

核壳结构柠檬酸改性纳米磁性颗粒的特性研究^{*}

张 伟^{1,2}, 沈 辉¹, 谢民强³, 朱燕娟², 胡孙林¹, 邓颖宇², 黎宪静¹

(1. 中山大学太阳能系统研究所, 广东 广州 510275;

2. 广东工业大学物理与光电工程学院, 广东 广州 510006;

3. 中山大学附属第三医院, 广东 广州 510630)

摘 要: 采用了两步法制备柠檬酸改性纳米 Fe_3O_4 磁性颗粒。对样品进行了傅立叶红外光谱 (FTIR)、Zeta 电位分析、透射电镜 (TEM)、热重分析 (TG) 和磁化曲线测定等表征分析, 并对柠檬酸吸附特性进行了研究。所得柠檬酸改性 Fe_3O_4 纳米颗粒粒径约为 30 nm, 磁性颗粒饱和磁化强度可达 38.9 emu/g , 可用于药物载体研究。

关键词: 纳米颗粒; 表面改性; 吸附

中图分类号: TQ586.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2008) 02-0058-04

纳米磁性颗粒由于在生物、药物诊断及治疗等方面均有应用, 特别是癌症肿瘤治疗方面广泛的应用而成为在磁靶向、磁缓释、磁热疗等生物医学领域的研究热点^[1-3]。柠檬酸是具有 3 个羧基的有机酸, 它不但能与 Fe_3O_4 磁性颗粒表面进行化学反应结合, 也能与带有胺基的药物很好地稳定连接^[4-6]。本论文采用柠檬酸作为纳米磁性材料中“核壳型”纳米磁性分散介质的“壳”部, 研究了制备柠檬酸改性磁性颗粒的方法, 并对其壳与核之间吸附改性的量、改性连接方式等吸附特性进行探索研究, 以期能与药物连接提供合适的载体, 拓宽在生物医学领域的应用。

1 实 验

1.1 样品制备

本论文采用“二步法”制备水基磁性液体, 即先用化学共沉淀法合成纳米 Fe_3O_4 磁性颗粒再进行柠檬酸改性^[7-8]。实验用仪器有: HSG-IB-2 型恒温水浴锅 (上海仪表供销公司), PHS-25 型 pH 计 (上海虹益仪器厂), LD4-2A 型离心机 (北京医用离心机厂), KQ3200E 型超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司)。实验用试剂有: 分析纯 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\varphi = 25\%$ 氨水和柠檬酸, 实验用水均为蒸馏水。

配制摩尔比 2:1 的 FeCl_2 与 FeCl_3 混合溶液, 加入适量 $\varphi = 25\%$ 氨水, 在 90°C 水浴温度下, 快速搅拌, 反应 30 min 得到纳米磁性颗粒, 经蒸馏

水清洗后、超声制成水基纳米 Fe_3O_4 磁性颗粒溶胶, 取一定体积的溶胶 (在 90°C 温度下真空干燥制得纳米 Fe_3O_4 磁性颗粒作为测试样品), 再取一定体积的溶胶, 调节体系 pH 值后, 按一定比例关系缓慢均匀加入柠檬酸, 于 80°C 水浴中连续搅拌反应 30 min 制得磁性液体; 磁性液体经蒸馏水清洗、超声分散、离心处理后制备磁性液体, 并在 90°C 温度下真空干燥即得稳定均匀的纳米磁性颗粒并储存在冰箱中。

1.2 样品测试

本实验通过傅立叶红外光谱仪分析了表面改性剂与 Fe_3O_4 磁性颗粒的连接化学键, 用 Zeta 电位仪对磁性液体的表面吸附电位进行了表征分析, 用热失重 TG 测定柠檬酸的吸附含量, 用扫描电镜分析磁性液体中溶胶颗粒的粒径分布, 用透射电镜观察 Fe_3O_4 晶粒大小, 用振动样品磁强计测定磁性材料的饱和磁化强度。

