

# 磁性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合粒子的表面改性及其性能分析

姜炜, 陈令允, 王英会, 杨毅, 李凤生

(南京理工大学国家特种超细粉体工程技术研究中心, 江苏 南京 210094)

**[摘要]** 采用二乙三胺五乙酸(简称 DTPA)对纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子的表面进行改性,制备出对金属离子具有良好螯合效应的磁性  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /DTPA 纳米复合粒子,采用红外光谱 (FTIR)、X 射线衍射光谱 (XRD)、透射电镜 (TEM)、X 射线光电子能谱 (XPS)、比表面分析仪、振动样品磁强计 (VSM)、原子吸收光谱 (AAS) 等对复合粒子的性能进行表征. 结果表明: DTPA 主要以化学吸附的方式包覆在  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子的表面,形成了纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /EDTA 复合粒子;粒子复合以后,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子的分散性有所提高,复合粒子的粒径在 20 ~ 30 nm,比饱和磁化强度 ( $\sigma_s$ ) 在 65 emu/g 左右,具有较强的磁性,并对多种金属离子(如 Cu(II)、Ni(II)、Hg(II)、Pb(II)等)具有良好的螯合效应.

**[关键词]** 磁性, 纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , DTPA, 复合粒子, 螯合性能

**[中图分类号]** TB383 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2006)04-0050-05

## Analysis on Surface Modification and Characterization of the Magnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoparticles

Jiang Wei, Chen Lingyun, Wang Yinghui, Yang Yi, Li Fengsheng

(National Special Superfine Powder Engineering Research Center, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** Magnetic composite particles of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /DTPA were got with DTPA as surface modification agent. The synthesized composite particles were characterized by fourier transform infrared spectra (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), powder X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), vibrating-sample magnetometer (VSM), and atomic absorption spectrum (AAS), et al. The results showed that DTPA were chemically enwrapped on the surface of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles. The composite particles with 20 ~ 30 nm in diameter have a strong magnetism of 65 emu/g and a better dispersion. The composite particles could chelate with many mentalions such as Cu(II), Ni(II), Hg(II), and Pb(II).

**Key words:** magnetism,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nano-particle, diethylene triamine pentaacetic acid, composite particle, chelating capacity

## 0 引言

作为一种新型功能复合材料,磁性复合粒子表面存在着多种官能团,因此在精细化工、生物医学、生物工程学、细胞学等诸多领域有着广泛的应用前景<sup>[1-4]</sup>. 目前,以磁性复合粒子为载体的磁靶向性复合粒子在肿瘤的临床化疗和放疗中表现出了良好的应用潜力. 借助于磁性复合粒子在磁场中的磁响应性能,可以使化学药物或放射性核素定向地聚集在病灶区,提高治疗增益比,同时能够明显减少化学药物或放射性核素对正常组织细胞的毒害和损伤<sup>[5-7]</sup>.

二乙三胺五乙酸(简称 DTPA)能够与钙、镁、铁、铅、铜、锰等金属离子甚至是部分放射性核素离子(如 Tc、Y、I、Re 等)生成水溶性络合物,尤其对高价态显色金属离子的络合能力更强,是常用的氨基酸络合剂之一<sup>[8-12]</sup>. 目前,磁性粒子的改性和复合通常采用的是有机高分子和天然大分子等<sup>[13-15]</sup>. 本文以 DTPA 作

收稿日期: 2006-04-28.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50602024, 50306008).

作者简介: 姜炜, 1974-, 博士, 讲师, 主要从事纳米磁性粒子的制备、表面改性及其应用的教学与研究. E-mail: climentjw@126.com

为表面改性剂对  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子的表面进行改性,制备出了  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{DTPA}$  复合粒子;并初步探讨了改性后的复合粒子的结构性能及其对几种金属离子的螯合效果。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂与仪器

二乙三胺五乙酸 (DTPA),分析纯,中国医药(集团)上海化学试剂公司;油酸 ( $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ ),分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;无水乙醇 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ),分析纯,南京化学试剂厂;硝酸铁,分析纯,北京益利精细化学品有限公司;乙二醇,分析纯,上海海峰化学试剂有限公司;纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子,5-10 nm,球形,实验室采用溶胶-凝胶法通过硝酸铁和乙二醇反应制得<sup>[16]</sup>。

