

Study on Preparation and Biocompatibility of Mn-Zn Ferrites

Huijun Zhao, Jiwei Fan

Department of Materials and Chemical Engineering, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou
Email: gracezhj766@sohu.com

Received: Jun. 18th, 2013; revised: Jul. 10th, 2013; accepted: Jul. 22nd, 2013

Copyright © 2013 Huijun Zhao, Jiwei Fan. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: Mn-Zn ferrite precursor powder was prepared by co-precipitation method. The Mn-Zn ferrite was obtained by sintering after being pressed. XRD and magnetic properties of the Mn-Zn ferrite were analyzed. And its biocompatibility was tested and analyzed. The results show that it is in a single phase of Mn-Zn ferrite spinel after sintering. The Mn-Zn ferrite possessed high magnetic susceptibility. The magnetic susceptibility of ferrite increased gradually with the zinc volume reducing and the iron content increasing. After three weeks of cultivation in simulated body fluid, there is hydroxyapatite in the samples adding calcium hydrophosphate, and the sample has good biological activity and compatibility.

Keywords: Co-Precipitation; Mn-Zn Ferrites; Magnetic Susceptibility; Biocompatibility

Mn-Zn 铁氧体的制备及生物相容性研究

赵慧君, 范积伟

中原工学院材料与化工学院, 郑州
Email: gracezhj766@sohu.com

收稿日期: 2013 年 6 月 18 日; 修回日期: 2013 年 7 月 10 日; 录用日期: 2013 年 7 月 22 日

摘要: 本文采用共沉淀法制备了锰锌铁氧体前驱体粉末, 对其进行压块处理后, 通过烧结得到锰锌铁氧体。测试分析了锰锌铁氧体的 X 射线衍射及磁性能, 并对其生物相容性进行了测试与分析。结果表明, 经过烧结的样品为单一的尖晶石相锰锌铁氧体。所制得的锰锌铁氧体具有较高的磁化率, 锰锌铁氧体的磁化率随着含锌量的降低、含铁量的增加而逐渐升高。加入了磷酸氢钙的样品在模拟体液中培养三周后, 有羟基磷灰石生成, 样品具有良好的生物活性和相容性。

关键词: 共沉淀; 锰锌铁氧体; 磁化率; 生物相容性

1. 引言

种子热疗法是将能发热的种子植入骨腔, 在外界交变磁场作用下, 使其对肿瘤加热, 消灭骨科手术时不能完全切除的残余癌细胞, 它是近年发展起来的一种新型方法^[1-5]。这种方法的致命弱点是既不能测定已介入体内的种子的温度, 又不能直接、精确地控制种子温度。如果温度太低, 对癌细胞无作用; 温度太高,

又会使正常细胞受到伤害, 所以目前植入种子热疗治癌仍处于动物实验阶段。

而以新型的低居里温度的铁氧体作为发热种子材料, 来自动调节种子热源温度, 从而克服当前植入种子热疗法的弱点^[6]。本文采用共沉淀法制备了锰锌铁氧体前驱体粉末, 并对其压块处理后, 通过烧结得到了几种可用于热磁治癌的锰锌铁氧体。对所制备的锰锌铁氧体的 XRD、磁性能及生物相容性等进行

了测试与分析,为锰锌铁氧体在种子热疗法中的应用提供了依据。

2. 实验

2.1. 样品制备

以化学纯的草酸胺,分析纯的硫酸亚铁、硫酸锰、硫酸锌和氨水为原料,采用共沉淀法制备了锰锌铁氧体前驱体粉末,对其进行压块处理后,通过烧结得到锰锌铁氧体(表 1)。

2.2. 样品分析与性能测试

采用美国贝克曼库尔特公司生产的 LS 粒度分析仪进行粒度分析。采用 D/max 2550X-射线衍射仪对锰锌铁氧体进行物相分析。用 FD-TX-FM-A 古埃磁天平检测铁氧体的磁性能。

