

纳米银粒子的制备及其对抗氧化剂 2-叔丁基对甲酚的检测

王 鹤, 张国文

(南昌大学食品科学与技术国家重点实验室, 南昌 330047)

摘要: 在保护剂聚乙烯吡咯烷酮 (polyvinyl pyrrolidone, PVP) 存在的条件下, 以 2-叔丁基对甲酚 (2-tert-butyl-4-methylphenol, TBMP) 为还原剂, 将 AgNO_3 还原制备纳米银粒子, 并考察反应时间、温度、NaOH 浓度、PVP 浓度、 AgNO_3 浓度对纳米银粒子生成的影响。实验结果表明: 温度为 75°C , NaOH 浓度为 $2.4 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, PVP 浓度为 $2.6 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, AgNO_3 浓度为 $1.4 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下最有利于纳米银粒子的生成。利用扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM) 对生成的纳米银粒子进行形貌和尺寸表征, 结果表明: 在保护剂存在下, 此方法制备的纳米银粒子分散性较好, 粒径较小, 分布均匀。生成的纳米银粒子在 $400\sim 450 \text{ nm}$ 具有较强的吸收, 光谱强度与抗氧化剂 TBMP 的浓度成正比, 将纳米银粒子的这一特性用于定量测定 TBMP, 检出限为 $0.21 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

关键词: 食品科学技术基础学科; 纳米银; 2-叔丁基对甲酚; 化学还原法; 定量应用

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1674-2850(2015)09-0984-06

Silver nanoparticles preparation and detection of antioxidant 2-tert-butyl-4-methylphenol

WANG He, ZHANG Guowen

(State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang University,
Nanchang 330047, China)

Abstract: Silver nanoparticles were prepared using AgNO_3 and 2-tert-butyl-4-methylphenol (TBMP) as reducer under the existence of protecting reagent polyvinyl pyrrolidone (PVP). The experimental conditions including reaction time, temperature and the concentrations of NaOH, PVP and AgNO_3 were studied. The results indicate that the temperature of 75°C and the concentrations of NaOH at $2.4 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, PVP at $2.6 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and AgNO_3 at $1.4 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ were the optimum to synthesize the nanoparticles. The silver nanoparticles characterized by scanning electron microscope (SEM) show that the nanoparticles were spherical shape and exhibit better properties such as dispersed well, smaller particle size, and uniform distribution. It is found that the silver nanoparticles had an UV-vis strong absorbance band in the range of $400\sim 450 \text{ nm}$, and the concentration of the antioxidant TBMP is proportional to the spectral intensity. The absorbance of silver nanoparticles is used to the quantitative determination of TBMP, which the detection limit is $0.21 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Key words: basic subject of food science and technology; silver nanoparticle; 2-tert-butyl-4-methylphenol; chemical reduction; quantitative application

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金 (20123601110005); 国家自然科学基金 (21167013, 31460422); 江西省科技支撑项目 (20141BBG70092); 江西省自然科学基金 (20143ACB20006, 20142BAB204001); 南昌大学食品科学与技术国家重点实验室基金 (SKLF-ZZB-201305, SKLF-ZZA-201302)

作者简介: 王鹤 (1991—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向: 食品安全分析

通信联系人: 张国文, 教授, 主要研究方向: 食品化学与食品安全. E-mail: gwzhang@ncu.edu.cn

0 引言

进入科技飞速发展的 21 世纪, 纳米材料引起了科学界的高度关注。纳米材料具有宏观量子隧道效应、小尺寸效应、量子尺寸效应、表面效应等^[1], 其中纳米金属的物化性质不同于传统材料^[2]。纳米银材料具有较强的稳定性, 在催化、光学和电学等方面表现出优异的性能, 同时在超分子体系、表面增强共振散射光谱^[3]、表面增强拉曼光谱^[4]和分子生物学等领域^[5-6]也占非常重要的位置, 广泛应用于复合材料^[7]、抗菌^[8]、催化剂^[9]、医药^[10]等领域。显而易见, 纳米银制备方法的研究具有重要意义。

