 纳米颗粒的优先生长提供了大量的成核位点,避免了 Fe_3O_4 纳米粒子的团聚。通过 SiO_2 包覆 Fe_3O_4 颗粒,并利用 SiO_2 表面的硅烷键与荧光

材料共价偶联^[3,25],实现纳米粒子的荧光磁性双功能化。由于 SiO_2 壳层较厚,这种方法制备的复合材料的饱和磁化强度会显著降低,限制了其在多种领域的应用。如果不使用 SiO_2 包覆,而是将荧光物质直接接枝到磁性纳米粒子上,又极易导致荧光猝灭,荧光强度低,这严重影响其使用效果^[27]。由于激发光和发射光都可能被磁性颗粒阻挡或吸收,因此需对磁性粒子与荧光物质之间进行有效的空间隔离。

本研究采用荧光染料RhB与聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG)共价偶联,合成一种荧光型表面活性剂PEG-RhB,随后将PEG-RhB对 Fe_3O_4 进行包覆,设计合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PEG-RhB}$ 荧光磁性复合材料,并分析其磁性能和荧光性能,在磁场-重力场耦合下实时观测荧光磁性双功能纳米粒子微结构。PEG作为一种具有无毒和良好生物相容性的表面活性剂,由于其具有较高的聚合度,会在 Fe_3O_4 与RhB之间形成有效的空间屏障。同时,用PEG-RhB包覆 Fe_3O_4 ,可以减少磁性粒子之间的磁偶极作用,提高粒子之间的分散稳定性,进一步避免磁性粒子之间的团聚现象。

2 实验部分

2.1 实验原料

氯化亚铁四水合物($\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99%)、三氯化铁六水合物($\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%)、4-二甲氨基吡啶(4-dimethylaminopyridine, DMAP, 99%)、1-乙基-(3-二甲氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐(1-ethyl-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide hydrochloride, EDCI, 98.5%)、聚乙二醇200(PEG200)、聚乙二醇400(PEG400),上海麦克林生化科技有限公司;氨水(NH_4OH , 25%~28%)、RhB(AR),阿拉丁生化科技股份有限公司。所有实验试剂均使用分析纯,无需进一步纯化,实验过程中均用去离子水。

2.2 实验仪器与设备

磁力搅拌器,HJ-4B型,常州苏瑞仪器有限公司;电子天平,ATX224R型,日本岛津公司;离心机,TG16-WS型,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;真空干燥箱,QZTDZF-6020型,东莞市勤卓环境测试设备有限公司;X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD),Rigaku Ultima IV型,日本理学公司;傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR),Nicolet iS 50型,

赛默飞世尔科技公司; 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM), Zeiss Sigma 300 型, 德国卡尔蔡司股份公司; 透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM), FEI Tecnai G2F 20 型, 美国 FEI 公司; 振动样品磁强计 (vibrating sample magnetometer, VSM), LakeShore 7404 型, 美国 LakeShore 公司; 荧光光谱仪, Hitachi F-4500 型, 日本日立公司; 荧光显微镜, Olympus IX73 型, 日本 OLYMPUS 公司; 非牛顿流体显微测试系统, FlowSense EO 2M 型, 丹麦丹迪动态公司; 永磁测试系统, TY1000 型, 长沙天恒测控技术有限公司。

2.3 实验制备

采用共沉淀法制备 Fe_3O_4 : 将 0.03 mol 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.015 mol 的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 mL 去离子水中; 将混合溶液从室温加热至 90 °C, 快速加入质量分数 25% 的 NH_4OH 溶液 (10 mL), 在剧烈搅拌下形成黑色沉淀, 悬浮液在 90 °C 下搅拌 1 h; 将沉淀物使用去离子水离心清洗 3 次, 以去除盐, 然后在 50 °C 条件下真空干燥。

PEG200-RhB 的制备: 将一定量的 RhB 和 DMAP 溶解在 30 mL 去离子水中, 在 0 °C 下搅拌 30 min; 加入 EDCI, 在室温条件下保持 4 h; 加入

PEG200 后升温至 50 °C, 继续反应 48 h; 将反应产物转移至透析袋 (分子质量 500 Da) 中并透析 48 h, 得到 PEG200-RhB 溶液。PEG400-RhB 的制备过程同 PEG200-RhB。PEG 中的羟基与 RhB 中的羧基发生酯化反应, 从而形成酯类化合物 PEG-RhB, 原理见图 1a。

