

放射性 ($^{110}\text{Ag}^m$) Ag/TiO_2 复合纳米微粒的研制

黄 旋¹ 李晴暖¹ 李宇国¹ 刘瑞丽¹ 张晓东¹ 吴世英¹ 李文新^{1,2}

1 (中国科学院上海原子核研究所纳米生物医药研究室 上海 201800)

2 (中国科学院核分析与核技术开放实验室 上海 201800)

摘要 用钛酸四正丁酯水解法制备了纳米 TiO_2 溶胶, 并通过光化学沉积的方法制备 Ag/TiO_2 复合纳米微粒。研究了浓度、pH 值、乙醇等条件对复合物形成的影响, 在此基础上用放射性的 $^{110}\text{Ag}^m$ 制备了放射性 ($^{110}\text{Ag}^m$) Ag/TiO_2 复合纳米微粒。实验结果表明在最佳反应条件下, 用聚酰胺薄膜层析法测得约有 93.6% 的 $^{110}\text{Ag}^m$ 沉积在 TiO_2 纳米微粒表面, 放射性浓度为 0.6MBq/mL; 放置 48 小时后仍有 93.0% 的 $^{110}\text{Ag}^m$ 沉积在 TiO_2 纳米微粒表面; 经原子力显微镜测定, TiO_2 微粒和 Ag/TiO_2 复合微粒的粒径分别为 1—2nm 和 8—40nm。

关键词 $^{110}\text{Ag}^m$, 二氧化钛, 放射性纳米微粒

中图分类号 O165.4

纳米科技是各国竞相研究的前沿领域。合成新的纳米材料, 寻找它们异常的物理化学和生物学特性以及推广纳米材料在各相关领域的应用研究是当前纳米科技发展的重要方向。 TiO_2 作为重要的半导体氧化物纳米材料, 由于其便宜的价格和优良的催化活性, 在涂料、传感器、环境保护、生物医药等领域有广泛的应用前景^[1-3]。但是 TiO_2 禁带较宽, 对太阳能的利用率只有 3%, 而掺入金属杂质有利于提高其光能利用率。人们已经研制了 Ag、Pd、Rh 等金属复合 TiO_2 纳米粒子, 从而提高了 TiO_2 的催化活性^[4]。

本工作利用天然银丝在反应堆活化生成 $^{110}\text{Ag}^m$, 通过光化学沉积得到放射性复合纳米微粒, 为核技术在纳米材料的研究应用上提供了新的方向, 同时为纳米粒子在生物医药领域的研究应用提供了一种有效的探测分析手段。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

1.1.1 主要试剂 钛酸丁酯 (化学纯, 上海建新试剂厂), $^{110}\text{Ag}^m$ (比活度为 120GBq/g, 北京原子能研究院), 透析袋 (DM20), 聚酰胺薄膜 (浙江台州市路桥四青生化材料厂)。其余药品均为国产分析纯试剂。去离子水经亚沸蒸馏后使用。

1.1.2 主要仪器 NaI (Tl) 阱型探测器 (上海原子

核研究所), 紫外可见分光光度计 (TU - 1800 型, 北京普析通用仪器有限公司), 原子力显微镜 (Nanoscope a 型, Digital Instruments Ins.)

1.2 实验方法

1.2.1 TiO_2 的制备 参照文献[5]的方法并加以修改, 将 13mL 的钛酸四正丁酯与 4mL 的异丙醇混合均匀后, 缓慢滴加到置于 0℃ 冰浴中的 150mL 稀硝酸溶液 (浓度为 0.015mol/L) 中, 同时剧烈搅拌。滴加完后继续搅拌反应 30min 后, 将反应液转入 75 左右的水浴中回流反应直至透明的 TiO_2 溶胶产生。溶胶透析至中性待用。