MB154S 傅立叶红外光谱仪,ESCALAB MK-II 型 X 射线光电子能谱仪,D8ADVANCE X 射线衍射仪,JEM-200CX 透射电镜,Beckman-SA3100 型用比表面、孔径及孔容分析仪,JDM-13 型振动样品磁强计,AA320 型原子吸收光谱。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 复合粒子的制备

称取 0.5 g 的纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子加入到 20 mL 蒸馏水中,滴加 3 滴油酸,将溶液超声分散 15 min;将超声分散后的溶液转入 250 mL 三颈烧瓶中,加入  $5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 DTPA 水溶液 40 mL,置于  $50^\circ\text{C}$  下搅拌 2 h;反应后的溶液过滤后,用乙醇和蒸馏水反复洗涤 3 次,除去溶液中未反应的 DTPA;将得到的复合粒子在  $60^\circ\text{C}$  的水浴烘箱中干燥后,研细得到最终的复合粒子。

#### 1.2.2 复合粒子对金属离子的螯合试验

准确称取 0.2 g 制备出的复合粒子 4 份,分别加入到 20 mL  $10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Hg}(\text{II})$  和  $\text{Pb}(\text{II})$  的标准溶液中;将 4 种溶液置于振荡器上,室温下振荡 24 h;将振荡后的溶液经离心分离后,离心液采用原子吸收光谱分析,从而得到螯合后溶液中金属离子的浓度。复合粒子对金属离子的螯合率计算如下式所示:

$$\text{螯合率} = (C_0 - C) / C_0 \times 100\%,$$

式中  $C_0$ 、 $C$  分别为螯合前、后溶液中离子的浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合粒子的红外光谱分析

图 1 中(a)、(b)和(c)分别为改性前的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子、改性后的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{DTPA}$  复合粒子及 DTPA 的红外光谱图。从图中可以看出,改性前  $3437.2\text{ cm}^{-1}$  和  $544.6\text{ cm}^{-1}$  的峰处分别对应于表面羟基和  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的特征吸收;DTPA 的特征吸收峰比较复杂,  $700\sim 900\text{ cm}^{-1}$  间的中等强度峰是由  $-\text{CH}_2-$  的面内弯曲振动引起的,在  $1000\sim 1200\text{ cm}^{-1}$  之间的谱带代表着 C-N 的伸缩振动,在  $1300\sim 1450\text{ cm}^{-1}$  间的一系列吸收带

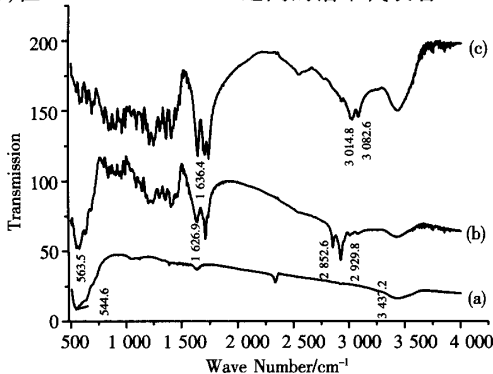


图 1 复合粒子的红外光谱图

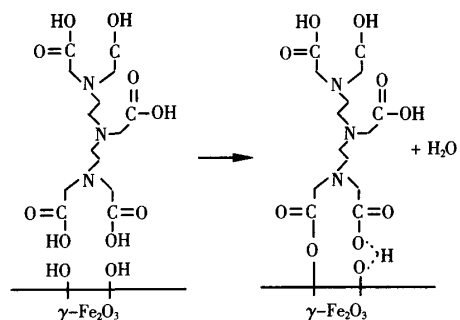


图 2 DTPA 与  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  表面羟基的结合过程

和 C-H 的对称及反对称弯曲振动有关,  $1\,636.4\text{ cm}^{-1}$  处的强吸收峰是 C=O 的伸缩振动谱带, 由于缔合态的羧酸根的存在, 在  $3\,082.6\text{ cm}^{-1}$  和  $3\,014.8\text{ cm}^{-1}$  出现了缔合态的 O-H 键伸缩振动吸收峰. 改性以后,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子的 Fe-O 伸缩振动特征峰由  $544.6\text{ cm}^{-1}$  变为  $563.5\text{ cm}^{-1}$ , 发生了“蓝移”, 这可能是由于纳米磁性粒子受尺寸的限制, 降低了对表面原子键的束缚, 并导致表面粒子上局部电子的重排<sup>[17]</sup>, 当  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粒子的尺寸降低到纳米范畴后, 其表面结合力常数逐渐变大, 因此表现为 Fe-O 的特征吸收向高波数方向移动. 由于纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子表面羟基的存在, 可以和 DTPA 中的羧基发生酯化反应, 如图 2 所示, 这一推断可以从 C=O 的伸缩振动峰由高波数  $1\,636.4\text{ cm}^{-1}$  移至低波数  $1\,626.9\text{ cm}^{-1}$  的现象来证实. 由于 DTPA 中缔合态的羟基被 DTPA 与  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  表面羟基间形成的分子间氢键所取代, 它的谱带分别移至低波数  $2\,929.8\text{ cm}^{-1}$  和  $2\,852.6\text{ cm}^{-1}$ <sup>[18]</sup>.

