



交叉学科研究生高水平课程系列教材

■ 解孝林 赵 峰/丛书总主编

高等生物材料学实验

张胜民/主编

GAODENG SHENGWU CAILIAOXUE SHIYAN



华中科技大学出版社
<http://www.hustp.com>



交叉学科研究生高水平课程系列教材

高等生物材料科学实验

GAODENG SHENGWU CAILIAOXUE SHIYAN

主 编 / 张胜民

副主编 / 王江林 杜莹莹

编 者 / (按姓氏笔画排序)

王一帆 (华中科技大学)
王江林 (华中科技大学)
石玉飞 (华中科技大学)
杜莹莹 (华中科技大学)
李 艳 (华中科技大学)
肖 波 (西南大学)
吴飞鸽 (华中科技大学)
吴晓丹 (华中科技大学)
张胜民 (华中科技大学)
陈尚思 (华中科技大学)
罗 韵 (华中科技大学)
郝 颜 (华中科技大学)
胡伟康 (华中科技大学)
钟振宇 (华中科技大学)
陶维勇 (华中科技大学)
蔡明乐 (华中科技大学)
谭生龙 (华中科技大学)



内 容 简 介

本书是交叉学科研究生高水平课程系列教材之一。

本书共分 10 章,33 个综合实验,内容包括高等生物材料学实验研究方法简介、元素掺杂羟基磷灰石的制备及体外评价实验、医用生物可降解高分子材料实验、模板仿生矿化法制备纳米杂化材料、金属表面涂层改性、生物材料的先进制造、生物材料表面图案化构建实验、生物材料的细胞相容性评价、生物材料的动物体内评价实验、生物材料载药系统的控制释放实验。

本书可供开设生物材料及组织工程实验提高课程的研究生和高年级本科生学习参考。

图书在版编目(CIP)数据

高等生物材料学实验/张胜民主编. —武汉:华中科技大学出版社,2019.7

交叉学科研究生高水平课程系列教材

ISBN 978-7-5680-5354-9

I. ①高… II. ①张… III. ①生物材料-实验-研究生-教材 IV. ①R318.08-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 151069 号

高等生物材料学实验

张胜民 主编

Gaodeng Shengwu Cailliaoxue Shiyān

策划编辑:周琳 陆修文

责任编辑:罗伟 曾奇峰

封面设计:杨玉凡

责任校对:王亚钦

责任监印:周治超

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)
武汉市东湖新技术开发区华工科技园

电话:(027)81321913

邮编:430223

录 排:华中科技大学惠友文印中心

印 刷:武汉华工鑫宏印务有限公司

开 本:787mm×1092mm 1/16

印 张:11.25

字 数:276 千字

版 次:2019 年 7 月第 1 版第 1 次印刷

定 价:39.80 元



本书若有印装质量问题,请向出版社营销中心调换
全国免费服务热线:400-6679-118 竭诚为您服务
版权所有 侵权必究

交叉学科研究生高水平课程系列教材

编委会



总主编 解孝林 赵 峰

编 委 (按姓氏拼音排序)

陈吉红 陈建国 金人超 刘宏芳 刘劲松
潘林强 施 静 史岸冰 王从义 王连弟
解 德 闫春泽 杨家宽 张胜民 张勇慧

秘 书 郑金焱 周 琳 张少奇

总序

Zongxu

2015年10月国务院印发《统筹推进世界一流大学和一流学科建设总体方案》，2017年1月教育部、财政部、国家发展改革委印发《统筹推进世界一流大学和一流学科建设实施办法（暂行）》，此后，坚持中国特色、世界一流，以立德树人为根本，建设世界一流大学和一流学科成为大学发展的重要途径。

当代科技的发展呈现出多学科相互交叉、相互渗透、高度综合以及系统化、整体化的趋势，构建多学科交叉的培养环境，培养复合创新型人才已经成为研究生教育发展的共识和趋势，也是研究生培养模式改革的重要课题。华中科技大学“交叉学科研究生高水平课程”建设项目是华中科技大学“双一流”建设项目“拔尖创新人才培养计划”中的子项目，用于支持跨院（系）、跨一级学科的研究生高水平课程建设，这些课程作为选修课对学术型硕士生和博士生开放。与之配套，华中科技大学与华中科技大学出版社组织撰写了本套交叉学科研究生高水平课程系列教材。