Fe_3O_4 -PEG200-RhB 的制备: 称取 0.5 g 的 Fe_3O_4 加入至 20 g 的 PEG200-RhB 溶液中, 在 50 °C 下机械搅拌 24 h; 将沉淀物离心水洗 3 次后, 置于 50 °C 下进行干燥, 即得 Fe_3O_4 -PEG200-RhB 纳米颗粒。 Fe_3O_4 -PEG400-RhB 纳米颗粒制备过程同 Fe_3O_4 -PEG200-RhB。PEG-RhB 中的羟基会与 Fe_3O_4 表面的羟基形成氢键作用, 使得 PEG-RhB 成功接枝到 Fe_3O_4 表面, 相关原理见图 1b。

3 结果与讨论

3.1 物相表征

图 2a 为 Fe_3O_4 、 Fe_3O_4 -PEG200-RhB 和 Fe_3O_4 -PEG400-RhB 磁性纳米粒子的 XRD。从图 2a 中可以观察到明显的衍射峰, 衍射角 2θ 分别位于 30.27°、35.54°、43.33°、53.74°、57.42° 和 62.71° 处, 这些衍射峰分别对应于 (220)、(311)、(400)、

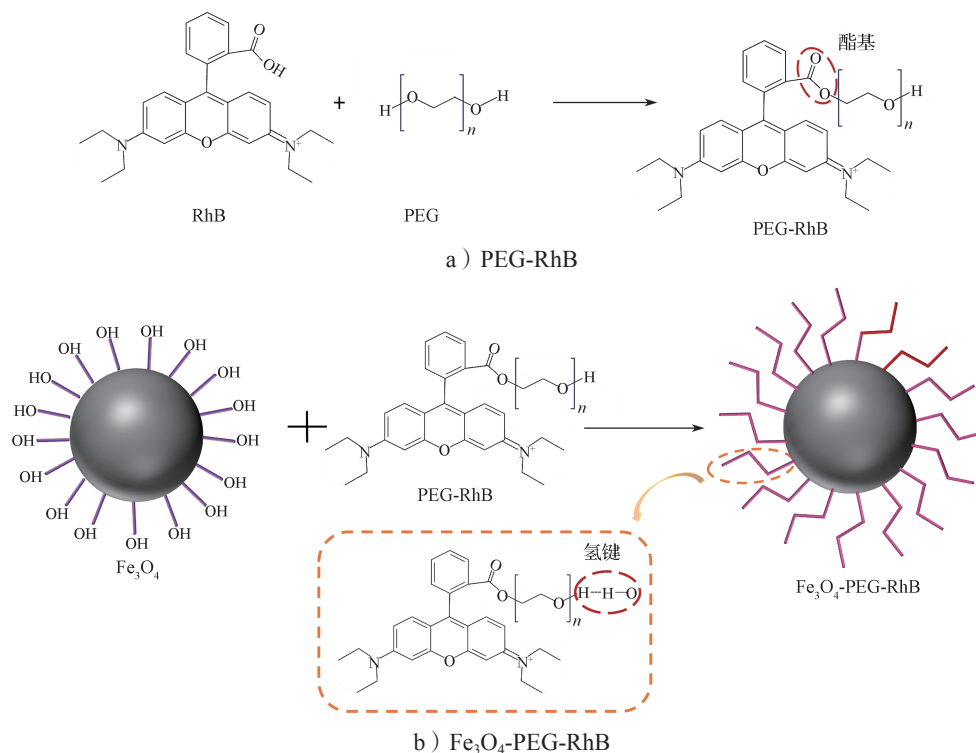


图 1 PEG-RhB 以及 Fe_3O_4 -PEG-RhB 的制备原理图

Fig. 1 Preparation of PEG-RhB and Fe_3O_4 -PEG-RhB

(422)、(511)和(440)晶面的反射,证明了样品属于Fd-3m空间群的立方反尖晶石结构^[28]。所有特征峰均与Fe₃O₄的PDF标准卡片(JCPDS 88-0866)重合,且没有观察到任何杂质峰。以上表征结果初步证明了高纯度和良好结晶度的Fe₃O₄纳米颗粒的成功合成。同时,所制备的Fe₃O₄-PEG-RhB纳米颗粒显示出与Fe₃O₄相似的峰,且未检测到其他峰,表明用PEG-RhB包裹Fe₃O₄后,晶体结构并未发生改变^[29]。根据XRD结果,用Scherrer公式来估计平均粒径^[30],得到样品Fe₃O₄、Fe₃O₄-PEG200-RhB和Fe₃O₄-PEG400-RhB的平均粒径分别为10.38, 10.79, 11.24 nm。可见,随着荧光包覆以及聚合度的增大,平均粒径逐渐增加,也进一步说明Fe₃O₄-PEG-RhB的成功制备。