## 2.2 X 射线光电子能谱分析

改性后复合粒子的 XPS 谱图及改性前后 Fe 2p 和 O 1s 的电子结合能的变化分别如图 3、图 4 和图 5 所示. 从图 3 中元素 C 吸收峰的增加和 N 吸收峰的出现可知改性后  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子表面可能含有 DTPA. 同时, 与改性前  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子中铁元素和氧元素相比较, 改性后 Fe 2p 和 O 1s 的电子结合能均有增加, 分别由  $721.17\text{ eV}$  和  $540.25\text{ eV}$  增加到  $721.53\text{ eV}$  和  $540.62\text{ eV}$ , 由此可推断, 络合剂 DTPA 在  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子表面可能形成了 Fe-O-C 键, 因为对 Fe 来说, 由于 DTPA 中羧酸根的电负性较大, 它可以通过 O 使 Fe 元素周围的负电荷密度降低, 对 2p 电子的屏蔽作用也较小, 使 2p 电子与 Fe 原子核结合较紧密, 从而改变了  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  周围的化学环境, 产生了化学位移, 使 Fe 2p 的结合能变大.

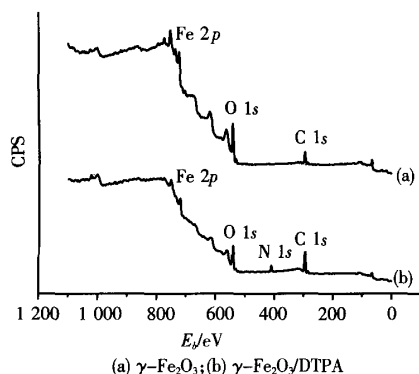


图3 复合粒子的 XPS 谱图

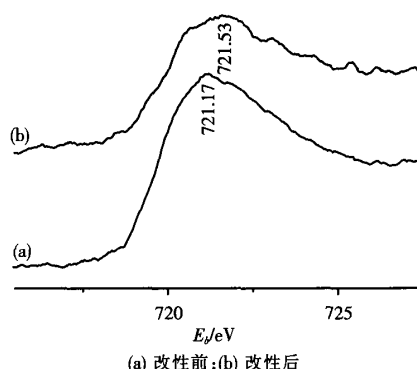


图4 改性前后 Fe 2p 电子结合能的变化

## 2.3 X 射线衍射光谱和透射电镜分析

图 6 中 (a) 和 (b) 分别为改性前的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子及改性后的复合粒子的 XRD 图谱. 从图中可以看出,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  改性后粒子的特征衍射峰并没有发生多大变化, 仍只存在着一种晶体的特征衍射峰 ( $2\theta$  在  $30.24^\circ$ 、 $35.60^\circ$ 、 $43.44^\circ$ 、 $57.50^\circ$  和  $62.42^\circ$ ), 与  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的标准图谱相一致. 由 Scherrer 公式<sup>[19]</sup> 计算改性前后粒子的平均粒径, 可得改性前的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子的粒径约为  $5\sim 10\text{ nm}$ , 改性后的复合粒子的粒径大约在