研究生掌握知识从教材的感知开始，感知越丰富，观念越清晰，优秀教材使在学习过程中获得的知识更加系统化、规范化。本套丛书是华中科技大学交叉学科研究生高水平课程建设的重要探索。不同学科交叉融合有不同特点，教学规律不尽相同，因此每本教材各有侧重，如：《学习记忆与机器学习实验原理》旨在提高学生在课程教学中的实践能力和自主创新能力；《代谢与疾病基础研究实验技术》旨在将基础研究与临床应用紧密结合，使研究生的培养模式更符合未来转化医学的模式；《高分子材料3D打印成形原理与实验》旨在将实验与成形原理呼应形成有机整体，实现基础原理和实际应用的具体结合，有助于提升教学质量。本套丛书凝聚着编者的心血，熠熠生辉，此处不一一列举。

本套丛书的编撰得到了各方的支持和帮助，我校100余位师生参与其中，涉及基础医学院、机械科学与工程学院、环境科学与工程学院、化学与化工学院、药学院、生命科学与技术学院、同济医院、人工智能与自动化学院、计算机科学与技术学院、光学与电子信息学院、船舶与海洋工程学院以及材



料科学与工程学院 12 个单位的 24 个一级学科, 华中科技大学出版社承担了编校出版任务, 在此一并向所有辛勤付出的老师和同学表示感谢! 衷心期望本套丛书能提高我校交叉学科研究生的培养质量发挥重要作用, 诚恳期待兄弟高校师生的关注和指正。

解孝林

2019 年 3 月于喻园

前言

Qianyan

“高等生物材料学实验”是面向华中科技大学创新研究院交叉学科博士生培养计划开设的必修实验课程之一,目的是帮助即将进入研究课题的学生快速熟悉和掌握生物材料、组织工程与再生医学的研究方法、研究手段及相关实验技能。本书实验按照教育部“双一流”目标建设,主要以综合性、探究式实验为主,开放性是本实验教程的主要特征。开放性具体体现在三个方面:一是实验内容的开放性,相关实验既可模块化衔接,又可延伸至学生的研究课题;二是实验全过程的开放性,实验实现了学生的全过程自主管理;三是实验结果的开放性,鼓励学生通过实验和讨论得出自己的结论。

本书共分 10 章,包含 33 个综合实验。各章执笔人分别是:第一章,王江林、陶维勇、王一帆、杜莹莹、张胜民;第二章,郝颀、王一帆、谭生龙、钟振宇;第三章,胡伟康、肖波;第四章,王江林;第五章,钟振宇;第六章,蔡明乐、陈尚思、石玉飞、罗韵、杜莹莹、吴晓丹;第七章,吴飞鸽;第八章,李艳、吴晓丹;第九章,蔡明乐、郝颀、杜莹莹、王一帆、张胜民;第十章,谭生龙、胡伟康。

本书还可供学习其他研究生和高年级本科生生物材料及组织工程实验提高课程的学生参考。

编写《高等生物材料学实验》是实施教育部“双一流”高校人才培养计划的一次尝试,由于时间仓促,错漏之处在所难免,欢迎读者提出建设性意见,以利于再版时改进。

编者

于华中科技大学喻家山

目录

Mulu

第一章 高等生物材料学实验研究方法简介	/1
第一节 生物材料制备方法学	/1
第二节 生物材料理化性质表征技术	/5
第三节 生物材料的细胞相容性评价	/13
第四节 生物材料的动物体内评价	/17
第二章 元素掺杂羟基磷灰石的制备及体外评价实验	/20
实验一 硒掺杂羟基磷灰石的制备及理化表征	/20
实验二 体外培养条件下硒掺杂羟基磷灰石的抗骨肉瘤细胞功能评价	/24
实验三 硅掺杂羟基磷灰石的制备与理化表征	/29
实验四 硅掺杂羟基磷灰石的体外评价实验	/33
实验五 锌掺杂羟基磷灰石的制备及理化表征	/37
实验六 氟-硒双掺杂羟基磷灰石的制备	/42
第三章 医用生物可降解高分子材料实验	/45
实验一 聚乳酸-羟基乙酸共聚物的合成与理化表征	/45
实验二 壳聚糖的提取、纯化与改性	/50
实验三 丝素蛋白的提取、纯化与改性	/56
第四章 模板仿生矿化法制备纳米杂化材料实验	/62
实验一 胶原基仿生组装人工骨材料	/62
实验二 胶原蛋白/丝素蛋白双模板法制备矿化羟基磷灰石	/66
实验三 双模板共组装形貌可控的纳米杂化材料	/71
第五章 金属表面涂层改性实验	/76
实验一 电泳沉积法制备钛基羟基磷灰石涂层	/76
实验二 电化学沉积法制备镁合金表面羟基磷灰石涂层	/82
实验三 等离子喷涂法制备生物活性陶瓷涂层	/86
实验四 溶胶凝胶法制备羟基磷灰石涂层	/89
第六章 生物材料的先进制造实验	/93
实验一 3D 打印制备单一组分组织支架	/93
实验二 3D 打印制备羟基磷灰石/明胶复合支架	/98