2 结果与讨论

利用傅立叶红外光谱仪分析了表面改性剂柠檬酸与磁性颗粒的连接化学键。图 1 红外光谱图线中曲线 1 是 Fe_3O_4 裸磁性颗粒红外谱, 在 560 cm^{-1} 出现了 Fe_3O_4 特征吸收峰, 曲线 2 是柠檬酸改性后的红外谱, 对比曲线 1 可以看出: 改性后在 1625 和 1396 cm^{-1} 出现的特征吸收峰为 COOM 所产生的 (M 代表金属离子)^[9-10], 可看成柠檬酸的羧基与 Fe_3O_4 磁性颗粒表面的水解氢氧根反应, 由此可见

* 收稿日期: 2007-09-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30672297); 广东省自然科学基金资助项目 (07300540)

作者简介: 张 伟 (1968 年生), 男, 博士后, 副教授; 通讯联系人: 沈 辉; E-mail: shenhui1956@vip.163.com

柠檬酸以羧化物方式成功地吸附在纳米 Fe_3O_4 磁性颗粒表面^[11]。

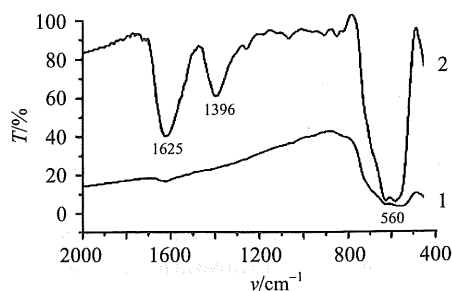
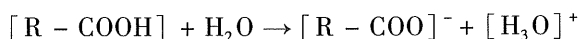


图1 柠檬酸改性磁性颗粒的红外光谱图

Fig. 1 The IR curve of magnetic particles modified by citric acid

用 Zeta 电位仪对磁性液体的表面吸附电位进行了表征分析。由图 2 可得: 图中下图线 (标识 ▲) 柠檬酸改性磁性液体的 Zeta 电位全为负, 且随着 pH 值的增加而降低。图中上图线 (标识 ●) 裸 Fe_3O_4 颗粒分散在水中的磁性液体的等电点为 6.5 左右, 当 pH 值小于等电点时带正电, 反之带负电。通过柠檬酸改性磁性液体在图中的表面电位全为负, 可以判定柠檬酸已经很好的吸附于 Fe_3O_4 颗粒表面。而 Zeta 电位随着 pH 值的增加而降低是由柠檬酸的水解决定的:



溶液的 pH 值越高越利于方程往右边进行, 从而降低改性颗粒的表面电位。

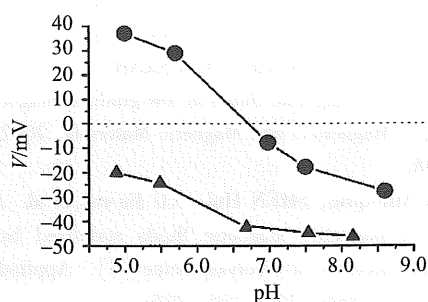


图2 柠檬酸改性磁性液体 Zeta 电位随 pH 变化曲线

Fig. 2 The Zeta potential curve of magnetic fluid as the pH chnging modified by citric acid

用热失重 TG (通 N_2 , $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) 测定柠檬酸的吸附含量^[12-13]。分析图 3 (a) 可得到: $140\text{ }^\circ\text{C}$ 以下的质量损失百分比一般为 2.74%, 为水分的损失; $140\sim 364\text{ }^\circ\text{C}$ 的质量损失则为改性层柠檬酸的损失, 百分比大概为 5.64%, 剩下的 91.62% 为 Fe_3O_4 磁核, 计算可得柠檬酸同磁核的质量比大概为 0.06:1。再将图 3 中两个图进行比较得出结论: 柠檬酸确实已包覆在 Fe_3O_4 颗粒表面, 亦可说