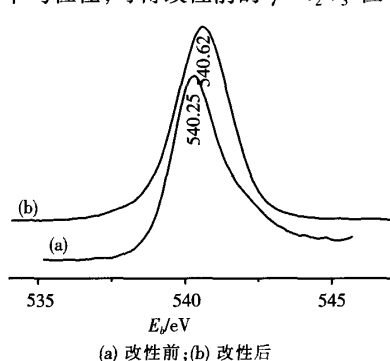


图5 改性前后 O 1s 电子结合能的变化

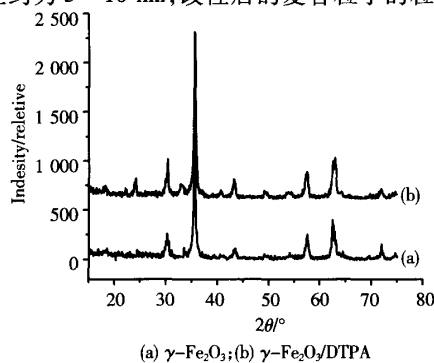


图6 复合粒子的 XRD 图谱

20 ~ 30 nm,近似为球形结构.图7中(a)和(b)分别为  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子及复合粒子的透射电镜照片,可以看出改性后粒子粒径变大,这可能是由于表面改性剂 DTPA 在两个粒子甚至多个粒子间形成了氢键,起到了桥梁作用;从图中还可以看出改性后粒子的分散性有所提高,但团聚现象仍比较严重,这主要是因为粒子太小,粒子间的距离极短,粒子间的范德华力远远大于粒子自身的重力,从而造成粒子的团聚.

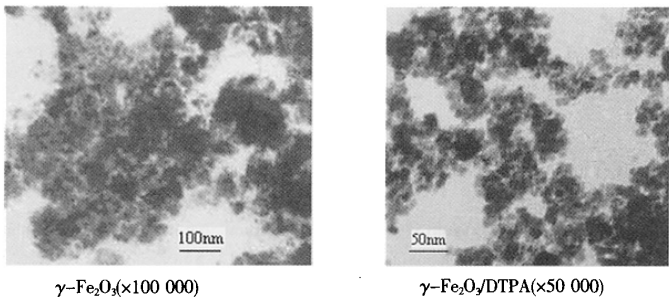


图7 复合粒子的电镜照片

2.4 复合粒子的比表面积和磁性分析

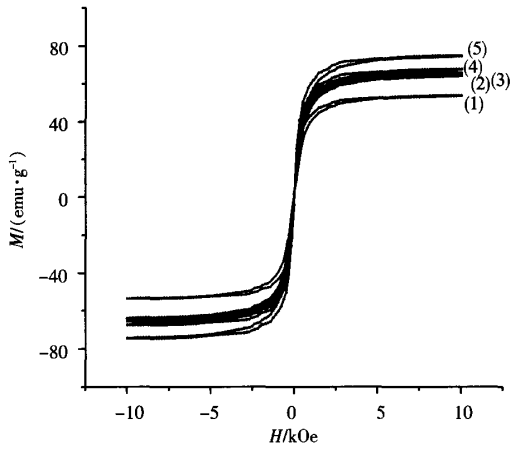
改性前  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子及在不同温度下制备的复合粒子的比表面积、孔径孔容和比饱和磁化强度如表1所示(其中 Sample 1 ~ 4 分别为在不同温度下制备的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{DTPA}$  复合粒子,Sample 5 为改性前的纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子).其磁滞回线如图8所示.从表1和图8可以看出,不同温度下制备的复合粒子的比饱和磁化强度相近,但比表面积却有很大差别,且随着反应温度的升高,复合粒子的比表面积有减小的趋势,从而可知在低温下制备复合粒子较为有利;由于复合粒子有较大的比表面积,因此可以提高其结合金属离子的能力.

表1 不同温度条件下制备的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{DTPA}$  复合粒子的比表面积和磁性能

Sample	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	BET surface area / $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Magnetization / $(\text{emu} \cdot \text{g}^{-1})$
1	50	112.25	67.5
2	60	101.17	64
3	70	84.478	65.4
4	80	80.516	54.6
5	—	73.799	74.5

2.5 复合粒子的螯合性能分析

表2中 Sample 1 ~ 4 分别为在不同温度下制备的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{DTPA}$  复合粒子对 Cu( II )、Ni( II )、Pb( II )和 Hg( II )离子的螯合结果,从表中可以看出在不同温度条件下制备的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{DTPA}$  复合粒子对上述几种金属离子均具有螯合作用,并且随着温度的升高,螯合性能有增强的趋势.