实验三 选择性激光烧结制备微球结构组织支架	/105
实验四 聚乳酸/聚己内酯静电纺丝生物补片的制备	/110
第七章 生物材料表面图案化构建实验	/114
实验一 光刻法及软蚀刻技术制备 3D 微图案	/114
实验二 3D 微图案的细胞控制及激光共聚焦显微镜观察	/119
实验三 微图案化的仿生矿化钙磷纳米颗粒层的制备	/124
第八章 生物材料的细胞相容性评价实验	/128
实验一 大鼠骨髓间充质干细胞的提取、培养与冻存	/128
实验二 诱导多能干细胞的培养	/132
实验三 细胞形态学观察:扫描电子显微镜和激光扫描共聚焦显微镜	/135
实验四 大鼠骨髓间充质干细胞的增殖与诱导分化	/139
第九章 生物材料的动物体内评价实验	/142
实验一 大鼠颅骨缺损模型的构建及修复评价实验	/142
实验二 兔股骨截断骨缺损模型的构建及修复评价实验	/146
实验三 兔膝关节全厚软骨缺损模型的构建及修复评价实验	/149
实验四 裸鼠骨肉瘤模型的构建及材料的肿瘤抑制功能评价	/154
第十章 生物材料载药系统的控制释放实验	/159
实验一 磷酸镁微球骨水泥的制备及载药实验	/159
实验二 组织工程用水凝胶载药系统的构建及药物释放实验	/163

第一章

高等生物材料学 实验研究方法简介

第一节 生物材料制备方法学

生物材料(biomaterials)是一类用于与生命体接触和发生相互作用的,并能对机体细胞、组织和器官起诊断治疗、替换修复或诱导再生作用的天然或人工合成的特殊功能材料,也称生物医用材料。生物材料是一个多学科相互交叉渗透的新领域,其研究内容涉及生命科学、材料科学、制造工程科学、再生医学及临床医学等学科。生物材料从来源上可以划分为天然材料和人工合成材料,因而其制备方法也是多种多样。下面对本书重点涉及的几种生物材料制备(制取)方法给予简要介绍,更详细的内容请参考相关专业教科书和文献。

一、天然生物材料的物理制备方法学

天然生物材料(natural biomaterials)主要包括生物体组织和结构蛋白、多糖类化合物,如胶原蛋白、透明质酸、丝素蛋白、壳聚糖等。通常是从生物体本身或天然物质中提取所得,在提取方法上主要包括溶剂提取法、超声波提取法、微波提取法、沉淀法、压榨法等。

1. 溶剂提取法

溶剂提取法是用合适的溶剂将所需提取物从原料中溶解出来的方法,其原理是所提取物质与所用溶剂存在“相似相溶”原理。一般是将待提取物与有机溶剂共溶,然后蒸去有机溶剂使待提取物析出。常用的溶剂如下:无机溶剂,如水;有机亲水性溶剂,如甲醇、乙醇、丙酮;有机亲脂性溶剂,如石油醚、苯、三氯甲烷等。本法的优点是可以避免高热,适用于对热不稳定或挥发性蛋白基生物材料。如利用三元溶剂法(采用氯化钙、乙醇和水)从蚕茧中提取丝素蛋白。

2. 超声波提取法

超声波提取法(ultrasonic extraction)是利用超声波的空化作用、机械效应和热效应等加速胞内有效物质的释放、扩散和溶解,显著提高提取效率的提取方法。当大能量的超声波作用于介质时,介质被撕裂成许多小空穴,这些小空穴瞬时闭合,并产生高达几千个大气压



的瞬间压力,即空化现象。超声空化中微小气泡的爆裂会产生极大的压力,使植物细胞壁及整个生物体的破裂在瞬间完成,缩短了破碎时间,同时超声波产生的振动作用加强了胞内物质的释放、扩散和溶解,从而显著提高提取效率。采用超声波提取法提取香菇粗多糖,设置工艺参数料液比为 1:80,超声波功率为 160 W,超声时间为 2 h,在上述条件下香菇粗多糖提取率为 16.7%。