目前, 纳米银的制备方法有微乳液法、光化学法、电化学法、辐射法等^[11], 其中化学还原法工艺简单、操作方便, 得到了广泛采用。TBMP 是一种有机中间体, 它被广泛应用于抗氧化剂、表面活性剂和复合添加剂的生产^[12]。研究利用 TBMP 的还原性, 在分散剂 PVP 的作用下, 将 AgNO_3 还原成粒径较小的纳米银^[13], 优化了纳米银粒子的制备条件, 并在此基础上建立了 TBMP 的定量检测方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

UV-2450 紫外-可见分光光度计 (日本岛津公司), 仪器工作参数: 扫描波长范围 300~600 nm; JSM-6701F SEM (日本电子公司); 数显示电热水浴锅 (上海跃进医疗器械厂)。

PVP (Aladdin 试剂公司), 用超纯水溶解, 配置成 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液; TBMP (Johnson Matthey Chemical 公司) 溶液用无水乙醇配制, 储备溶液浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; AgNO_3 用超纯水溶解配置成 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液; NaOH 用超纯水配置成 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液。

1.2 实验方法

1.2.1 纳米银的合成

将 12.0 mL $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液、13.0 mL $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PVP 溶液、一定量的 TBMP 溶液依次混合, 加适量超纯水于 75℃ 的水浴锅中恒温 2 min, 恒温后加入 7.0 mL $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液, 使总体积为 50.0 mL, 充分混匀后, 置于恒温水浴中继续加热 30 min 后取出, 冷却至室温, 即制得黄色纳米银溶液。

1.2.2 SEM 表征

取适量制备的纳米银溶液, 滴于导电胶上, 烘干干燥后, 将样品进行喷金处理。加载装样后用 SEM 观察纳米银粒子的分散性和粒径大小分布。进行 2 组实验, 一组加入 PVP, 另一组不加 PVP, 分别对样品进行 SEM 表征。

1.2.3 实验条件优化

依次对反应时间、温度、NaOH 浓度、PVP 浓度、 AgNO_3 浓度进行优化。保持其他条件不变, 分别考察了时间在 5~30 min, 温度在 50~85℃, NaOH 浓度为 $0.4 \times 10^{-4} \sim 3.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, PVP 浓度为 $0.6 \times 10^{-4} \sim 3.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, AgNO_3 浓度为 $0.2 \times 10^{-4} \sim 3.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的单个因素对制备纳米银的影响 (测定溶液的吸光度), 获得纳米银制备的最佳条件。

1.2.4 工作曲线

将 1.2 mL $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液、1.3 mL $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PVP 溶液和一定体积的 TBMP 溶液依次混合, 加适量超纯水在 75℃ 水浴锅中恒温 2 min, 恒温后加入 0.7 mL $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液, 使溶液总体积为 5.0 mL, 充分混匀后于水浴锅中继续加热 30 min, 用紫外-可见分光光度计分析测定,

分析结果绘制工作曲线。

2 结果与讨论

2.1 纳米银的合成

采用紫外-可见分光光度法表征纳米银粒子,如图1所示,在420 nm左右有一个明显的吸收带,证实了纳米银粒子的生成。随着反应的进行,吸收峰的峰值变大,说明纳米银粒子的浓度变高;半峰宽变小,说明生成的纳米银粒径分布范围变小。

2.2 SEM表征

图2a~图2b为在制备纳米银粒子过程中加入分散剂PVP的样品SEM图,加入PVP制备的纳米银粒子具有较好的分散性,粒子半径维持在30 nm左右,较少发生团聚。并且在较长时间内,溶液仍然保持橙黄色状态,说明其具有较好的稳定性。而不加PVP制备的银纳米粒子(如图2c~图2d所示),由于缺少分散剂的保护作用,纳米粒子明显出现聚集现象,粒子的分散性较差,粒径尺寸在90 nm左右。这表明采用PVP分散剂可制备出粒径较小、分布更为均匀的纳米银粒子。