1.2.2 Ag/TiO_2 和 ($^{110}\text{Ag}^m$) Ag/TiO_2 的制备 向制备的 TiO_2 纳米溶胶中加入 AgNO_3 溶液和乙醇, 用稀 HNO_3 和稀 NaOH 调节不同的 pH 值, 用 500W GGZ 型高压汞灯照射, 光程固定为 18cm。通过检测反应液的紫外—可见吸收光谱确定反应进行的程度并研究浓度、pH 值、乙醇等条件对 Ag/TiO_2 制备的影响。使用有载体的 ($^{110}\text{Ag}^m$) AgNO_3 溶液取代 AgNO_3 , 参照上面反应条件的研究, 制得 ($^{110}\text{Ag}^m$) Ag/TiO_2 溶胶。

1.2.3 ($^{110}\text{Ag}^m$) Ag/TiO_2 放射纯度的测定 对反应前后的溶胶进行层析, 以聚酰胺薄膜为固定相, 1mol/L NH_4NO_3 和饱和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的体积比为 15:1 的缓冲溶液 (pH 值约为 9) 为展开剂。根据薄膜上的计数得知 ($^{110}\text{Ag}^m$)⁺ 和 ($^{110}\text{Ag}^m$) Ag/TiO_2 的

国家自然科学基金 (19975066) 和中国科学院创新性研究项目的资助

第一作者: 黄旋, 男, 1978 年出生, 2002 年于中国科学院上海原子核研究所获硕士学位, 放射性药物专业

收稿日期: 2001-09-21, 修回日期: 2002-06-28

R_f 值分别为 0.8—1 和 0—0.2，由此计算 ($^{110}\text{Ag}^m$) Ag/TiO_2 溶胶的放化纯度。

1.2.4 ($^{110}\text{Ag}^m$) Ag/TiO_2 稳定性测定 将制备好的 ($^{110}\text{Ag}^m$) Ag/TiO_2 在室温 (约 20) 放置。采用上述层析体系测定放置不同时间点的放化纯度，观察 ($^{110}\text{Ag}^m$) Ag/TiO_2 的稳定性。

2 结果与讨论

2.1 Ag/TiO_2 的制备及表征

TiO_2 溶胶红外光谱显示，在 500—1000 cm^{-1} 处出现明显的宽峰，此峰为 TiO_2 表面 $\text{Ti}-\text{O}$ 键伸缩振动和变角振动产生的。没检测出有机物吸收峰，说明溶胶中有机物透析完全。图 1 为 TiO_2 的原子力显微镜图象，图象显示 TiO_2 的平均粒径为 1—2nm，粒径均匀，比文献[5]报道的要好。

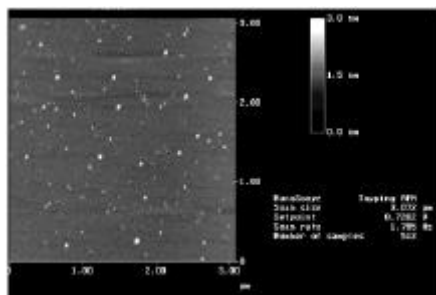


图 1 TiO_2 溶胶的 AFM 图

Fig.1 AFM image of the TiO_2 colloid

图 2 为光照制得的 Ag/TiO_2 溶胶的原子力显微镜图象，从图 2 中可以看出 Ag/TiO_2 的平均粒径为 8—40 nm，平均粒径的增大说明 Ag/TiO_2 在光照反应中发生一定程度上的团聚。

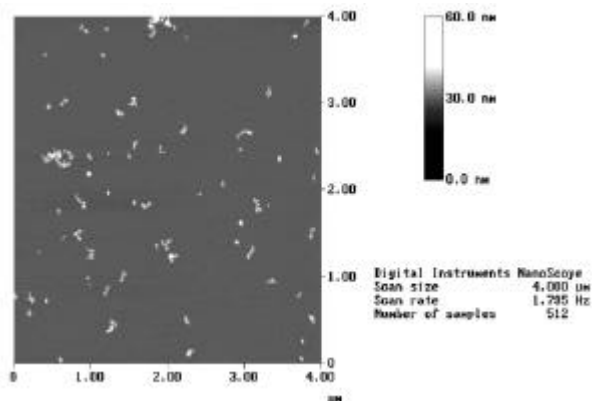
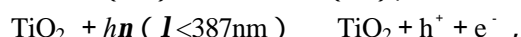