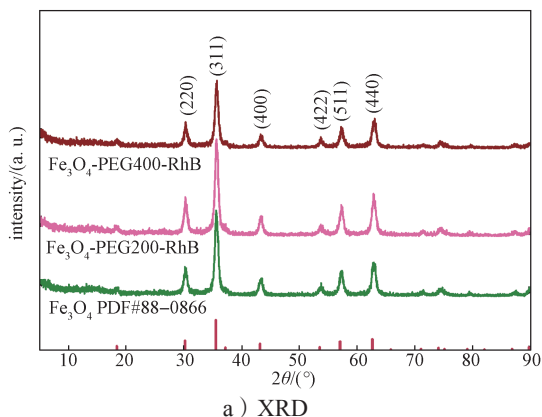


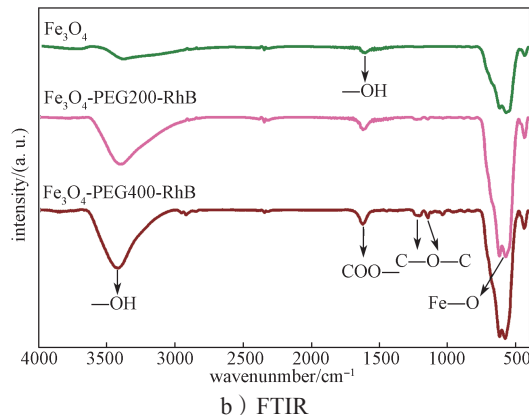
图2 Fe₃O₄、Fe₃O₄-PEG200-RhB和Fe₃O₄-PEG400-RhB的XRD和FTIR

Fig. 2 XRD and FTIR of Fe₃O₄, Fe₃O₄-PEG200-RhB and Fe₃O₄-PEG400-RhB

3.2 微观形貌

图3显示了Fe₃O₄、Fe₃O₄-PEG200-RhB和Fe₃O₄-PEG400-RhB磁性纳米粒子的表面形貌、晶体结构,以及粒度分布直方图。从图3可以清楚观察到:1) Fe₃O₄纳米颗粒呈均匀的球状,纳米颗粒倾向于团聚并形成更大的纳米团簇。通过TEM发现单个纳米粒子的层间距为0.259 nm,对应于Fe₃O₄的(311)晶面。同时,通过粒度分布直方图可以看出Fe₃O₄纳米颗粒的平均粒径约为9~10 nm。2) Fe₃O₄经过PEG200-RhB修饰后,其微观形貌并没有发生显著变化。从TEM发现,单个纳米粒子的层间距为0.302 nm,与Fe₃O₄的(220)晶面对应,证明了PEG200-RhB的修饰并不会改变Fe₃O₄纳米颗粒的晶体结构。同时,从粒度分布直方图可以看出,Fe₃O₄-PEG200-RhB平均粒径约为12~13 nm。3) 当PEG400-RhB包覆Fe₃O₄纳米颗粒后,纳米团簇现象明显减小,

图2b为Fe₃O₄、Fe₃O₄-PEG200-RhB和Fe₃O₄-PEG400-RhB磁性纳米粒子的FTIR光谱。位于566 cm⁻¹波段处的吸收峰归因于四面体和八面体中Fe—O键的伸缩振动^[31]。位于3390 cm⁻¹波段处存在一个较宽的吸收带,对应于Fe₃O₄颗粒表面—OH基团或水分子中—OH键的伸缩振动^[32]。Fe₃O₄-PEG400-RhB的伸缩振动峰强度明显增大,这些—OH键大部分来自PEG-RhB。位于1617 cm⁻¹波段处的吸收峰对应于—OH基团的拉伸振动。Fe₃O₄-PEG-RhB在位于1617 cm⁻¹附近的吸收峰强度明显变强,这是由PEG-RhB中COO—键的不对称拉伸振动引起的^[33]。与Fe₃O₄相比,Fe₃O₄-PEG-RhB在1157和1232 cm⁻¹波段处存在着C—O—C基团的拉伸振动^[34, 35]。这进一步证明了PEG-RhB成功键合在Fe₃O₄纳米粒子上。



其粒径更均匀,分散更稳定。在TEM中发现,单个纳米粒子的层间距为0.252 nm和0.479 nm,分别与Fe₃O₄的(311)晶面和(111)晶面相互对应,证明了Fe₃O₄的稳定存在。从粒度分布直方图可以看出,Fe₃O₄-PEG400-RhB的粒径约为12~14 nm。