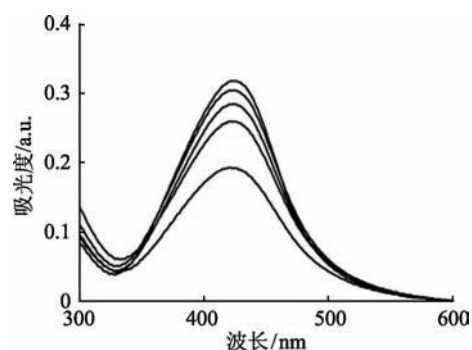


图1 纳米银合成的紫外-可见吸收光谱
Fig. 1 UV-vis absorption spectra of Ag nanoparticles prepared

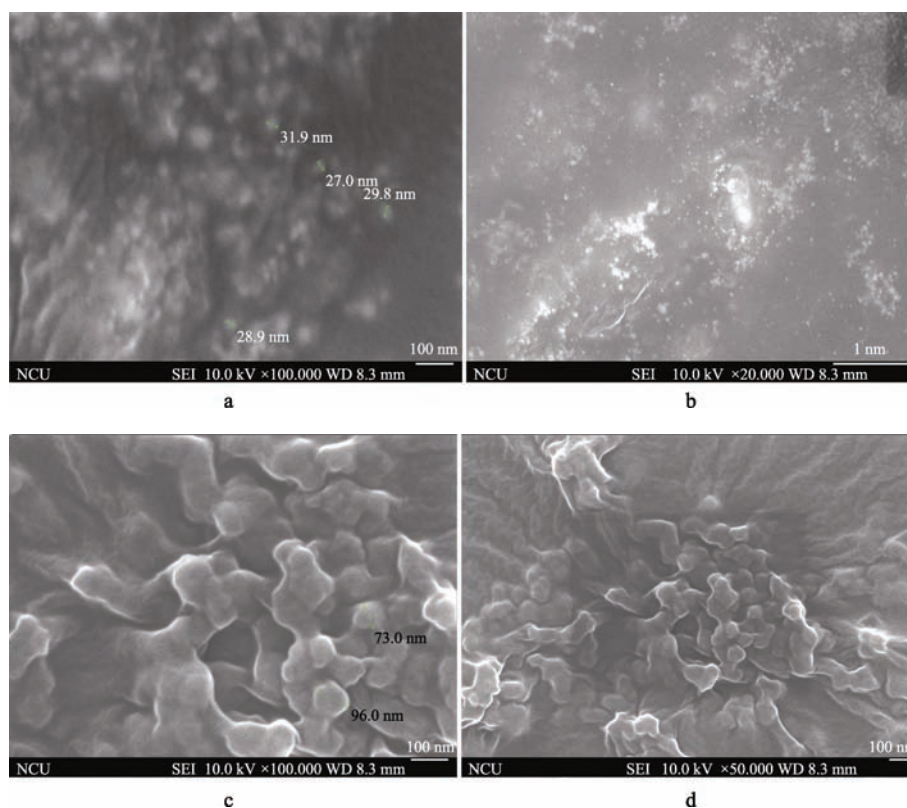


图2 纳米银粒子 SEM 图

Fig. 2 SEM images of Ag nanoparticles

a, b—加入 PVP 制备纳米银粒子 SEM 图; c, d—不加 PVP 制备纳米银粒子 SEM 图;

a, b-SEM images of Ag nanoparticles in presence of PVP; c, d-SEM images of Ag nanoparticles in absence of PVP

2.3 纳米银粒子制备条件的优化

2.3.1 反应时间的确定

如图 3a 所示, 随着反应的进行, 生成的纳米银粒子的浓度不断增加, 25 min 后反应基本达到稳定。故选择 30 min 为反应的最优时间。

2.3.2 温度的选择

当温度低于 50℃ 时, 纳米银粒子不易形成, 其吸光度较小。在 50~85℃, 随着温度的升高, 纳米银粒子紫外吸收明显增强, 75℃ 时吸光度达到最大, 随后逐渐下降 (如图 3b 所示)。可能是由于温度升高, 热运动的频率增加, 产生的纳米银粒子增多, 而当温度超过 75℃, 由于反应太快, 分散剂来不及包裹制备的纳米粒子, 导致粒子之间产生一定的聚集, 从而引起其浓度降低, 吸光度减小^[14]。因此, 选择 75℃ 为纳米银粒子制备的温度。