3. 微波提取法

微波提取法又称微波辅助提取法(microwave-assisted extraction),是指使用适当的溶剂在微波反应器中从动物、植物组织等中提取各种化学成分的技术和方法。微波是指频率在 300 MHz 至 300 GHz 的电磁波,利用电磁场的作用使固体或半固体物质中的某些有机物成分与基体有效地分离,并能保持分析对象的原本化合物状态。用微波提取法提取沙棘茶中茶多酚,设定工艺参数为乙醇浓度 50%、微波功率 640 W、加热时间 50 s、料液比 1:60,在此条件下,茶多酚提取率可达 16.9%。

二、合成生物材料的典型制备方法学

人工合成材料(synthetic materials)是指用结构和相对分子质量已知的单体为原料,经过聚合反应得到的聚合物。合成高分子材料采用的化学合成方式包括缩聚、加聚以及开环聚合,又可以分为逐步聚合、自由基聚合、离子型聚合(阴离子聚合、阳离子聚合)、配位聚合。同时,对于一个聚合反应又可根据其聚合机理、所需求产品不同的性能采用不同的聚合方法。以聚合体系的相溶性为例,可分为均相聚合和非均相聚合。均相聚合包括本体聚合、溶液聚合、熔融聚合,非均相聚合包括悬浮聚合、乳液聚合、界面缩聚和固相缩聚。需要指出的是对于同一种合成高分子材料,尽管采用的单体和聚合反应机理相同,但采用不同的聚合方法所得产物的分子结构、相对分子质量往往会有很大的差别,进而影响到产物最终的性能。

1. 配位聚合

配位聚合又称齐格勒-纳塔型聚合(Ziegler-Natta polymerization)或插入聚合(insertion polymerization)。配位聚合是由两种或两种以上组分组成的络合催化剂引发的聚合反应。单体首先在过渡金属活性中心的空位配位,形成 $\alpha-\pi$ 配位络合物,这种被活化的单体进而插入过渡金属-碳键进行链增长,最后生成大分子。华静等采用双烯烃配位聚合催化体系钼化合物-烷基铝(Mo-Al)引发丙交酯的开环聚合,使得丙交酯能够达到很高的转化率。

2. 开环聚合

开环聚合(ring opening polymerization)是指环状单体在某种引发剂作用下形成线形聚合物的过程。环张力的释放驱动开环聚合。相比于缩聚反应,开环聚合没有小分子副产物产生;与加聚反应相比,开环聚合没有双键的断裂过程。刘长春等以 ϵ -己内酯(ϵ -CL)为单体,希夫碱类配合物为催化剂,本体开环聚合得到高转化率、高黏均相对分子质量的聚己内酯(PCL)。在单体物质的量比为 150,聚合时间 7 h,聚合温度 110 °C 的条件下,所制备的聚己内酯转化率为 98.3%,黏均相对分子质量 $M_{\eta}=3.101 \times 10^4$ g/mol。

3. 熔融聚合

熔融聚合(melt polymerization)又称熔融缩聚,是指在聚合反应过程中原料单体和生成的聚合物均处于熔融状态。其特点是熔融聚合为放热过程,整个聚合反应过程都需要在减压和氮气保护下进行。为加快聚合反应速度,需要逐步提高真空度,将小分子副产物脱除

净,使反应平衡向聚合产物方向进行。当聚合反应结束,需要将产物在熔融状态下从聚合反应器底部流出,经造粒或稀释成产品,如聚酯、聚酰胺、不饱和聚酯等的生产都是采用熔融聚合的方法。胡国胜等采用癸二胺、间苯二甲酸、2,2'-二甲基-4,4'-亚甲基双(环己胺)(DMDC)为单体,通过熔融聚合法制备了透明间苯二甲酰癸二胺-间苯二甲酰-2,2'-二甲基-4,4'-亚甲基双(环己胺)共聚酰胺(PA10I/DMDCI)。制备结果表明,获得的透明 PA10I/DMDCI 为非晶高聚物,特性黏度在 0.73 dL/g 以上。当 DMDC 的加入量由 0 mol 增至 0.11 mol 时,透明 PA10I/DMDCI 的玻璃化转变温度由 98 °C 提高至 114 °C,起始热分解温度由 400 °C 提升至 434.4 °C。

三、复合生物材料

复合生物材料(composite biomaterials)又称为生物医用复合材料,它是由两种或两种以上不同材料复合而成的生物医学材料。制备此类材料的目的就是进一步提高或改善某一生物材料的性能。此类材料主要用于修复及替换人体组织、器官或增进其功能。制备方法主要包括机械混合、自组装、模板诱导和元素掺杂。