明是以羧化物方式形成的核壳结构。

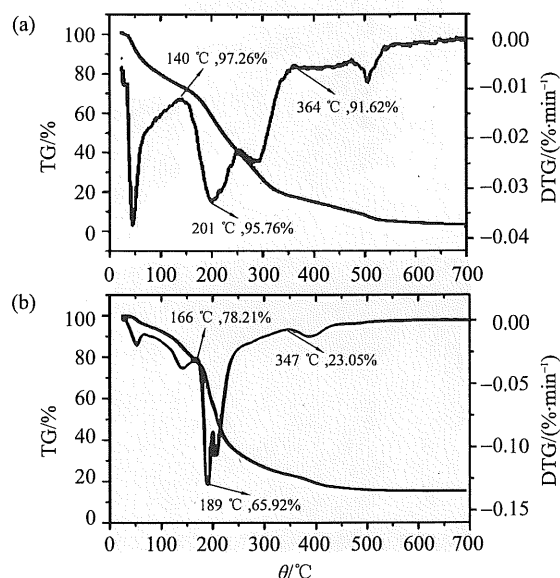


图3 柠檬酸改性制备的磁性颗粒 (a) 和柠檬酸铁颗粒 (b) 的 TG 图

Fig. 3 The TG figure of magnetic particles modified by citric acid (a) and ferric citrate particles (b)

用透射电镜观察 Fe_3O_4 晶粒大小。磁性液体的透射电镜照片 (图 4(a)) 显示: 颗粒呈球状, 分散较好、大小均匀。其中个别颗粒发生团聚, 是由于制样时样品没有分散均匀的缘故。由于包裹在 Fe_3O_4 表面的柠檬酸为非晶, 透射电镜下很难被观测到, 因此图上的球形颗粒应为 Fe_3O_4 晶粒大小, 依据标尺的量度颗粒的粒径约为 8 nm ^[14]。

用扫描电镜观察柠檬酸改性后 Fe_3O_4 磁性晶粒大小。磁性液体的扫描电镜照片 (图 4(b)) 显示: 依据标尺的量度颗粒的粒径约为 30 nm , 改性后 Fe_3O_4 包覆的柠檬酸厚度大约 11 nm 左右, 满足作为药物载体的基本要求^[4]。

用振动样品磁强计测定磁性液体和颗粒的饱和磁化强度。从图 5 可以看出: 实验制备的磁性材料的磁化曲线无磁滞现象, 矫顽力为零, 表现为超顺磁性。图中曲线 1 是改性前 Fe_3O_4 裸磁材料而图线 2 是改性包覆后的磁性材料的饱和磁化强度, Fe_3O_4 裸磁颗粒的值大于后者的强度, 原因在于改性后磁性颗粒由于包覆柠檬酸而造成单位质量的 Fe_3O_4 磁颗粒量减少和磁性颗粒表面包覆了改性剂从而降低了饱和磁化强度, 当然磁性液体还与 Fe_3O_4 分散浓度有关^[15]。在实际应用中主要以磁性液体形式, 可通过浓缩或稀释来获得所需要磁性性能的磁性液体。

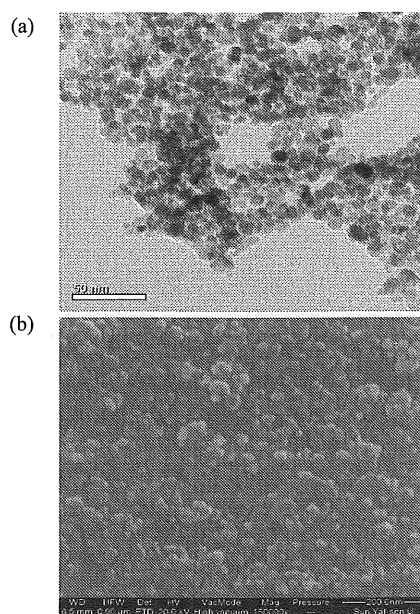


图 4 柠檬酸改性磁性液体中颗粒的透射电镜图(a)和扫描电镜图(b)

Fig. 4 The TEM macrograph(a) and SEM macrograph(b) of particles in fluid modified by citric acid