2.3. 样品生物相容性的测试

样品粉磨,称取一定量后放入烧杯,加入适量 SBF9#溶液,使得刚好覆盖试样表面,再取一空烧杯,直接加入 SBF9#溶液。所有烧杯放入恒温水浴锅培养。烧杯口部需用保鲜膜封口。每两天对烧杯中的 SBF9#溶液进行更换。表 2 为 SBF9#模拟液成分表。

按照表 1 的成分表,将配好的溶液装入 1 M 的容量瓶,备用。

将样品置于烧杯中,加入模拟体液在水浴锅培养 3 周,温度为 37℃ 左右。记录培养前后的样品质量。

3. 结果与讨论

3.1. 锰锌铁氧体的 XRD 分析

图 1 是铁氧体的 XRD 曲线。从图中可以看出,烧成后所得到的样品为单一尖晶石相锰锌铁氧体。

Table 1. Main ingredient
表 1. 主要原料

主要原料	纯度	生产商
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	CP	上海化学试剂四厂
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CP	上海金山区兴塔美兴化工厂
$\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	AR	上海山海工学团实验二厂
$\text{MnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$	AR	中国医药(集团)上海化学试剂公司
$\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	AR	上海金山化工厂
$\text{NH}_4\cdot \text{OH}$	AR	宜兴市达华化工有限公司

3.2. 锰锌铁氧体磁性能的测试与分析

对经过热处理的铁氧体粉末用磁天平测量其磁化率,结果见表 3。从表 3 中可以看出,尽管是经过同一热处理制度处理过的样品,但是各配方之间的磁化率同样有较大的差别,并呈现相应的规律性。

图 2 为铁氧体的磁化率柱状图。可以看出,随试样中 ZnO 含量的逐渐降低,Fe₂O₃ 含量的增大(MnO 含量变化不大),试样的磁化率有明显的增长。铁氧体为亚铁磁性物质,根据尼尔的理论^[7],在铁氧体材料

Table 2. Composition of simulation of liquid
表 2. 模拟液成分表

序号	成份	纯度	添加量
1	NaCl	99.5%	7.996 g
2	NaHCO ₃	99.5%	0.350 g
3	KCl	99.5%	0.224 g
4	K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	99.0%	0.228 g
5	MgCl ₂ ·6H ₂ O	99.7%	0.305 g
6	1 M HCl	-	40 ml (HCl 90%)
7	CaCl ₂	99.6%	0.278 g
8	Na ₂ SO ₄	99.0%	0.071 g
9	NH ₂ C(CH ₂ OH) ₃	100.0%	6.057 g

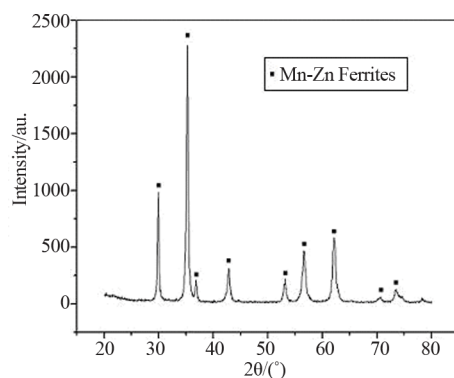


Figure 1. XRD of ferrite
图 1. 铁氧体的 XRD

Table 3. Magnetic susceptibility and metal oxide content of ferrites
表 3. 铁氧体的磁化率及金属氧化物含量

试样编号	ZnO 含量	Fe ₂ O ₃ 含量	磁化率
1#	28%	50%	2656.3
2#	25%	52%	3220.5
3#	22%	55%	5701.8