1. 机械混合

机械混合(mechanical mixing)是指通过机械搅拌共混、流延成型等方式,得到含有不同组分的复合材料,或是经由层层叠加(layer by layer)的方式得到复合材料。机械混合法可集合几种材料的优势,改善混合后材料的综合性能。

2. 自组装

自组装(self-assembly)是指基本结构单元(分子、纳米材料、微米或更大尺度的物质)自发形成有序结构的一种技术。分子及纳米颗粒等结构单元在没有外来干涉的情况下,可通过非共价键作用自发地形成热力学稳定、结构稳定、组织规则的聚集体,通过模拟自然界的自组装过程可改进现有的或者发现新的高性能材料,进而制造出新的功能材料。

3. 模板诱导

本书所述模板诱导(template induction)是科学家在对生物矿化分子进行充分研究的基础上,利用蛋白质、多肽、DNA、RNA、多糖等生物分子作为模板进行功能化无机纳米材料的设计和制备的方法。根据模板分子的特点可以分为单模板法、双模板法以及多模板法等。这些基于分子模板制备的纳米材料具有几何尺寸高度均一、结构多样、稳定性良好、制备过程环保等特性,具有很好的应用前景,因此近些年来成为研究的热点。

4. 元素掺杂

元素掺杂(element doping)是指在一些功能材料中引入特定的微量元素来提高和增强材料的特定功能。元素掺杂是改善常用功能材料性能的一种有效策略。掺入的功能元素一般不太影响基底材料的晶型结构和形貌尺寸。例如,将硅元素掺入纳米羟基磷灰石(hydroxyapatite, HA)中获得的硅基-HA 可以显著提升其成骨功能;将硒元素掺入 HA 中可以获得良好的抗骨肉瘤的硒基-HA 新材料。

参考文献

- [1] Altman G H, Diaz F, Jakuba C, et al. Silk-based biomaterials [J]. Biomaterials, 2003, 24(3):401-416.



[2] Zhang Y Y, Li S, Wang X H, et al. Advances in lentinan: isolation, structure, chain conformation and bioactivities[J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25(2): 196-206.

[3] 刘玲玲, 姜伦蛟, 张波, 等. 微波法提取沙棘茶中茶多酚的工艺研究 [J]. 应用化工, 2010, 39(5): 684-686.

[4] 程进, 刘长春. 希夫碱催化剂催化本体开环聚合制备聚己内酯[J]. 塑料工业, 2017, 45(7): 11-13.

[5] Fang C H, Hu G S, Zhang J T, et al. Preparation and characterization of transparent copolyamides via melt polycondensation[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(2): 111-115.

第二节 生物材料理化性质表征技术

生物材料理化性质表征技术是揭示生物材料成分、微观结构以及性能等内在特性和规律的主要手段。而通过对生物材料内在的物化特性和规律的研究,可为高性能生物材料的设计和制备提供指导。本书所涉及的生物材料表征和评价目标主要包括材料组成成分、材料结构以及材料性能分析三大部分。

常用的表征技术或工具有 X 射线衍射(XRD)、X 射线荧光光谱(XRFS)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线能谱(EDS)、X 射线光电子能谱(XPS)、电感耦合等离子体原子光谱(ICP-AES)、红外光谱(IR)、热重(TG)、核磁共振(NMR)波谱等。

一、X 射线衍射

X 射线衍射(XRD)是利用 X 射线在晶体内部衍射来定性分析材料物相。在多晶(粉末)衍射中,样品中与入射线成 θ 角的平面点阵有许多,都可以在与入射线成 2θ 角的方向上产生衍射,衍射线与入射线形成 2θ 角的圆锥面。在粉末样品中有许多平面点阵簇可满足布拉格方程($2d\sin\theta=n\lambda$),可以形成以入射线为中心轴、顶角为 4θ 的圆锥面。依据布拉格方程,由入射线波长 λ 和衍射角 θ 就可得到晶体结构中的晶面间距 d ,通过指标化等就可确定晶胞参数。晶体有特定的晶面间距 d 值,晶体的衍射谱线有特定的位置、数目和强度。衍射图谱中较强的谱线可作为晶相的特征衍射线,将样品衍射图中各谱线测定的衍射角 θ 和强度 $I(2\theta)$ 与已知样品所得谱线对比可定性分析材料的物相。