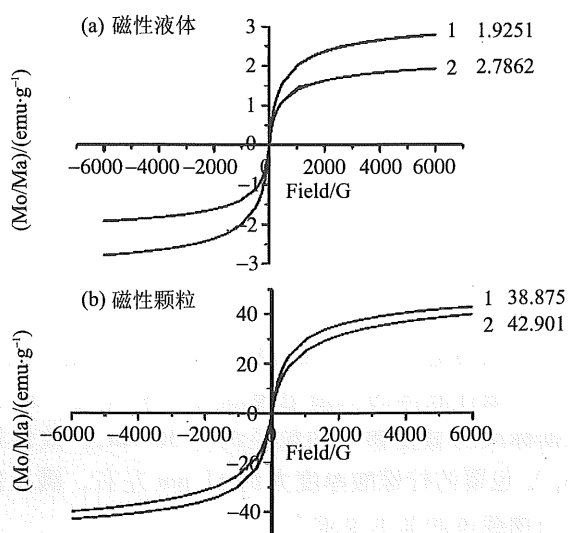


图 5 柠檬酸改性水基磁性材料的磁化曲线

Fig. 5 The curve of magnetization saturation of magnetic materials modified by citric acid

3 结 论

采用两步法成功研制成柠檬酸改性水基 Fe_3O_4 磁性颗粒,通过 IR、TG、Zeta 电位分析得出吸附改性核壳结构主要以羧化物形式结合,热失重 TG 分析改性吸附的改性剂柠檬酸的量及 SEM 分析、TEM 分析得出 Fe_3O_4 裸磁核粒径平均 8 nm,溶胶颗粒粒径平均 30 nm,故吸附层(壳)相对厚度 11 nm。磁强计测定吸附后磁性材料的磁性能,改

性后磁性颗粒饱和磁化强度最高可达 38.9 emu/g,实验数据表明该材料适合于在生物医学中的应用。

参考文献:

- [1] PUTNAM D. Polymers for gene delivery across length scales [J]. *Nature materials*, 2006, 5: 439–451.
- [2] GUPTA A K, GUPTA M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications [J]. *Biomaterials*, 2005, 26: 3995–4021.
- [3] SA L V, BICAA D, MARINICAB O, et al. Concentrated magnetic fluids on water and short chain length organic carriers [J]. *J Magnetism and Magnetic Materials*, 2005, 289: 50–53.
- [4] RACUCIU M, CREANGA D E, AIRINEI A. Citric-acid-coated magnetite nanoparticles for biological applications [J]. *European Physical Journal E*, 2006, 21(2): 117–121.
- [5] AN Xiao-ning, SU Zhi-xing, ZENG Hab-min. Preparation of highly magnetic chitosan particles and their use for affinity purification of enzymes [J]. *J Chemical Technology and Biotechnology*, 2003, 78: 596–600.
- [6] CHEUNG C Y, MURTHY N. A pH-sensitive polymer that enhances cationic lipid-mediated gene transfer [J]. *Bio-conjugate Chemistry*, 2001, 12: 906–910.
- [7] GOODARZI A, SAHOO Y, SWIHART M T, et al. Aqueous ferrofluid of citric acid coated magnetite particles [C]. *Materials Research Society Symposium-Proceedings*, Quantum Dots, Nanoparticles and Nanowires, 2003, 789: 129–134.
- [8] YASODHAI S, SIVAKUMAR T, GOVINDARAJAN S. Preparation characterization and thermal reactivity of transition metal complexes of hydrazine with citric acid [J]. *Thermochimica Acta*, 1999, 338: 57–65.
- [9] POPA L M, BUIOCAB C D, IUSANB V, et al. Long-term stability of magnetic fluids in low-gradient magnetic fields [J]. *J Magnetism and Magnetic Materials*, 2002, 252: 46–48.
- [10] XU Xue-qing, SHEN Hui, XU Jia-rui, et al. Aqueous-based magnetite magnetic fluids stabilized by surface small micelles of oleolysarcosine [J]. *Applied Surface Science*, 2004, 221: 430–436.
- [11] LARS O, CHRISTIAN A, HENRIK P, et al. IR and quantum-chemical studies of carboxylic acid and glycine adsorption on rutile TiO_2 nanoparticles [J]. *J Colloid and Interface Science*, 2006, 296: 71–78.
- [12] 王继扬, 李丽霞, 刘苏淮, 等. $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{LiC}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 单晶性质的研究 [J]. *人工晶体学报*, 1993, 22(4): 366–370.
WANG Ji-yang, LI Li-xia, LIU Su-huai, et al. Investigation on some properties $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{LiC}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystals [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 1993, 22(4): 366–370.
- [13] 倪军, 王榕, 郑瑛, 等. 纳米 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 载体的制备及 Ru-K/ Fe_2O_3 的氨合成催化活性评价 [J]. *催化学报*, 2007, 28(1): 62–66.
NI Jun, WANG Rong, ZHENG Ying, et al. Preparation