3.3 磁性能分析

图4显示了Fe₃O₄、Fe₃O₄-PEG200-RhB和Fe₃O₄-PEG400-RhB磁性纳米粒子在室温下测量的磁滞回线。3种样品在室温下测得的磁滞回线近似为过原点的S型曲线^[36]。Fe₃O₄、Fe₃O₄-PEG200-RhB和Fe₃O₄-PEG400-RhB样品的矫顽力分别为22.01, 16.57, 15.71 Oe,剩磁分别为2.64, 1.83, 1.91 emu/g,表明3种材料均具有较低的矫顽力和剩磁,具有超顺磁性^[37]。Fe₃O₄、Fe₃O₄-PEG200-RhB和Fe₃O₄-PEG400-RhB样品的饱和磁化强度分别为74.45, 68.55, 69.43 emu/g,表明3种材料具有较高的磁化强度。同时对于Fe₃O₄-

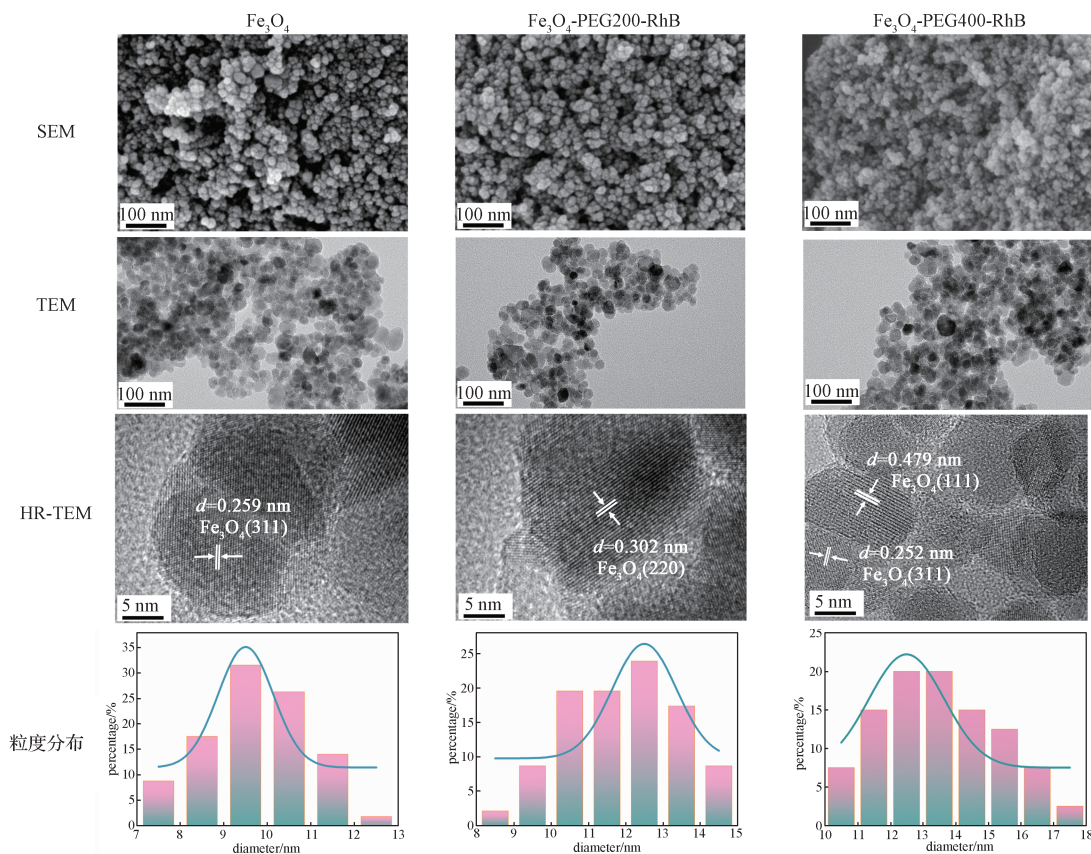
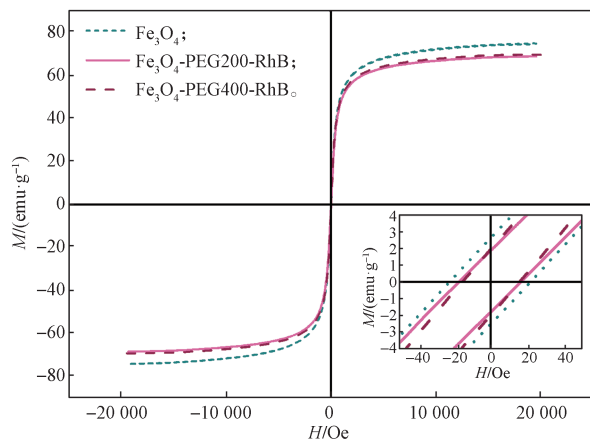