2.3.3 NaOH 浓度的选择

当溶液中 NaOH 浓度为 $2.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 纳米银粒子具有最大的吸光度 (如图 3c 所示), 该浓度的 NaOH 最适合纳米银粒子的制备。

2.3.4 PVP 浓度的优化

PVP 结构中有一个极性较大的内酰胺基, 能够与银形成共价键, 其覆盖在小团银的表面, 阻止银进一步聚集, 因而可以使银纳米粒子的粒径保持在较小范围内。图 3d 显示 PVP 浓度对纳米银粒子吸光度的影响。当 PVP 浓度在 $0.6 \times 10^{-4} \sim 2.6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 随着浓度的增加, 纳米粒子的吸光度显著增加, 当浓度大于 $2.6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 其吸光度急剧下降, 可能是由于 PVP 量过大而造成溶液的黏度增大,

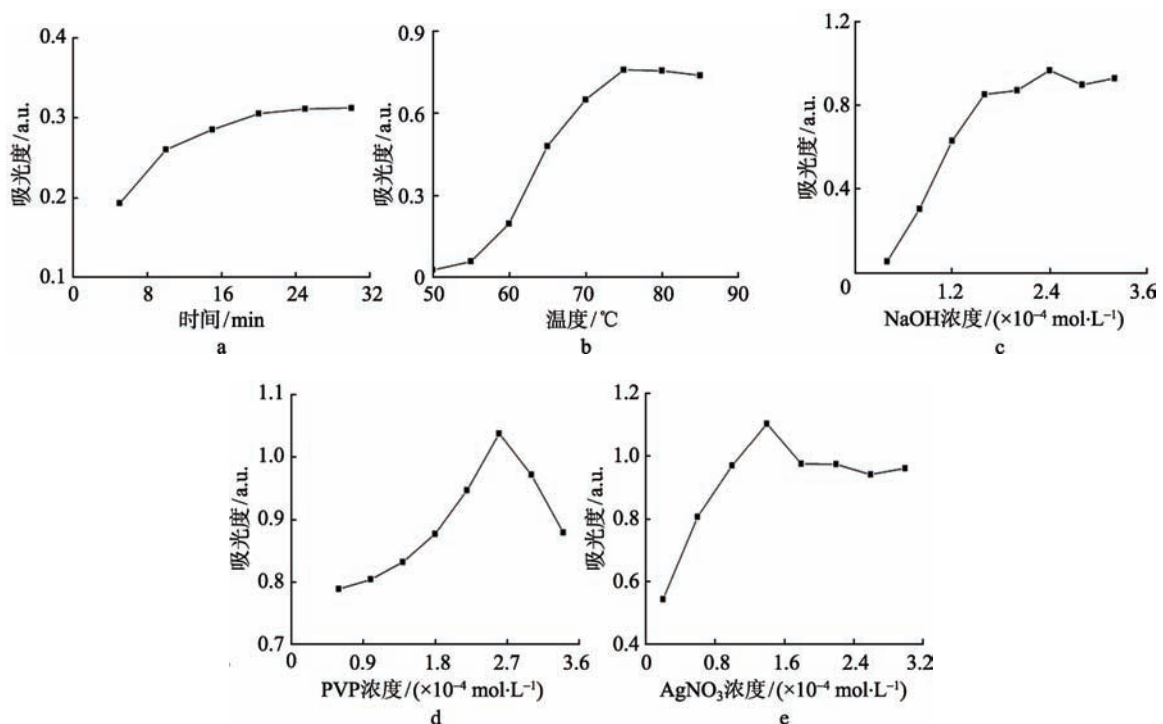


图 3 反应条件对制备纳米银粒子的影响

Fig. 3 Effects of conditions on the synthesis of Ag nanoparticles

a—时间; b—温度; c—NaOH 浓度; d—PVP 浓度; e—AgNO₃ 浓度

a-Time; b-Temperature; c-Concentrations of NaOH; d-Concentrations of PVP; e-Concentrations of AgNO₃

