



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101886283 A

(43) 申请公布日 2010. 11. 17

(21) 申请号 201010208253. X

G01N 33/532 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 06. 24

G01N 33/53 (2006. 01)

(71) 申请人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市浙江大学玉泉校区周亦卿科技大楼 307

(72) 发明人 潘敏 杨昊 惠国华 吴莉莉
陈裕泉

(74) 专利代理机构 杭州之江专利事务所 33216
代理人 连寿金

(51) Int. Cl.

C25D 11/10 (2006. 01)

C25D 11/12 (2006. 01)

C25D 3/12 (2006. 01)

C25D 3/38 (2006. 01)

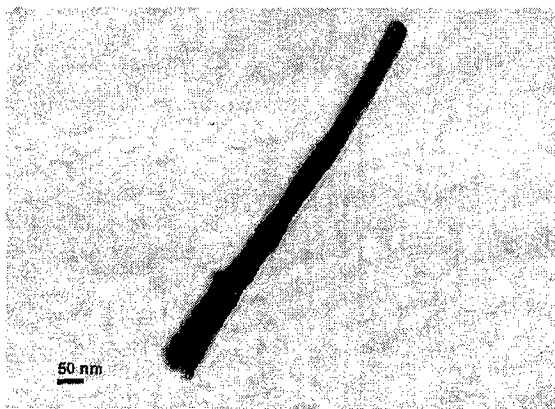
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种磁性编码纳米线的制备方法及其用途

(57) 摘要

一种磁性编码纳米线的制备方法及其用途, 通过制备时进行磁性编码, 可作为标记物用于多元同步免疫检测, 其特征在于: 通过电化学沉积技术, 在阳极氧化铝模板的纳米盲孔内, 分层分别进行磁性 / 非磁性材料的电化学沉积, 以不同的沉积顺序作为不同的编码, 例如: 磁性, 磁性 / 非磁性, 非磁性 / 磁性 / 非磁性, 通过功能基团表面修饰, 将磁性编码纳米线与不同待测抗原的相应抗体进行交联制备生物探针, 以磁性检测技术为基础进行解码, 实现多元免疫检测。与现有技术相比, 本发明的优点是: 此磁性编码纳米线作为标记物用于多元同步免疫检测, 结构简单, 成本较低, 可用标记物较多, 不同编码标记物的分析条件一致。



1. 一种磁性编码纳米线的制备方法,其特征在于采用以下步骤:

A) 制备阳极氧化铝模板:将铝箔裁剪成合适尺寸,经电化学抛光、清洗后置于 0.3M 草酸溶液中,冰浴,电压 40V 阳极氧化 1 小时;然后把氧化后的模板在磷酸和铬酸混合液中浸泡 1 小时,再重复前面相同的氧化步骤;最后进行阶梯降压处理,获得多孔阳极氧化铝模板,混合液中磷酸和铬酸的摩尔比为 3 : 1;

B) 配制电解液:分别配制铁电解液,镍电解液,铜电解液备用,其中:

铁电解液由 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 100g/L, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 15g/L, MgSO_4 30g/L, 抗坏血酸 1g/L, 丙三醇 2mg/L 混合而成,调 pH 值至 3;

镍电解液由 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 60g/L, 硼酸 30g/L, MgSO_4 30g/L, Na_2SO_4 5g/L, 混合而成,调 pH 值至 3;

铜电解液由 CuSO_4 20g/L, MgSO_4 20g/L, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 15g/L 混合而成,调 pH 值至 3;

C) 制备磁性编码纳米线:分别以阳极氧化铝模板和铅板作为阳极和阴极,采用 50Hz 交流电,根据制作纳米线的金属材料在相应的电解液中进行电化学沉积,然后用饱和氯化锡去除电化学沉积后所获得的模板铝基体,将模板浸入氢氧化钠溶液中溶解去除,用去离子水反复清洗、磁座沉降至溶液 $\text{pH} = 7.0$,经超声处理后得到均匀分散的相应纳米线溶液。

2. 根据权利要求 1 所述的磁性编码纳米线的制备方法,其特征在于:阶梯降压是在二次氧化后,每隔 10 分钟降低一次氧化电压,每次降压 2V,直到电压降到 10V 为止,以减薄和均匀化阳极氧化铝模板的阻挡层。