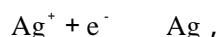
图 2 Ag/TiO_2 溶胶的 AFM 图

Fig.2 AFM image of the Ag/TiO_2 colloid

已经知道半导体锐钛矿型 TiO_2 能在光照下产生光生电子 (e^-) 和光生空穴 (h^+)，



其中光生电子将银还原，



还原产生的银复合在 TiO_2 上，从而得到 Ag/TiO_2 纳米微粒。

光照复合制备 Ag/TiO_2 过程中，溶胶的颜色逐渐由无色透明变成浅黄色透明，此溶胶有良好的稳定性，放置 3 个月未见沉降。根据紫外—可见光谱，反应后的产物在 421nm 处有特征吸收峰，已知此峰为 Ag 的等离子体共振吸收峰，它的位置和纯 Ag 溶胶的吸收峰 390nm 相比有一定的红移，这是由 Ag 在 TiO_2 表面沉积后导致银颗粒表面电子密度减小而引起的^[6]，这说明反应产物确实为 Ag/TiO_2 。图 3 为光照反应中不同时间点溶胶的紫外—可见吸收光谱，如图显示，随光照时间上升，421nm 的特征吸收峰逐渐增强。因此我们在实验中将此吸收峰的强弱作为判断 Ag/TiO_2 生成量的标志。

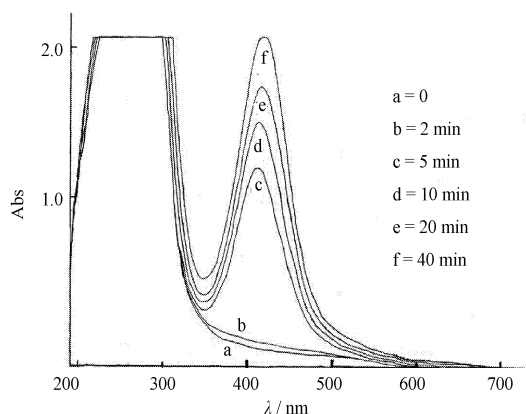


图 3 含 AgNO_3 (0.1mmol/L) 的 TiO_2 (1mmol/L) 溶胶经紫外光照射不同时间的吸收光谱

Fig.3 The absorption spectra of TiO_2 (1mmol/L) sol in the presence of AgNO_3 (0.1mmol/L) under UV irradiation at different time

2.2 实验条件影响的研究

2.2.1 TiO_2 和 AgNO_3 浓度的影响 当 TiO_2 浓度固定为 1mmol/L 时，仅改变 AgNO_3 浓度，其他条件不变，测得吸光度如图 4 所示。当 AgNO_3 浓度小于 0.02mmol/L 时，由于反应产生的 Ag/TiO_2 量太少，难以从其紫外—可见光谱上检出 Ag/TiO_2 特征吸收峰； AgNO_3 浓度大于 0.02mmol/L 时， Ag/TiO_2 特征吸收峰随溶胶中 AgNO_3 浓度增加而增强。但是当 AgNO_3 浓度大于 0.2mmol/L 时，溶胶不稳定，有一

部分 Ag 和 Ag/TiO₂ 析出并吸附在反应器表面, 溶胶的颜色由无色透明变成暗红色。

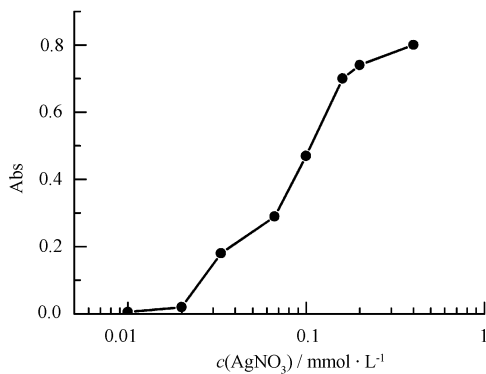


图 4 AgNO₃ 浓度对反应产物 Ag/TiO₂ 在 421nm 处的吸光度的影响

Fig.4 Influence of the concentration of AgNO₃ on the absorption of Ag/TiO₂ at 421nm