图3 SEM、TEM、HR-TEM 以及粒度分布直方图

Fig. 3 The images of SEM, TEM, HR-TEM and particle size distribution histogram

PEG-RhB 而言, 由于添加荧光非磁性物质, 样品的饱和磁化强度略微减小, 矫顽力基本保持不变, 可见荧光物质的加入并不会破坏 Fe_3O_4 的磁性能。所制备的复合纳米材料具有较大的磁化强度, 表现出强稳定性和对外部磁场的强响应性。

图4 Fe_3O_4 、 Fe_3O_4 -PEG200-RhB 以及 Fe_3O_4 -PEG400-RhB 的磁滞回线Fig. 4 Hysteresis loops of Fe_3O_4 , Fe_3O_4 -PEG200-RhB and Fe_3O_4 -PEG400-RhB

3.4 荧光性能分析

图 5a 为 RhB、 Fe_3O_4 -PEG200-RhB 以及 Fe_3O_4 -PEG400-RhB 磁性纳米粒子的荧光发射光谱图。利用波长为 554 nm 的激发光激发 3 种样品的荧光, 得到波段为 500~700 nm 发射光谱, 发射峰位于 581 nm 处^[38]。对比 RhB, Fe_3O_4 -PEG-RhB 荧光发射强度略微降低, 波峰宽度变窄, 这是由于磁性纳米粒子存在, RhB 发射光发生能量转移^[39]。图 5b~d 分别对应 RhB、 Fe_3O_4 -PEG200-RhB 和 Fe_3O_4 -PEG400-RhB 磁性纳米粒子的荧光显微镜图。3 种样品具有较好的荧光性能, 可以实现荧光可视化的实时监测。

图 6 为光学和磁场控制双系统下固含率为 2 mg/mL 的荧光磁性纳米粒子在分散液中的实时观测图。无磁场条件下, 荧光磁性纳米粒子在分散液中团聚为微米级团簇, 同时受到布朗力、流体作用力以及重力共同作用 (见图 6a)。在 234 mT 磁场条件下, 荧光磁性纳米粒子受到磁力作用, 发生磁矩的重新排列, 且在所有作用力的共同作用下, 沿磁感线方向轴排列, 呈微米级的链柱状, 并向同一方向运动 (见图 6b)。荧光磁性纳米粒子的成链原理如图 6c 所示。

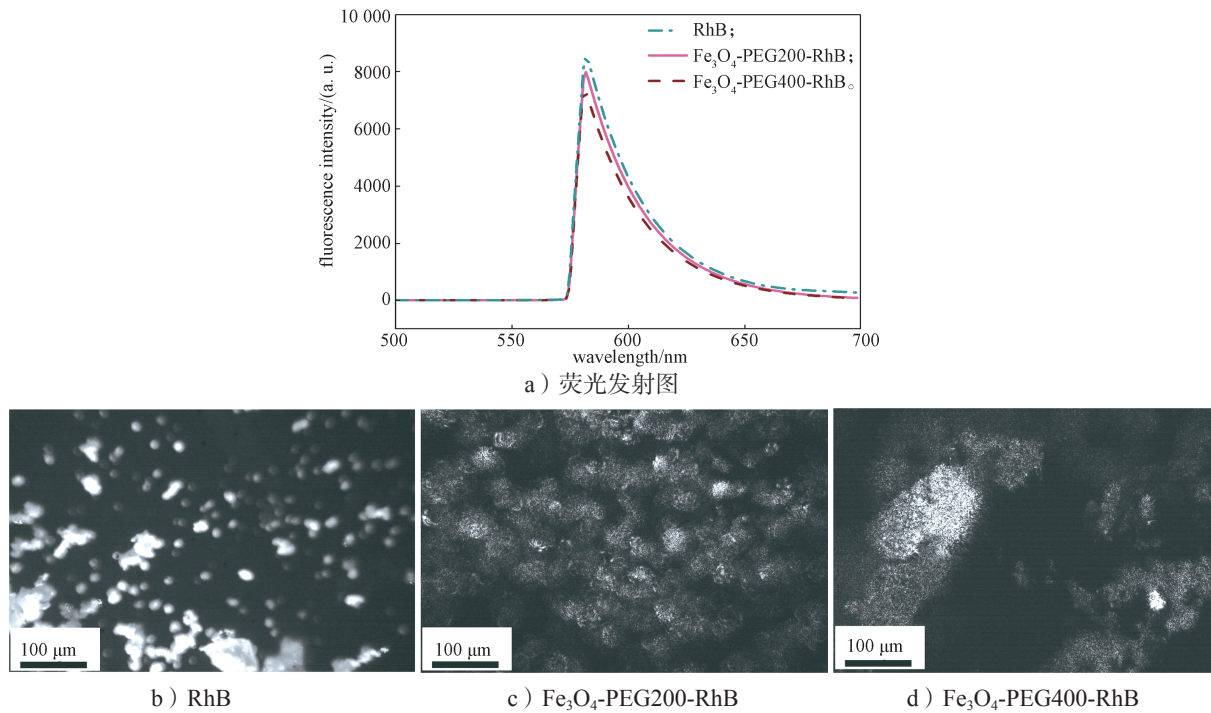


图5 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PEG200-RhB}$ 以及 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PEG400-RhB}$ 的荧光发射图以及荧光显微镜图