3. 根据权利要求 1 所述的磁性编码纳米线的制备方法,其特征在于:用于制作纳米线的金属材料选用磁性材料铁或者镍,以及非磁性材料铜。

4. 一种磁性编码纳米线的用途,其特征在于:该磁性编码纳米线作为免疫检测用的多标记物。

一种磁性编码纳米线的制备方法及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种免疫检测用的标记物,磁性编码纳米线的制备方法及其应用。

技术背景

[0002] 免疫分析中检测混合样品中的多组分,通常采用平行单组分分析法,该方法需要同步进行多个检测流程,检测设备复杂,试剂消耗多,且工作量过大。如何在单个流程内实现多个指标的同步检测,成为近年来免疫分析的研究热点。

[0003] 目前见于报道的多元同步免疫检测主要分为:空间分辨模式和多标记物模式。空间分辨模式需采用较为复杂的阵列装置,加工难度较大,并且对免疫试剂的固定技术要求较高,要求各个阵列点均匀一致,且不能相互粘连;尤其是在使用电化学的方式进行检测时,对电极阵列的要求更为严格,需要保持足够的距离以避免交叉反应;该方法对检测器的要求也较高,需要采用昂贵的阵列检测器,因此,在使用范围上受到一定的限制。

[0004] 多标记物模式中,以酶作标记物时,不同的标记物通常具有截然不同的最优分析条件,简单地在同一分析体系中联合使用多种标记物,只能在不同标记物的最优分析条件中选择一个妥协性条件,由此导致了分析效果的降低,标记物越多,选择难度越大;而在诸如光学或电化学检测方式中,不同标记物的分辨效率往往有限,信号重叠问题有时候非常突出,因此,近年来此方法的研究热度已大为降低。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种磁性编码纳米线的制备技术,以及用该纳米线为多元同步免疫检测提供一种崭新的标记物。

[0006] 本发明的磁性编码纳米线采用电化学沉积技术,在阳极氧化铝模板上的纳米盲孔内,分层分别进行磁性/非磁性材料的电化学沉积。

[0007] 所述的磁性材料为铁、镍中的一种;所述非磁性材料为铜金属。

[0008] 所述的阳极氧化铝模板的纳米盲孔分布均匀,彼此平行且垂直于模板表面,呈高度有序的正六边形排列。纳米盲孔平均直径为 50nm,纳米盲孔密度为 10^6 个/ mm^2 ,纳米盲孔道深度为 $10\ \mu\text{m}$ 。

[0009] 所述的磁性编码纳米线直径为 50nm,深度为 750nm。

[0010] 一种磁性编码纳米线的制备方法,其特征在于采用以下步骤:

[0011] A) 制备阳极氧化铝模板:将铝箔裁剪成合适尺寸,经电化学抛光、清洗后置于 0.3M 草酸溶液中,冰浴,电压 40V 阳极氧化 1 小时;然后把氧化后的模板在磷酸和铬酸混合液中浸泡 1 小时,再重复前面相同的氧化步骤;最后进行阶梯降压处理,获得多孔阳极氧化铝模板,混合液中磷酸和铬酸的摩尔比为 3:1;

[0012] B) 配制电解液:分别配制铁电解液,镍电解液,铜电解液备用,其中:

[0013] 铁电解液由 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 100g/L, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 15g/L, MgSO_4 30g/L, 抗坏血酸 1g/L, 丙三醇 2mg/L 混合而成,调 pH 值至 3;

[0014] 镍电解液由 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 60g/L, 硼酸 30g/L, MgSO_4 30g/L, Na_2SO_4 5g/L, 混合而成, 调 pH 值至 3;

[0015] 铜电解液由 CuSO_4 20g/L, MgSO_4 20g/L, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 15g/L 混合而成, 调 pH 值至 3;

[0016] C) 制备磁性编码纳米线: 分别以阳极氧化铝模板和铅板作为阳极和阴极, 采用 50Hz 交流电, 根据制作纳米线的金属材料在相应的电解液中进行电化学沉积, 然后用饱和氯化锡去除电化学沉积后所获得的模板铝基体, 将模板浸入氢氧化钠溶液中溶解去除, 用去离子水反复清洗、磁座沉降至溶液 $\text{pH} = 7.0$, 经超声处理后得到均匀分散的相应纳米线溶液。

[0017] 所述的阶梯降压是在二次氧化后, 每隔 10 分钟降低一次氧化电压, 每次降压 2V, 直到电压降到 10V 为止, 以减薄和均匀化阳极氧化铝模板的阻挡层; 用于制作纳米线的金属材料选用磁性材料铁或者镍, 以及非磁性材料铜。