图 1-1 是经过 1200 °C 煅烧后 CaP 材料的 X 射线衍射图谱。高温煅烧后材料的衍射峰能与羟基磷灰石的标准 PDF(09-0432)卡上各特征衍射峰完全对上,可以确定材料的主要相是羟基磷灰石。但是在 $2\theta=30.7^\circ$ 处,有一定强度的衍射峰与 α -TCP 的 034 晶面标准衍射线重合,可确认样品经过 1200 °C 的煅烧后有大部分的羟基磷灰石转化为 α -TCP 相。

二、X 射线荧光光谱

X 射线荧光光谱(XRFS)是利用 X 射线轰击待测样品,使待测样品中原子受激发放出特征二次 X 射线(X 荧光)。XRFS 可进行定性或者定量分析。XRFS 分析速度快,2~5 min 内即可完成检测;灵敏度高,但是其扫描点范围达到微米级,故测量得到的是平均值。XRFS 检测的是元素或者氧化物含量。XRFS 对轻元素(如 Na)难以测定,且有些元素的 XRFS 特征二次 X 射线峰会相互干扰和叠加。例如,Bi 元素和 S 元素的 XRFS 特征二次 X 射线峰会相互叠加,不能被分辨。Mg 元素掺杂的 CaP 材料的 XRFS 见图 1-2。扫描直径在 1 μm 范围内样品中 Ca、P、Mg 各元素的平均含量,可以根据需要得到元素或者氧化物的含量。

三、扫描电子显微镜

扫描电子显微镜(SEM)是利用电子束与样品表面相互作用产生的二次电子、背散射电子或吸收电子信号成像来观测样品表面信息的表征工具。SEM 的分辨率高,可达到 2~6 nm,最高可达 0.5 nm;视野宽广,可直接观测毫米级样品;景深大,图像有立体真实感。