导致其保护作用减弱^[15],使纳米银粒子减少。因此,溶液中PVP浓度为 $2.6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时对于制备银纳米粒子的效果最佳。

2.3.5 AgNO_3 浓度的选择

随着 AgNO_3 浓度增大,产生的纳米银粒子增多,吸光度增大,当 AgNO_3 浓度达到 $1.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,吸光度达到最大,继续增加 AgNO_3 溶液,吸光度反而逐渐减小(如图3e所示)。这是由于 AgNO_3 浓度增加,反应速度加快,反应形成的银晶核粒径较小且数目变多;而 AgNO_3 浓度过大时,形成的银晶核相互之间的碰撞几率增大,使粒子之间容易发生聚集而导致浓度减小^[16]。

2.4 工作曲线

在优化的实验条件下,在420 nm测定纳米银粒子随TBMP浓度变化的吸光度,绘制检测TBMP的工作曲线(如图4所示),工作曲线相关参数如表1所示,线性回归方程为

$$A=0.0385c+0.1032, \quad (1)$$

其中, c 为TBMP浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),相关系数 $r=0.9916$,TBMP的浓度在 $2.0 \times 10^{-6} \sim 17.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内与纳米银粒子的吸光度成正比,计算出TBMP的检出限为 $0.21 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

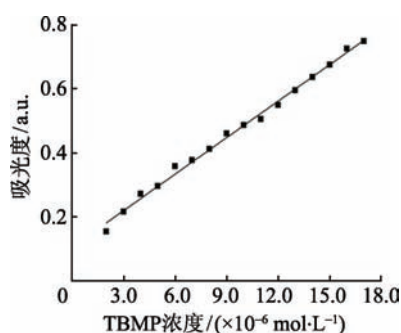


图4 TBMP的工作曲线

Fig. 4 Calibration curve of TBMP

表1 TBMP工作曲线相关参数

Tab. 1 Relative parameters of regression equation of TBMP

工作曲线参数	数值
线性范围($\times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	2.0~17.0
相关系数	0.9916
曲线斜率	0.0385
曲线截距	0.1032
检出限($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.21
斜率标准偏差($\times 10^{-3}$)	1.8
截距标准偏差($\times 10^{-3}$)	12.6

3 结论

在含有NaOH的碱性PVP介质中,TBMP可还原银离子而产生纳米银单质,分散剂PVP对银粒子的增长和凝聚有一定限制作用。实验结果表明:在温度为 75°C ,NaOH,PVP, AgNO_3 的溶液浓度分别为 2.4×10^{-4} , 2.6×10^{-4} , $1.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下最有利于纳米银的合成。生成的银纳米粒子在420 nm有一强的吸收峰,TBMP的浓度在 $2.0 \times 10^{-6} \sim 17.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内与纳米银粒子的吸光度成正比,该方法检测TBMP的检出限为 $0.21 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

[参考文献] (References)

- [1] 任庆云,王松涛,王志平. 纳米材料的特性[J]. 广东化工, 2014, 41(3): 82-83.
REN Q Y, WANG S T, WANG Z P. The characteristics of nano-material[J]. Guangdong Chemical Industry, 2014, 41(3): 82-83. (in Chinese)
- [2] WEI Z Q, XIA T D, BAI L F, et al. Efficient preparation for Ni nanopowders by anodic arc plasma[J]. Materials Letters, 2006, 60(6): 766-770.
- [3] 周莹. 共振SERS基底设计与增强机理的研究[D]. 合肥: 安徽大学, 2014.