[0018] 一种磁性编码纳米线的用途, 其特征在于: 该磁性编码纳米线作为免疫检测用的多标记物。

[0019] 同现有技术相比较, 本发明的优点是: 本磁性编码纳米线作为标记物用于多元同步免疫检测, 结构简单、成本较低、可用标记物较多, 不同编码标记物的分析条件一致。

附图说明

[0020] 图 1 为多孔阳极氧化铝模板 FSEM 图

[0021] 图 2 为 Fe 纳米线的 TEM 形貌图

具体实施方式

[0022] 实施例 1:

[0023] 制备阳极氧化铝模板

[0024] 将铝箔裁剪成合适尺寸, 经电化学抛光、清洗后置于 0.3M 草酸溶液中, 冰浴, 电压 40V 阳极氧化 1 小时; 然后把氧化后的模板在磷酸和铬酸混合溶液 (摩尔比 10 : 3) 中浸泡 1 小时, 再重复前面相同的氧化步骤; 最后进行阶梯降压处理, 即可获得多孔阳极氧化铝模板。

[0025] 配制电解液

[0026] 铁电解液由 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 100g/L, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 15g/L, MgSO_4 30g/L, 抗坏血酸 1g/L, 丙三醇 2mg/L 混合而成, 调 pH 值至 3;

[0027] 铜电解液由 CuSO_4 20g/L, MgSO_4 20g/L, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 15g/L 混合而成, 调 pH 值至 3。

[0028] 制备铁纳米线

[0029] 分别以阳极氧化铝模板和铅板作为两个电极, 采用 50Hz 交流电, 在铁电解液中进行电化学沉积, 沉积电压 15V, 沉积时间 5min, 制成铁纳米线。

[0030] 制备铁 / 铜纳米线

[0031] 分别以阳极氧化铝模板和铅板作为两个电极, 采用 50Hz 交流电, 首先在铁电解液中进行电化学沉积, 沉积电压 15V, 沉积时间 4min; 然后, 超声水洗, 在铜电解液中进行超声处理 5 分钟, 在铜电解液中进行电化学沉积, 沉积电压 15V, 沉积时间 1min, 获得铁 / 铜纳米线。

[0032] 制备铜 / 铁 / 铜纳米线

[0033] 分别以阳极氧化铝模板和铅板作为两个电极,采用 50Hz 交流电,首先在铜电解液中进行电化学沉积,沉积电压 15V,沉积时间 0.5min;然后,超声水洗,在铁电解液中超声处理 5 分钟,在铁电解液中进行电化学沉积,沉积电压 15V,沉积时间 4min;超声水洗后,在铜电解液中超声处理 5 分钟,在铜电解液中进行电化学沉积,沉积电压 15V,沉积时间 0.5min,获得铜 / 铁 / 铜纳米线。

[0034] 分别用饱和氯化锡去除不同电沉积后所获得的模板铝基体,将模板浸入 1mol/L 氢氧化钠溶液中去掉,用去离子水反复清洗、磁座沉降至溶液 $\text{pH} = 7.0$,经超声处理得到均匀分散的铁、铁 / 铜、铜 / 铁 / 铜纳米线溶液。

[0035] 实施例 2 :

[0036] 制备阳极氧化铝模板

[0037] 将铝箔裁剪成合适尺寸,经电化学抛光、清洗后置于 0.3M 草酸溶液中,冰浴,电压 40V 阳极氧化 1 小时;然后把氧化后的模板在磷酸和铬酸混合溶液(摩尔比 10 : 3)中浸泡 1 小时,再重复前面相同的氧化步骤;最后进行阶梯降压处理,即可获得所需的阳极氧化铝模板。

[0038] 配制电解液

[0039] 镍电解液由 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 60g/L,硼酸 30g/L, MgSO_4 30g/L, Na_2SO_4 5g/L,混合而成,调 pH 值至 3;

[0040] 铜电解液由 CuSO_4 20g/L, MgSO_4 20g/L, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 15g/L 混合而成,调 pH 值至 3。