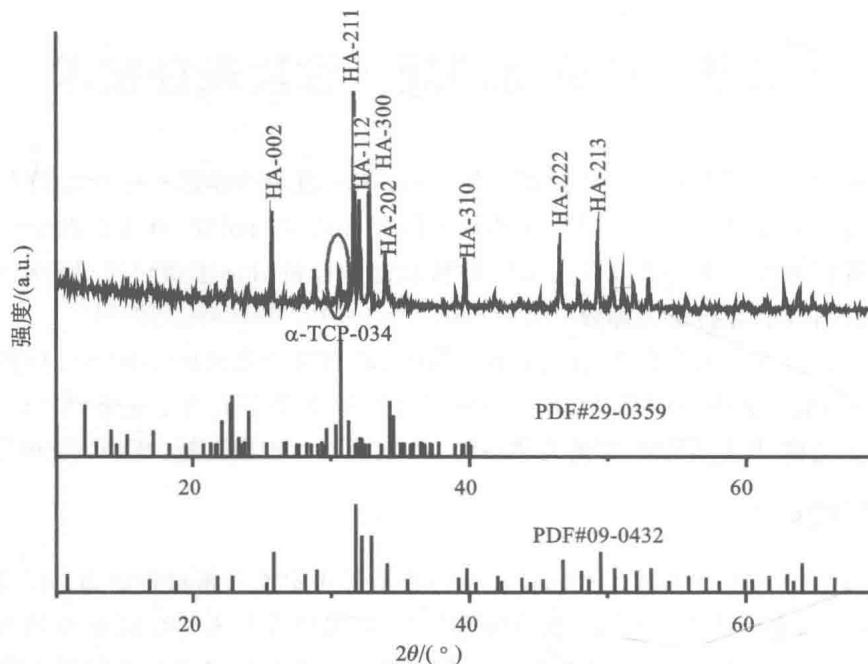


图 1-1 经过 1200 °C 煅烧后 CaP 材料的 X 射线衍射图谱

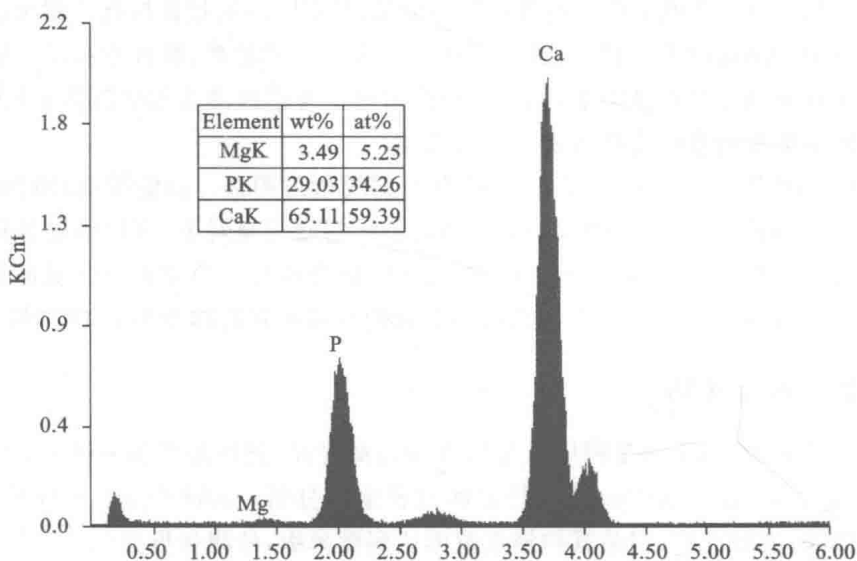


图 1-2 Mg 元素掺杂的 CaP 材料的 X 射线荧光光谱

SEM 适用于粗糙表面和断口的分析观察。SEM 的加速电压相对较低(≤ 30 kV),可观测大部分无机物及有机物(导电性不好的样品一般需要进行喷金或者喷铂处理),对样品材料的破坏性较小。

四、透射电子显微镜

透射电子显微镜(TEM)是把经加速和聚集的电子束投射到非常薄的样品上,使电子与样品中的原子作用产生散射、衍射、干涉现象而成像。透射电子显微镜广泛应用于材料形貌

分析、结构分析、成分分析。透射电子显微镜的加速电压能达到 200 kV 以上,点分辨率能达到 0.2 nm 以下,晶格条纹分辨率可达 0.1 nm 以下,可以在原子尺度直观地观察材料的微缺陷和结构。使用透射电子显微镜获取高分辨率真实像的样品成像时,样品要制备得足够薄,一般应薄于 100 nm。

五、X 射线能谱

X 射线能谱(EDS)通常与扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)联用,可以对微米级和纳米级的生物材料进行定性和半定量分析。X 射线能谱得到的材料中各元素的分布图能很直观地展示材料中各元素的分布和相对含量,对于掺杂型材料的分析有极大帮助。

图 1-3(A)、图 1-3(B)是用 Mg 元素掺杂 CaP 材料打印的支架材料的扫描电子显微镜图。从电子显微镜照片上可以直观地看到支架材料的表面结构。图 1-3(A)所示为支架材料的宏观结构,图 1-3(B)所示为支架材料的微观表面结构,可以很清晰地看到材料是多孔结构。图 1-3(C)至图 1-3(F)是 X 射线能谱面扫描图,从图中可以很直观地看出各元素(Ca、P、Mg、O)的分布状态及相对含量。

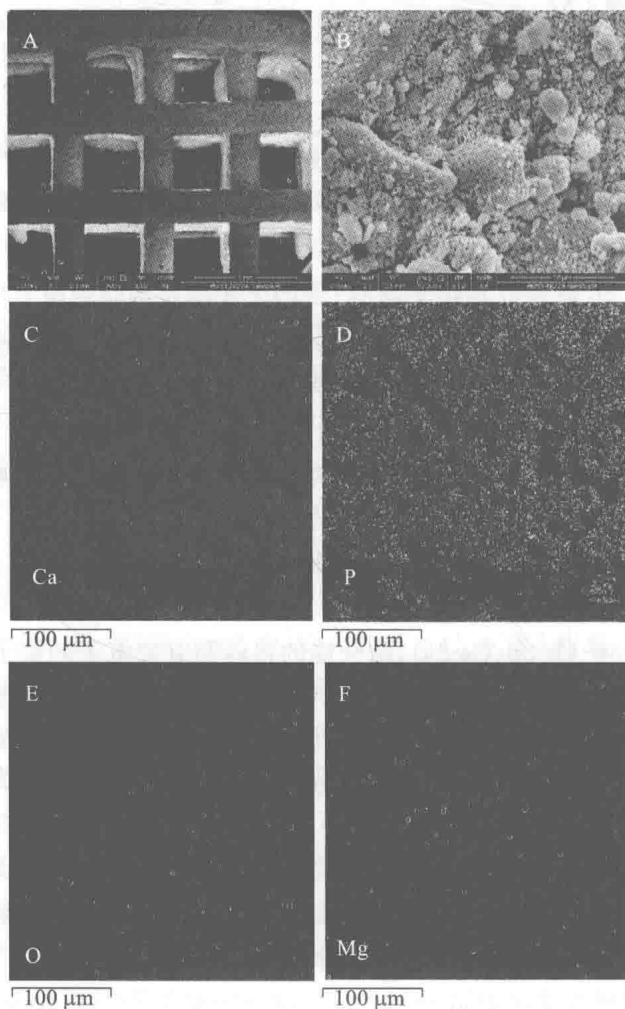


图 1-3 Mg 元素掺杂的 CaP 材料的扫描电子显微镜图和 X 射线能谱图



扫码看彩图



图 1-4(A)、图 1-4(B)是 Cu 元素掺杂 CaP 材料的透射电子显微镜的高倍图和低倍图。低倍下可观测纳米离子的形貌和大小,高倍下可以观测纳米离子的晶格。图 1-4(C)、图 1-4(D)是 Cu 元素掺杂 CaP 材料的 X 射线能谱面扫描图,可以直观地看出各元素在材料中的分布和相对含量。