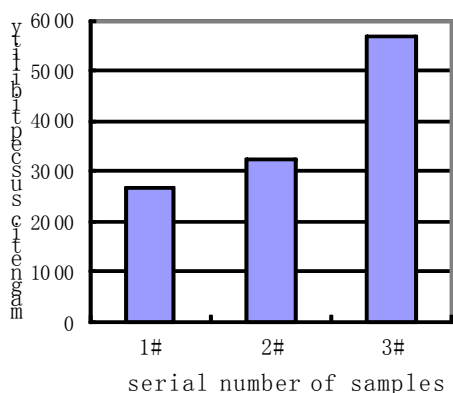


Figure 2. Magnetic susceptibility of ferrite
图 2. 铁氧体的磁化率

中, 占据 A 位与 B 位的金属离子的磁矩相互之间抵消, 抵消后剩余的磁矩矢量和为铁氧体的磁性。在铁氧体的晶格中, 占据 A 位与 B 位的上的金属离子被半径较大的非金属离子 O^{2-} 隔开, 以至于它的电子波函数(环形轨道)很少重叠, 因此不可能有直接的交换作用。导致铁氧体磁性的不是磁性离子间的直接交换作用, 而是通过夹在磁性离子间的氧离子而形成的间接交换作用。这种间接交换作用被称为超交换作用。在锰锌铁氧体中, Zn^{2+} 为零磁矩离子, 有强烈的占据 A 位的趋势。在引入 Zn^{2+} 后会将原本占据 A 位的离子挤到 B 位上去, 分别占据 A 位与 B 位的 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 离子量同样会发生变化, 这就会导致铁氧体磁性的变化。由此可知, 在锰锌铁氧体中, 随 ZnO 含量的逐渐降低, Fe_2O_3 含量的逐渐升高, 铁氧体的磁化率会逐渐升高。

3.3. 锰锌铁氧体生物相容性的测试与分析

由于铁氧体应用于生物体内, 而生物体内又具有人体体液这样一个特殊的环境, 因此铁氧体将与体液发生一定反应。通过将铁氧体试块放入生理模拟液中测量其质量以及外观的变化, 对铁氧体进行生物相容性的测试。据文献报道, 试样的相容性和组分中的钙磷含量有密切的关系。为了增加试样的相容性, 在每个样品中加入 5 wt% 的 $CaHPO_3$ 。

表 4 为在模拟生理液中浸泡前后样品的质量。

在模拟生理液中浸泡 3 周后, 除试样 M4 外, 其余的样品的表面都有毛灰白色絮状物产生, 干燥后成白色沉淀并牢固地粘结在其表面上。称量后表明, 质量有微小的增加, 原因可能有: 1) 试样从模拟生理液中吸附了 OH^- , Cl^- 等离子, 导致增重; 2) 试样吸附

的 OH^- 和 Ca^{2+} 、 PO_4^{3-} 等离子生成 HAP, 导致增重。但也有样品的质量有所减少, 原因可能是在更换模拟液时, 有些颗粒被液体带出, 或者是材料在培养过程中有些成分溶解到模拟液中。

图 3 为经过 SBF9# 浸泡三周的样品 M3 的 X 射线衍射图。从图中可以看出, 试样 M3 在 $37^\circ C$ 左右的模拟生理液中浸泡 504 h 后, 产生了 $HAP(Ca_3Fe_4(PO_4)_4(OH)_6 \cdot 3H_2O)$ 。

磷灰石不仅对骨和齿等硬组织, 而且对皮肤等软组织也有亲和性, 此外, 磷灰石对不同癌细胞均有一定的杀伤和抑制作用。因此, 在生物材料中, 表面能否形成磷灰石具有非常重要的意义。羟基磷灰石表面可以吸附某种蛋白质, 它能促进骨生长, 活化骨的萌芽细胞, 因而, 含有羟基磷灰石的生物陶瓷能够诱发骨的生长, 促进骨重建, 所以制备的陶瓷材料具有较好的生物活性。试样生成 HAP 的机理为: 当试样浸入模拟生理液后, 因离子在两相中化学位不同而导致了离子的扩散和迁移。扩散速度取决于扩散纪元的高度梯度和扩散系数, 而扩散系数与网络结构有密切关系。磷酸盐玻璃具有疏松的网络结构, 作为网络修饰