- ZHOU Y. The design of resonanced SERS's substrate and the reearch of enhanced mechanism[D]. Hefei: Anhui University, 2014. (in Chinese)
- [4] YANG Y, MATSUBARA S, XIONG L M, et al. Solvothermal synthesis of multiple shapes of silver nanoparticles and their SERS properties[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(26): 9095-9104.
- [5] 王志杰, 邵安良, 付海洋, 等. 纳米银对胚胎细胞基因表达谱的影响和毒性机制[J]. 药物分析杂志, 2014, 34 (1): 42-50.
- WANG Z J, SHAO A L, FU H Y, et al. Effect on gene expression patterns and toxic mechanism of silver nanopartical towards embryonic cells[J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2014, 34(1): 42-50. (in Chinese)
- [6] SURYANARAYANA C, KOCH C C. Nanocrystalline materials-Current research and future directions[J]. Hyperfine Interactions, 2000, 130(1-4): 5-44.
- [7] 李芝华, 李珺杰, 林伟. 银/聚苯胺纳米复合材料的制备及其表征[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2014, 45(6): 1784-1789.
- LI Z H, LI J J, LIN W. Preparation and characterization of Ag/polyaniline nanocomposite[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2014, 45(6): 1784-1789. (in Chinese)
- [8] 曲婷丽, 李芸, 布紫云, 等. 一种创伤用纳米银抗菌凝胶预防创伤感染与皮肤刺激性试验研究[J]. 中国消毒学杂志, 2014, 31 (4): 344-345.
- QU T L, LI Y, BU Z Y, et al. Study on the infection prevention effect and skin irritation of nano-silver antibacterial gel[J]. Chinese Journal of Disinfection, 2014, 31(4): 344-345. (in Chinese)
- [9] 王洪昌, 黄伟, 李荣, 等. 固体碱催化剂催化制备生物柴油的研究[J]. 太原理工大学学报, 2014, 45 (3): 301-305.
- WANG H C, HUANG W, LI R, et al. Research of the preparation of biodiesel via solid base catalyst[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2014, 45(3): 301-305. (in Chinese)
- [10] 王敏. 纳米银抗菌凝胶治疗 2 型糖尿病合并足部浅 II 度烫伤 1 例的护理[J]. 护理研究, 2014, 28 (1): 252-253.
- WANG M. Nursing care of a case of type-2 diabetes patients complicated with foot superficial second degree burns treated with nano-silver antibacterial gel[J]. Chinese Nursing Research, 2014, 28(1): 252-253. (in Chinese)
- [11] 殷焕顺, 艾仕云, 钱萍, 等. 纳米银的制备方法及其应用[J]. 材料研究与应用, 2008, 2 (1): 6-10.
- YIN H S, AI S Y, QIAN P, et al. Preparation methods and application of silver nanomaterial[J]. Materials Research and Application, 2008, 2(1): 6-10. (in Chinese)
- [12] 马翔宇, 李国强, 王卉, 等. 2-叔丁基对甲酚的合成及其应用[J]. 天津化工, 2002 (5): 23-25.
- MA X Y, LI G Q, WANG H, et al. Synthesis of 2-tert-butyl-*p*-cresol and its application[J]. Tianjin Chemical Industry, 2002(5): 23-25. (in Chinese)
- [13] 何晓燕, 俞梅. 纳米银粒子的化学法制备及其表征[J]. 兰州交通大学学报: 自然科学版, 2005, 24 (3): 154-158.
- HE X Y, YU M. Chemical preparation and characteristic of silver nanoparticles[J]. Journal of Lanzhou Jiaotong University: Natural Sciences, 2005, 24(3): 154-158. (in Chinese)
- [14] 牛曼, 蒋阳. 乙醇热还原法制备形状可控 Ag 纳米颗粒[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2007, 12 (3): 183-186.
- NIU M, JIANG Y. Ethanol-thermal reduction synthesis of silver nanoparticles with controllable shapes[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2007, 12(3): 183-186. (in Chinese)
- [15] 陈为亮, 闫建英, 宋宁, 等. 采用有机还原剂化学还原法制备纳米银粉的研究[J]. 贵金属, 2006, 27 (2): 14-17.
- CHEN W L, YAN J Y, SONG N, et al. Study on silver nanopowder prepared by chemical reduction with an organic reductant[J]. Precious Metals, 2006, 27(2): 14-17. (in Chinese)
- [16] 印万忠, 李先学, 韩跃新, 等. 液相化学还原法制备纳米银粉[J]. 矿冶工程, 2003, 12 (4): 48-50.
- YIN W Z, LI X X, HAN Y X, et al. Preparation of nanometric Ag powder by solution chemical reduction method[J]. Mining and Metallurgy, 2003, 12(4): 48-50. (in Chinese)