Fig. 5 Fluorescence emission spectra and fluorescence microscope images of Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PEG200-RhB}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PEG400-RhB}$

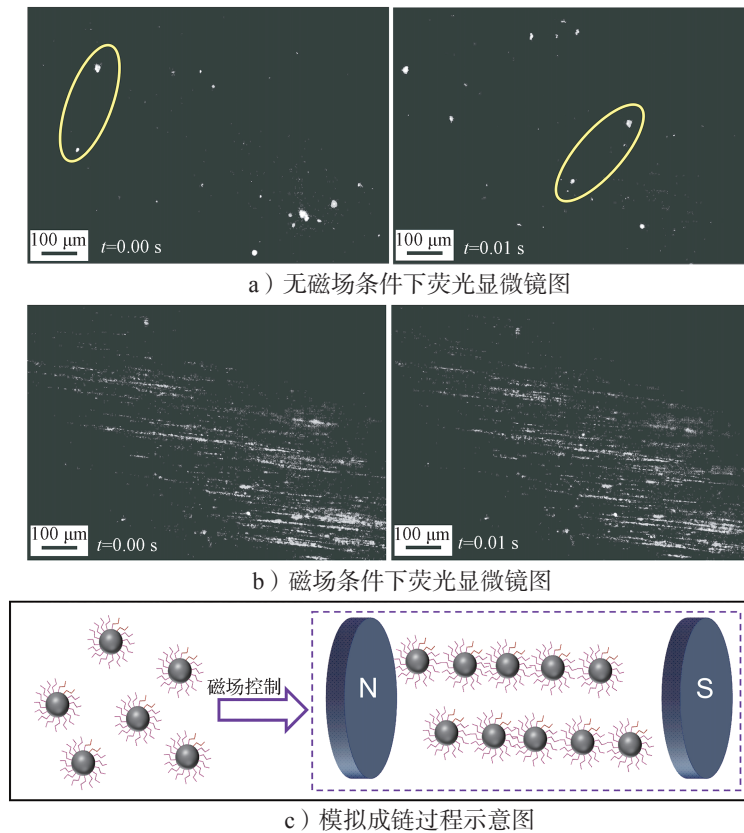


图6 在磁场条件下用光学系统观察荧光磁性纳米粒子的运动以及模拟成链过程示意图

Fig. 6 The motion of fluorescent magnetic particles observed by optical system under the conditions of magnetic field and simulation into a chain process diagram

4 结论

本研究采用共沉淀法合成结晶性好、纯度高的 Fe_3O_4 纳米粒子,解决了单一磁性纳米粒子易发生团聚和应用范围受限等问题。首先将PEG与RhB共价偶联,然后通过氢键作用将PEG-RhB成功键合到 Fe_3O_4 表面。 Fe_3O_4 -PEG-RhB复合材料粒径为10~15 nm的纳米球,分散均匀,矫顽力较低,具有超顺磁性。同时,在荧光分光光度计和荧光显微镜下观察到 Fe_3O_4 -PEG-RhB材料具有良好的发光性能,并在磁场-重力场耦合下实时观测了制备的荧光磁性双功能纳米粒子的链结构。 Fe_3O_4 -PEG-RhB荧光磁性纳米粒子的成功制备不仅对磁流体密封性能及其流变行为的微观机理研究具有重要意义,还将在防伪、绿色回收和智能监测等领域为包装行业注入创新动力。

参考文献:

- [1] ZHOU Q X, LI J, WANG M Y, et al. Iron-Based Magnetic Nanomaterials and Their Environmental Applications[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2016, 46(8): 783-826.
- [2] ZHANG Q Q, YANG X Y, GUAN J Q. Applications of Magnetic Nanomaterials in Heterogeneous Catalysis[J]. ACS Applied Nano Materials, 2019, 2(8): 4681-4697.
- [3] YILMAZ E, SARP G, UZCAN F, et al. Application of Magnetic Nanomaterials in Bioanalysis[J]. Talanta, 2021, 229: 122285.
- [4] KOC K, KARAKUS B, RAJAR K, et al. Synthesis and Characterization of $\text{ZnS}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ Fluorescent-Magnetic Bifunctional Nanospheres[J]. Superlattices and Microstructures, 2017, 110: 198-204.
- [5] FATIMAH I, FADILLAH G, YUDHA S P. Synthesis of Iron-Based Magnetic Nanocomposites: A Review[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2021, 14(8): 103301.
- [6] SOBCZAK-KUPIEC A, VENKATESAN J, ALHATHAL ALANEZI A, et al. Magnetic Nanomaterials and Sensors for Biological Detection[J]. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 2016, 12(8): 2459-2473.
- [7] YU S H, WANG Y, WAN Y Y, et al. Enhance Antimony Adsorption from Aquatic Environment by Microwave-Assisted Prepared Fe_3O_4 Nanospherolites[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2023, 30(41): 94401-94413.
- [8] LIANG Y X, JIANG L, XU S T, et al. Synthesis and Characterization of Fe_3O_4 Nanoparticles Prepared by Solvothermal Method[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2024, 33(13): 6804-6815.
- [9] ZHU K, JU Y M, XU J J, et al. Magnetic Nanomaterials: Chemical Design, Synthesis, and Potential Applications[J]. Accounts of Chemical Research, 2018, 51(2): 404-413.
- [10] BEHRENS S, APPEL I. Magnetic Nanocomposites[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2016, 39: 89-96.
- [11] GUL S, KHAN S B, REHMAN I U, et al. A Comprehensive Review of Magnetic Nanomaterials Modern Day Theranostics[J]. Frontiers in Materials, 2019, 6: 179.
- [12] GAO H, ZHAO X, CHEN S J. AIEgen-Based Fluorescent Nanomaterials: Fabrication and Biological Applications[J]. Molecules, 2018, 23(2): 419.
- [13] XIAO D L, QI H X, TENG Y, et al. Advances and Challenges of Fluorescent Nanomaterials for Synthesis and Biomedical Applications[J]. Nanoscale Research Letters, 2021, 16(1): 167.
- [14] HE X H, HU L Q, ZOU L S, et al. Enhanced Fluorescence Properties of Flexible Waterborne Polyurethane Films by Blocking Fluorescein Isothiocyanate (FITC)[J]. Materials Letters, 2021, 293: 129668.
- [15] WANG X Y, LIU L, ZHU S X, et al. Preparation of Organic Fluorescent Nanocomposites and Their Application in DNA Detection[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 520: 72-77.
- [16] HE Y F, CHEN J W, AN C Z, et al. Fluorescence Characteristics of CdTe Quantum Dot Colloids Below the Freezing Point[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125: 9916-9922.
- [17] LAN J W, CHEN J Y, LI N X, et al. Microfluidic Generation of Magnetic-Fluorescent Janus Microparticles for Biomolecular Detection[J]. Talanta, 2016, 151: 126-131.
- [18] WANG S N, LIU S, ZHANG J Y, et al. Highly Fluorescent Nitrogen-Doped Carbon Dots for the Determination and the Differentiation of the Rare Earth Element Ions[J]. Talanta, 2019, 198: 501-509.