Table 4. Quality changes of sample
表 4. 培养前后样品质量的变化

编号	质量(克)	培养后质量(克)
M1	2.019	2.020
M2	2.300	2.303
M3	2.185	2.187
M4	2.666	2.668

注: M4 与 M3 有相同的 Mn、Fe、Zn 摩尔比, 但不加 $CaHPO_3$ 。

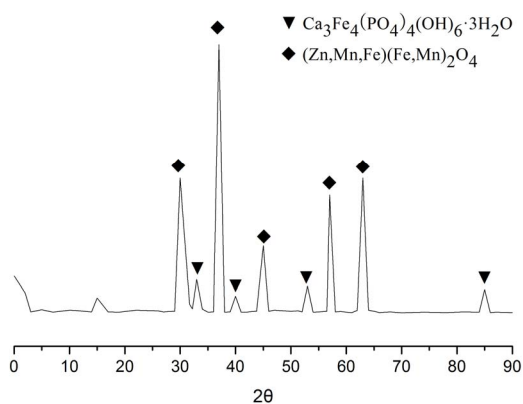


Figure 3. XRD of sample after immersion in simulated solution
图 3. 经模拟液浸泡的试样的 XRD

体的 Ca^{2+} 溶出量大, 因此, 在模拟生理液中, 试样内的 Ca^{2+} 通过相对稳定的铁磷四面体网络向溶液扩散, 从而使试样表面形成富磷层。与此同时, 试样与溶液系统在其界面处建立了双电层, 在试样表面一侧有负电荷积累, 而溶出的 Ca^{2+} 则富集于溶液一侧, 浓度高于模拟生理液, 并逐渐达到饱和, 从而使试样表面析出 HAP。

生物陶瓷的生物活性和相容性和材料中是否含有钙磷以及它们的结构有密切的关系。因为在含有磷钙的材料中形成 $[\text{PO}_4]^{5-}$ 和其聚合成群, 当碱金属或碱土金属离子存在于络阴离子群间隙中时, 如果再有水酸等介质存在时, 易被溶出, 释放一价或二价金属离子, 使陶瓷表现有相容性, 标志材料具有生物活性。基本结构单元 $[\text{PO}_4]^{5-}$ 中有三个氧原子与相邻四面体共用, 另一氧原子以双键与磷原子相连, 该不饱和键处于亚稳态, 易吸附环境水, 转化成稳态结构, 形成表面浸润性好, 也就意味着有较好的生物活性。

4. 结论

采用化学共沉淀法, 制得锰锌铁氧体前驱体, 并

进行烧结, 经过烧结的样品为单一的尖晶石相锰锌铁氧体。铁氧体具有较高的磁化率, 且磁化率随含锌量的降低、含铁量的增加而逐渐升高。加入了磷酸氢钙的样品在模拟体液中培养三周后, 有羟基磷灰石生成, 说明样品具有良好的生物活性和相容性。

参考文献 (References)

- [1] S.-H. Oh, S.-Y. Choi. Research on annihilation of cancer cells by glass-ceramics for cancer treatment with external magnetic field. I. Preparation and cytotoxicity. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2001, 54(3): 360-365.
- [2] M. Kawashita, H. Takaoka. Preparation of magnetite-containing glass-ceramics in controlled atmosphere for hyperthermia of cancer. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2001, 109(1265): 39-44.
- [3] M. Kawashita, M. Tanaka, et al. Preparation of magnetite microspheres for hyperthermia of cancer. *Key Engineering Materials*, 2002, 218-220: 645-648.
- [4] F. Matsuoka, M. Shinkai, H. Honda, et al. Hyperthermia using magnetite cationic liposomes for hamster osteosarcoma. *Biomagnetic Research and Technology*, 2004, 2: 3.
- [5] 熊国欣, 李伟. 温敏磁性材料居里点效应治疗肿瘤的研究[J]. *中国医学物理学杂志*, 2000, 17(2): 101-102.
- [6] 张娟, 黄文岳, 赵慧君. 锰锌铁磁性微粉制备及其应用[J]. *建筑材料学报*, 2003, 6(3): 279-284.
- [7] 王会宗. 磁性材料及其应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 1989.