[0041] 制备镍纳米线

[0042] 分别以阳极氧化铝模板和铅板作为两个电极,采用 50Hz 交流电,在镍电解液中进行电化学沉积,沉积电压 15V,沉积时间 5min,获得镍纳米线。

[0043] 制备镍 / 铜纳米线

[0044] 分别以阳极氧化铝模板和铅板作为两个电极,采用 50Hz 交流电,首先在镍电解液中进行电化学沉积,沉积电压 15V,沉积时间 4min;然后,超声水洗,在铜电解液中进行超声处理 5 分钟,在铜电解液中进行电化学沉积,沉积电压 15V,沉积时间 1min,获得镍 / 铜纳米线。

[0045] 制备铜 / 镍 / 铜纳米线

[0046] 分别以阳极氧化铝模板和铅板作为两个电极,采用 50Hz 交流电,首先在铜电解液中进行电化学沉积,沉积电压 15V,沉积时间 0.5min;然后,超声水洗,在镍电解液中超声处理 5 分钟,在镍电解液中进行电化学沉积,沉积电压 15V,沉积时间 4min;最后,超声水洗,在铜电解液中超声处理 5 分钟,在铜电解液中进行电化学沉积,沉积电压 15V,沉积时间 0.5min,获得铜 / 镍 / 铜纳米线。

[0047] 分别用饱和氯化锡去除不同电沉积后所获得的模板铝基体,将模板浸入 1mol/L 氢氧化钠溶液中去掉,用去离子水反复清洗、磁座沉降至溶液 $\text{pH} = 7.0$,经超声处理得到均匀分散的镍、镍 / 铜、铜 / 镍 / 铜纳米线溶液。

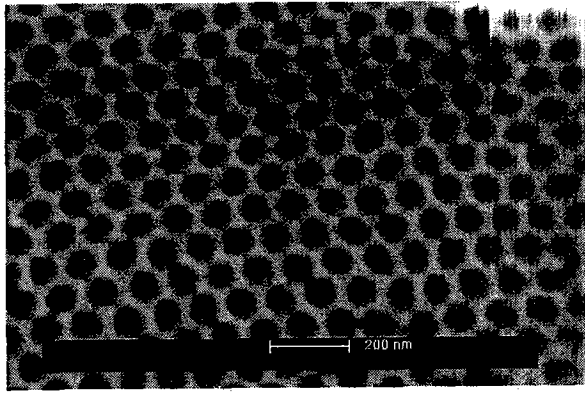


图 1

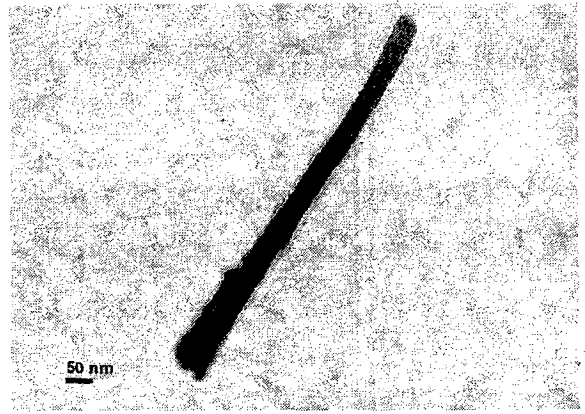


图 2

专利名称(译)	一种磁性编码纳米线的制备方法及其用途		
公开(公告)号	CN101886283A	公开(公告)日	2010-11-17
申请号	CN201010208253.X	申请日	2010-06-24
[标]申请(专利权)人(译)	浙江大学		
申请(专利权)人(译)	浙江大学		
当前申请(专利权)人(译)	浙江大学		
[标]发明人	潘敏 杨昊 惠国华 吴莉莉 陈裕泉		
发明人	潘敏 杨昊 惠国华 吴莉莉 陈裕泉		
IPC分类号	C25D11/10 C25D11/12 C25D3/12 C25D3/38 G01N33/532 G01N33/53		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种磁性编码纳米线的制备方法及其用途，通过制备时进行磁性编码，可作为标记物用于多元同步免疫检测，其特征在于：通过电化学沉积技术，在阳极氧化铝模板的纳米盲孔内，分层分别进行磁性/非磁性材料的电化学沉积，以不同的沉积顺序作为不同的编码，例如：磁性，磁性/非磁性，非磁性/磁性/非磁性，通过功能基团表面修饰，将磁性编码纳米线与不同待测抗原的相应抗体进行交联制备生物探针，以磁性检测技术为基础进行解码，实现多元免疫检测。与现有技术相比，本发明的优点是：此磁性编码纳米线作为标记物用于多元同步免疫检测，结构简单，成本较低，可用标记物较多，不同编码标记物的分析条件一致。