- [19] REINECK P, GIBSON B C. Bioimaging: Near-Infrared Fluorescent Nanomaterials for Bioimaging and Sensing[J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(2): 201770011.
- [20] 杨 玲, 王亚虎, 龚 果, 等. 稀土上转换荧光材料的多模态发光调控及包装防伪应用 [J]. *包装学报*, 2023, 15(5): 78–94.
- [21] WU L Y, WANG X, HUANG J, et al. Switch-Type Near-Infrared Fluorescent Probes for Hg^{2+} Based on Rhodamines[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2022, 429: 113936.
- [22] LI L Q, LIU Z H. A Colorimetric and Fluorescent Sensor for Iron Recognition Based on Rhodamine Derivative[J]. *Journal of Fluorescence*, 2017, 27(2): 427–431.
- [23] LUO C L, YU B, QI Q, et al. Construction of Magnetic-Fluorescent Bifunctional Nanoparticles via Miniemulsion Polymerization for Cell Imaging[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 613: 126062.
- [24] WU T, PAN H Y, CHEN R B, et al. Preparation and Properties of Magnetic Fe_3O_4 Hollow Spheres Based Magnetic-Fluorescent Nanoparticles[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 689: 107–113.
- [25] WANG M, FEI X F, LÜ S W, et al. Synthesis and Characterization of a Flexible Fluorescent Magnetic $Fe_3O_4@SiO_2/CdTe-NH_2$ Nanoprobe[J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2018, 186: 307–316.
- [26] WAN H Q, LI C, GAO Z, et al. Facile and Efficient Synthesis of Magnetic Fluorescent Nanocomposites Based on Carbon Nanotubes[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(7): 8928–8934.
- [27] BERTORELLE F, WILHELM C, ROGER J, et al. Fluorescence-Modified Superparamagnetic Nanoparticles: Intracellular Uptake and Use in Cellular Imaging[J]. *Langmuir*, 2006, 22(12): 5385–5391.
- [28] LINGAMDINNE L P, CHANG Y Y, YANG J K, et al. Biogenic Reductive Preparation of Magnetic Inverse Spinel Iron Oxide Nanoparticles for the Adsorption Removal of Heavy Metals[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 307: 74–84.
- [29] YANG T, ZHAO Q, HU M, et al. Tribological Behavior of Novel Core-Shell $Fe_3O_4@PEG$ Nano-Additives[J]. *Tribology Letters*, 2022, 70(4): 116.
- [30] RODRÍGUEZ-ARCO L, LÓPEZ-LÓPEZ M T, DURÁN J D G, et al. Stability and Magnetorheological Behaviour of Magnetic Fluids Based on Ionic Liquids[J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2011, 23(45): 455101.
- [31] HAJALILOU A, FERREIRA L P, MELO JORGE M E, et al. Superparamagnetic $Ag-Fe_3O_4$ Composites Nanoparticles for Magnetic Fluid Hyperthermia[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2021, 537: 168242.
- [32] MOHAMMADI M A, ASGHARI S, ASLIBEIKI B. Surface Modified Fe_3O_4 Nanoparticles: A Cross-Linked Polyethylene Glycol Coating Using Plasma Treatment[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 25: 101271.
- [33] ANIL A C, GOVINDAN K, RANGARAJAN M, et al. Synthesis of Poly (Ethylene Glycol) (PEG)-capped Fe_3O_4 Nanoclusters by Hydrothermal Method[C]//IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, [S. l.]: IOP Publishing, 2019, 577: 012153.
- [34] MALLICK N, ASFER M, ANWAR M, et al. Rhodamine-Loaded, Cross-Linked, Carboxymethyl Cellulose Sodium-Coated Super-Paramagnetic Iron Oxide Nanoparticles: Development and in Vitro Localization Study for Magnetic Drug-Targeting Applications[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 481: 51–62.
- [35] SAS S, DANKO M, BIZOVSKÁ V, et al. Highly Luminescent Hybrid Materials Based on Smectites with Polyethylene Glycol Modified with Rhodamine Fluorophore[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 138: 25–33.
- [36] ANTARNUSA G, SUHARYADI E. A Synthesis of Polyethylene Glycol(PEG)-Coated Magnetite Fe_3O_4 Nanoparticles and Their Characteristics for Enhancement of Biosensor[J]. *Materials Research Express*, 2020, 7(5): 056103.
- [37] ASRI N S, TETUKO A P, ESMAWAN A, et al. Syntheses of Ferrofluids Using Polyethylene Glycol (PEG) Coated Magnetite (Fe_3O_4), Citric Acid, and Water as the Working Liquid in a Cylindrical Heat Pipe[J]. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2021, 25: 100654.
- [38] 朱彦涛, 张志刚. 氨基硅烷修饰的荧光磁性复合纳米粒子的合成 [J]. *山西大学学报 (自然科学版)*, 2019, 42(2): 395–399.
- [39] YIN N Q, LI P, XU X L, et al. A Dual-Functional

Ferroferric Oxide/Quantum Dots Theranostic Nanoplatfrom for Fluorescent Labeling and Photothermal Therapy[J]. Particle & Particle Systems

Characterization, 2021, 38(6): 2100043.

(责任编辑: 邓 彬)

Synthesis and Properties of Fluorescent Magnetic Nanoparticles

TONG Jingjing, XIE Tao, LI Xianggang, ZHEN Hongli, YIN Qianmei, FENG Yan

(College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: In order to realize the fluorescence magnetic bifunctionalization of nanoparticles, a bifunctional composite material with high fluorescence superparamagnetism was successfully designed. The rhodamine B (RhB) dye was covalently coupled with polyethylene glycol (PEG), and then the polyethylene glycol-rhodamine B (PEG-RhB) was successfully bonded to the surface of the ferric oxide (Fe_3O_4) through the hydrogen bonding. An effective space barrier was established due to the presence of PEG, which not only prevented the agglomeration of Fe_3O_4 nanoparticles through the magnetic dipole interaction, but also reduced the direct contact between RhB and the surface of magnetic particles. Moreover, the chain structure of magnetic nanoparticles can be observed in real time under the condition of magnetic field-gravity field coupling, which has great application potential in targeted therapy, fluorescence labeling and magnetic fluid seal and so on.

Keywords: fluorescent magnetic nanoparticle; Fe_3O_4 ; fluorescence labeling; Rhodamine B(RhB)