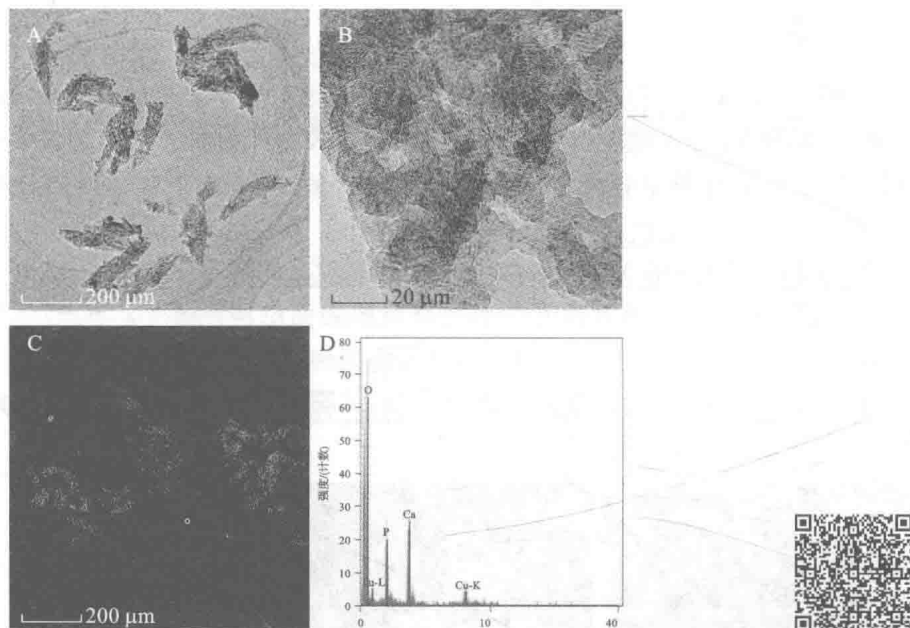


图 1-4 Cu 元素掺杂 CaP 材料的透射电子显微镜图和 X 射线能谱图

扫码看彩图

六、X 射线光电子能谱

X 射线光电子能谱(XPS)是以 X 射线轰击材料表面,将表面原子激发电离成光电子,通过激发出的特征光电子来分析材料的表面信息。X 射线光电子能谱技术只能分析材料的表面信息,但灵敏度较高。其主要用于分析材料表面的元素成分和化学状态,理论上 X 射线光电子能谱技术可以分析除氢元素外的所有元素。对于一些元素分布极其均匀的生物材料,X 射线光电子能谱技术还可以对材料进行定量分析(图 1-5 右)。在进行 X 射线光电子能谱分析时,样品表面必须保持干净,不然会造成谱图中出现杂峰。X 射线光电子能谱图呈现了测试样品的各种信息,其中最重要的是元素的特征峰。不同元素都有一系列结合能不同的光电子能谱峰(图 1-5 左图中的 Ca 3p、Ca 2p、Ca 2s),结合能的强弱与有关电子的量子数有关。元素的特征峰反映了元素内层电子的性质。一般选用元素的最强峰作为元素的特征峰(图 1-5 左图中的 O 1s、Ca 2p)来鉴定元素。同种元素不同价态的结合能也是不同的,如 CuO 的 2p_{1/2} 轨道电子结合能是 953.70 eV,Cu₂O 的 2p_{1/2} 轨道电子结合能是 952.50 eV。

七、电感耦合等离子体原子光谱

电感耦合等离子体原子光谱(ICP-AES)是以电感耦合等离子体作为激发光源,根据处于激发态的待测元素原子回到基态时发射的特征谱线对待测元素进行分析。待测元素原子的浓度不同,发射强度不同,可实现元素的定量测定。电感耦合等离子体原子光谱在元素浓度检测方面的应用特别广泛。其检出限低,可以达到 10^{-6} 级,基本干扰少,线性范围宽,精密