- of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ support and evaluation of catalytic activity of Ru-K/ Fe_2O_3 catalyst for ammonia synthesis [J]. Chinese J Catalysis, 2007, 28(1): 62-66.
- [14] CHANG Yang-chuang, CHEN Dong-hang. Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe_3O_4 magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions [J]. J Colloid and Interface Science, 2005, 283: 446-451.
- [15] 杨霞, 李建, 白浪. 自形成 MnFe_2O_4 磁性液体的磁性研究[J]. 西南大学学报: 自然科学版, 2007, 29(1): 9-14.
- YANG Xia, LI Jian, BAI Lang. Studies of magnetic properties of MnFe_2O_4 self-formed ferrofluids [J]. J Southwest University: Natural Science, 2007, 29(1): 9-14.

Core-shell Structure and Magnetic Properties of Magnetic Nanoparticles Modified by Citric Acid

ZHANG Wei^{1,2}, SHEN Hui¹, XIE Min-qiang³, ZHU Yan-juan², HU Sun-lin¹, DENG Ying-yu², LI Xian-jing¹

(1. Institute for Solar Energy Systems, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. School of Physics & Optoelectronic Engineering,

Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;

3. The Third Affiliated Hospital, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510630, China)

Abstract: A magnetic nanoparticles modified with citric acid was prepared by means of the two-steps co-precipitation method. The absorption properties of samples were investigated by TEM, FTIR, TG, zeta potential and vibration magnetometer. The average grain size of citric-acid-modified magnetite cores is about 30 nm and the saturation magnetization is 38.9 emu/g, respectively. The result shows that the magnetic nanoparticle can be used as a medical carrier of biomedical.

Key words: nanoparticles; surface treatment; adsorption

(上接第53页)

- [9] HAYKIN S. Adaptive filter theory [M]. New Jersey: Prentice Hall, 1991.
- [10] DOUGLAS S C. A family of normalized LMS algorithms [J]. IEEE Signal Processing Letters, 1994, 3: 49-50.
- [11] ANJANAIAH S. Using the TMS320C6x McBSP as a high speed communication port [C]. Texas Instruments Incorporated, 2003
- [12] 刘元安, 李书芳. 电磁兼容和印刷电路板理论、设计和布线 [M]. 北京: 人民邮电出版社, 2002.

Smart Antenna and its DSP Simulation for PHS Wireless Communication Systems

XIE Ning^{1,2}, ZHOU Yuan-ping³, LI Wei-ke², WANG Wei-quan²

(1. College of Information Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China;

2. Department of Electronic & Communication Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

3. School of Electronics & Information Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: PHS system is used in many big cities for such as small size and low power, but the cover ranges of PHS system are too small to be popularized further. Because smart antenna technique can obviously overcome this shortcoming, a smart antennas receiver for PHS wireless Communication system and a complete set of DSP hardware simulation platform are set up. Then an analysis and comparison of the performance of the receiver, including the performance of the real-time adaptive algorithm of smart antennas receiver based on simulation platform are presented. Also, the results of the experiment are given.

Key words: smart antenna receiver; PHS system; DSP platform; adaptive algorithm