(1)50 $^{\circ}\text{C}$ ; (2)60 $^{\circ}\text{C}$ ; (3)70 $^{\circ}\text{C}$ ; (4)80 $^{\circ}\text{C}$ ; (5) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$   
图8 在不同灼烧温度下  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{DTPA}$  复合粒子的磁滞回线

表2 不同温度下制备的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{DTPA}$  复合粒子对几种金属离子的螯合作用

Sample	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Chelating ratio/%			
		Cu( II )	Ni( II )	Pb( II )	Hg( II )
1	50	64.36	54.18	36.72	45.47
2	60	56.06	42.43	45.92	36.08
3	70	45.79	57.26	56.48	62.44
4	80	47.52	63.94	54.64	56.36

### 3 结论

采用羧胺络合剂 DTPA 对纳米  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子进行表面改性,制备出了磁性较强且分散性较好的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{DTPA}$  复合粒子.复合粒子可以和普通金属离子进行有效的螯合,这对于其与放射性核素离子进行螯合打下了良好的实验基础,并有望开辟磁靶向放疗的新途径.

#### [参考文献]

- [1] Mary M, Hafeli, Schutt W, et al. Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers[M]. New York: Plenum Press, 1997.
- [2] Makiya Nishikawa, Takayuki Nakano, Takayuki Okabe, et al. Residualizing indium-111-radiolabel for plasmid DNA and its application to tissue distribution study[J]. Bioconjugate Chem, 2003,14(5):955-961.
- [3] Tong Xiaodong, Sun Yan. Application of magnetic agarose support in liquid magnetically stabilized fluidized bed for protein adsorption[J]. Biotechnol Prog, 2003,19:1 721-1 727.
- [4] Yang Huanghao, Zhang Shuqiong, Chen Xiaolan, et al. Magnetite-containing spherical silica nanoparticles for biocatalysis and bioseparations[J]. Analytical Chemistry, 2004,76(5):1 316-1 321.
- [5] 徐碧辉. 纳米医药[M]. 北京:清华大学出版社, 2004:213-226.
- [6] 姜炜, 李凤生, 杨毅, 等. 纳微米磁性复合粒子在放射治疗中的应用研究进展[J]. 现代化工, 2004,24(6):18-21.
- [7] Roath S. Biological and biomedical aspects of magnetic fluid technology[J]. J Mag Mag Mat, 1993,122:329-334.
- [8] 姜炜, 李凤生, 陈令允, 等. 新型磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{EDTA}$  纳米复合粒子的制备及性能研究[J]. 物理化学学报, 2005, 21(2):182-186.
- [9] Zhao Xia, Zhu Renxi, Lu Zhenggong, et al. Synthesis, characterization and relaxivity of amphiphilic chelates of DTPA derivatives with  $\text{Gd}^{\text{III}}$ ,  $\text{Yb}^{\text{III}}$  and  $\text{Mn}^{\text{II}}$ [J]. Polyhedron, 1997,16(16):2 755-2 759.
- [10] Lee R T, Lee Y C. A derivative of diethylenetriaminepentaacetic acid for europium labeling of proteins[J]. Bioconjugate Chem, 2001,12(6):845-849.
- [11] Naoyuki Watanabe, Noboru Oriuchi, Keigo Endo, et al. Yttrium-90-labeled human macroaggregated albumin for internal radiotherapy: combined use with DTPA[J]. Nuclear Medicine & Biology, 1999,26:847-851.
- [12] William E P, Greenland, Kevin Howland, et al. Solid-phase synthesis of peptide radiopharmaceuticals using fmoc-N-E-(hynic-boc)-lysine, a technetium-binding amino acid: application to Tc-99m-labeled salmon calcitonin[J]. Journal of Medicinal Chemistry, 2003,46(9):1 751-1 757.
- [13] Vladimir S, Zaitsev, Dmitry S, et al. Physical and chemical properties of magnetite and magnetite-polymer nanoparticles and their colloidal dispersions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1999,212:49-57.
- [14] 姜炜, 李凤生, 杨毅, 等. 医用放射性核素的载体-磁性壳聚糖微球的制备[J]. 机械工程材料, 2004,28(10):44-47.
- [15] Deng Y, Wang L, Yang W, et al. Preparation of magnetic polymeric particles via inverse microemulsion polymerization process[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2003,257:69-78.
- [16] Morale M P, Andress-Vergés M, Veintemillas S V, et al. Structural effects on the magnetic properties of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999,203:147-150.
- [17] Ma Ming, Zhang Yu, Yu Wei, et al. Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane[J]. Colloids and Surface A: Physicochem Eng Aspects, 2003,212:221-225.
- [18] 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机光谱学[M]. 2 版. 北京:科学出版社, 2000.
- [19] 朱步瑶, 赵振国. 界面化学基础[M]. 北京:化学工业出版社, 2003.

[责任编辑:丁 蓉]