在实验中, 固定 AgNO₃ 和 TiO₂ 浓度比为 1 :10。实验发现, 当 TiO₂ 溶胶浓度小于 1mmol/L 时, Ag/TiO₂ 特征吸收峰高随 TiO₂ 溶胶浓度的增大而成比例增大; 但当浓度大于 2mmol/L 时, 会有一部分 Ag/TiO₂ 胶体析出并吸附在反应器表面, 此时特征吸收峰增大不多, 这也许是由于溶胶中 Ag/TiO₂ 浓度过高造成团聚而析出。实验中也发现有时甚至会由于 Ag/TiO₂ 胶体析出过多造成 Ag/TiO₂ 溶胶浓度下降, 导致 Ag/TiO₂ 特征吸收峰的减小。

2.2.2 pH 值的影响 光照反应对 pH 变化很敏感, 如图 5 所示。当溶液 pH 值小于 3 时, 反应前后检

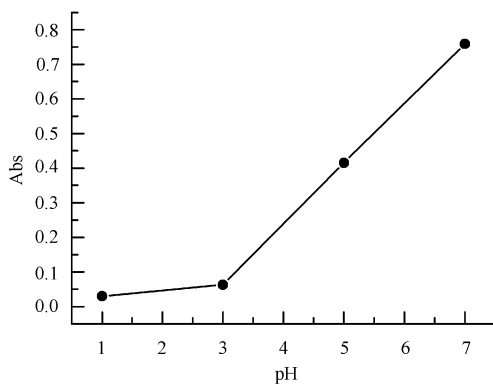


图 5 pH 值与反应产物 Ag/TiO₂ 在 421nm 处的吸光度的关系

Fig.5 Influence of the pH value on the absorption of Ag/TiO₂ at 421nm

测不出反应液中 Ag/TiO₂ 特征吸收峰的变化, 这可能是因为低 pH 值时溶胶中的 H⁺ 过多, 容易和光生

电子复合, 阻止还原反应的进行; 当溶液 pH 值大于 8 时, 反应液中生成大量的絮状物, 也检测不到 Ag/TiO₂ 的特征吸收峰, 这可能是由于 TiO₂ 表面吸附 OH⁻ 基团, 使得 TiO₂ 胶体之间以及 TiO₂ 胶体与 Ag⁺ 之间容易相互吸附, 形成絮状物。在锐钛矿的等电点 3—6 时^[7], TiO₂ 表面电荷近似为 0, 使得银复合反应平稳进行。在本实验中 pH = 4—7 时, 反应进行较好, 不产生絮状物。

2.2.3 乙醇的影响 加入乙醇可使反应速度加快。在本实验中, 当其他条件不变时, 0.1 mol/L 的乙醇浓度对反应有良好的催化作用, 它使原来要 40 min 的反应在 15 min 内即可反应完全。因为乙醇是空穴 (h⁺) 清扫剂, 能使溶液体系中的光生电子和空穴的复合概率降低, 导致银还原加快。这与文献[8]报道一致。

2.3 (¹¹⁰Ag^m) Ag/TiO₂ 的制备及稳定性

由于 ¹¹⁰Ag^m 的比活度不高以及今后细胞实验的要求, 在参照了 Ag/TiO₂ 制备的基础上, 得到 (¹¹⁰Ag^m) Ag/TiO₂ 的制备最佳条件为: TiO₂ 溶胶、(¹¹⁰Ag^m) AgNO₃ 和乙醇浓度分别为 1 mmol/L、0.1mmol/L、0.1 mol/L, pH = 6.7, 光照 15 min。在最佳制备条件下制得 (¹¹⁰Ag^m) Ag/TiO₂ 溶胶的稳定性实验结果如表 1。可以看出(¹¹⁰Ag^m) Ag/TiO₂ 稳定性很好, 室温放置 48 小时后基本上无放射性脱落。这是因为 Ag 与纳米 TiO₂ 微粒的结合并不是简单的物理吸附, 而是 Ag 以微晶的形式沉积在纳米 TiO₂ 表面上^[8], 其间的结合力很强。本实验制备的 (¹¹⁰Ag^m) Ag/TiO₂ 溶胶放射性浓度为 0.6MBq/mL, 可用于体外细胞实验研究 TiO₂ 纳米微粒与细胞的相互作用, 但对于体内动物实验的研究, 比活度尚显不够, 需用高比活度放射性核素复合纳米 TiO₂。

表 1 (¹¹⁰Ag^m) Ag/TiO₂ 的体外稳定性

放置时间 Elapsed time	5 min	1 h	6 h	24 h	48 h
放化纯度 Radiochemical purity / %	93.6	93.6	93.5	93.3	93.0

3 结论

(¹¹⁰Ag^m) Ag/TiO₂ 复合纳米微粒最佳反应条件为: TiO₂ 1 mmol/L, (¹¹⁰Ag^m) AgNO₃ 0.1 mmol/L, 乙醇 0.1 mol/L, pH = 6.7, 光程为 18cm, 在 500W

GGZ 型高压汞灯下照射 15min, ($^{110}\text{Ag}^m$) Ag/TiO₂ 放射性浓度为 0.6 MBq/mL, 放化纯度为 93.6%, 室温放置 48 小时后放化纯度仍有 93%, 基本能满足细胞实验要求。

参考文献

- 1 Matsunaga T, Tomoda R, Nakajima T, *et al.* Appl Environ Microbiol, 1998, **45**:1330—1333
- 2 黄宁平, 黄丹, 徐敏华, 等. 生物化学与生物物理进展, 1997, **24**(5):470—473
HUANG Ningping, Huang Dan, XU Minhua, *et al.* Prog Biochem Biophys, 1997, **24**(5): 470—473
- 3 Cai R, Hashimoto K, Itoh K, *et al.* Bull Chem Soc Jpn, 1991, **64**:1268—1273
- 4 Herrmann J M, Disdier J, Pichat P, *et al.* J Catal, 1991, **132**:490—497
- 5 郝彦忠, 李卫华, 何君勇, 等. 化学通报, 1998, 7:34—37
HAO Yanzhong, LI Weihua, HE Junyong, *et al.* Chemistry, 1998, 7:34—37
- 6 王传义, 刘春艳, 刘云, 等. 科学通报, 1999, **44**(18):1955—1959
WANG Chuanyi, LIU Chunyan, LIU Yun, *et al.* Chinese Sciences Bulletin, 1999, **44**(18):1955—1959
- 7 杨化桂, 陈雪花, 古宏晨, 等. 化学通报(网络版), 2000, 00129
YANG Huagui, CHEN Xuehua, GU Hongchen, *et al.* Chemistry Online, 2000, 00129
<http://hxtb.icas.ac.cn/col/2000/c00129.htm>
- 8 刘云, 刘春艳, 张志颖. 化学学报, 2000, **58**(4):397—401
LIU Yun, LIU Chunyan, ZHANG Zhiying. Acta Chimica Sinica, 2000, **58**(4):397—401

Preparation of ($^{110}\text{Ag}^m$) Ag/TiO₂ radioactive nano-particles

HUANG Xuan¹ LI Qingnuan¹ LI Yuguo¹ LIU Ruili¹

ZHANG Xiaodong¹ WU Shiyong¹ Li Wenxin^{1,2}

1 (Shanghai Institute of Nuclear Research, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

2 (Laboratory of Nuclear Analysis and Techniques, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract TiO₂ colloid has been prepared by hydrolysis of titanium tetrabutoxide, while composite nano-particles of Ag/TiO₂ were synthesized by photoreaction. The effects of the concentrations of reaction, pH value and the addition of ethanol on the radiochemical yield were studied. Under the optimum conditions, the composite nano-particles of ($^{110}\text{Ag}^m$) Ag/TiO₂ were synthesized with radiochemical yield of 93.6% and specific volume radioactivity of 0.6MBq/mL. The stability of ($^{110}\text{Ag}^m$)Ag/TiO₂ at pH =6.7 showed that the radiochemical yield remained to be 93.0% after 48h. The size of TiO₂ and Ag/TiO₂ determined by AFM microscopy were 1~2nm and 15~40nm, respectively.

Key words $^{110}\text{Ag}^m$, Titanium dioxide, Radioactive nano-particles

CLC O615.4