

金纳米星的制备及对塑化剂的快速检测

赖宇明*

(北京科技大学国家材料服役安全科学中心,北京 100083)

摘要:采用两步法合成了金纳米星,通过消光光谱和透射电镜的表征,发现金纳米星的表面有多个针尖状纳米结构。针尖状结构末端的尺寸 5~10 nm,可形成多个拉曼热点。将其作为表面增强拉曼散射(SERS)活性基底,通过拉曼光谱检测了塑化剂 DBP 的含量,检出限可达到 10 ng。金纳米星可作为一种灵敏的 SERS 活性基底为食品、生活用品等环境中的塑化剂提供快速的检测。

关键词:塑化剂;DBP;表面增强拉曼散射;SERS;金纳米星

中图分类号:R155

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)04-0234-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.04.049

Preparation of gold nanostars and its application in fast detection of plasticizers

LAI Yu-ming*

(National Center for Materials Service Safety, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Gold nanostars, which have many needle-like nano structures, are synthesized by two-step method and characterized by extinction spectrum and transmission electron microscope. The end of needle like nano structure has a size of 5-10 nm, which can form many Raman hot spots. Gold nanostars are used as the active substrate of surface-enhanced Raman scattering to detect the content of plasticizer dibutyl phthalate (DBP), the detection limit achieves 10 ng. Gold nanostars have a potential application in providing rapid detection of plasticizers in food, daily necessities and other environments.

Key words: plasticizer; DBP; surface-enhanced Raman scattering; SERS; gold nanostars

邻苯二甲酸酯类塑化剂(phthalic acid esters, PAEs)通常被用于增加塑料、橡胶等产品的韧性。这些非持久性污染物在工业中被大量生产,并用于各种工业消费品。PAEs 与人体的接触主要是通过食用被包装材料污染的食物和皮肤接触含有 PAEs 的护肤品。一些地区的人员还可能接触到 PAEs 作为非法添加剂的食品,如 2011 年台湾的塑化剂问题,造成至少 1 000 多种食品产品受到污染。PAEs 对生物和人类的影响主要表现在肝毒性和生殖毒性。有研究发现,PAEs 分子结构与雌性激素类似,可调控与睾酮产生有关的蛋白质和酶的基因表达,在胎儿发育阶段接触过量的邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)会导致生殖功能受损^[1],长期或高浓度接触会影响男性生殖能力、促使女性早熟、危害儿童生殖系统^[2]。由于塑料与人们的日常生活联系越来越紧密,PAEs 的残留也面临着更高的要求,开发快速、灵敏的检测方法检测塑化剂非常有必要。

PAEs 的检测方法通常为高效液相色谱法(HPLC)^[3]、高效液相色谱-质谱联用法(HPLC-MS)^[4]、气相色谱法(GC)^[4]、气相色谱-质谱联用法(GC-MS)^[5]、毛细管电泳法^[6]等。这些方法较为

成熟,但需要标准物,且样品前处理过程烦琐,检测分析耗时较长,无法实现快速检测。随着光谱类设备的发展,红外光谱和拉曼光谱逐渐被用于 PAEs 的检测。2012 年,王运丽等^[7]用近红外(NIR)漫反射红外傅里叶变换光谱(DRIFTS)技术检测了 4 种邻苯二甲酸酯类在红茶饮料中的含量,并建立红外光谱强度与邻苯二甲酸酯类含量的模型。2017 年,李京辉^[8]采用傅里叶变换衰减全反射红外光谱法(ATR-FTIR)检测了聚氯乙烯快餐盒中的 PAEs,能实现该快餐盒样品中的塑化剂的定性分析。但相比于传统检测方法,红外光谱检出限无明显优势,且无法适应含水样品的检测。

与红外光谱相比,拉曼光谱具有光谱分辨率高、可在水溶液中检测等优点。此外,Fleischmann 等^[9]发现的表面增强拉曼(surface enhancement raman scattering, SERS)效应使得在金、银、铜等粗糙金属表面检测各种痕量物质成为可能。2012 年纪丽君等^[10]采用商业化的金纳米表面增强拉曼基底,研究了 6 种 PAEs 的拉曼光谱,并通过量子化学计算指认这些 PAEs 的拉曼特征峰,证实该基底能在二氯甲烷溶液中检测到 0.1 mg/kg 邻苯二甲酸(2-乙基

收稿日期:2020-06-29;修回日期:2021-03-05

基金项目:高校国家重大基础设施开放共享和运行维护经费(FRF-GF-18-003A)

作者简介:赖宇明(1987-),女,博士,工程师,研究方向为金属表面及金属溶液界面的分子性质,通讯联系人,yuminglai@ustb.edu.cn。

己基)酯(DEHP),并可用于牛奶实际样品中PAEs的检测。2013年,Peng等^[11]构建了垂直排列金纳米棒基底,并利用臭氧清除金纳米棒表面的CTAB,使组装基底中金纳米棒的间距进一步减小。该基底可实现1 fmol/L的BBP、0.9 fmol/L的DEHP的检测。2014年,Cao等^[12]制备了金-银-硫微结构作为双功能基底,不仅可以作为表面增强拉曼基底检测PAEs,还能作为光催化基底降解PAEs,这种基底对DEHP的检出限达到0.9 nmol/L。2015年,刘瑜等^[4]比较了3种PAEs(邻苯二甲酸二辛/丁/乙酯,DEHP、DBP、DEP)的理论计算拉曼光谱、实验拉曼光谱,并指认各个特征频移及其振动模式。2019年,胡小燕等^[13]在液液界面自组装制备纳米棒基底,该基底作为SERS基底实现了0.1 nmol/L邻苯二甲酸丁基苯酯(BBP)的检测,且能检测到白酒中1.3 mg/kg的BBP。周亚茹等^[14]用类似的液液自组装得到金纳米三棱柱的自组装SERS基底,可检测到0.1 μg/g的BBP和0.05 μg/g的DEHP,并可实现酒中1.3 mg/L的BBP的检测。2020年,黄艺伟等^[15]通过PAEs与水合肼的反应将PAEs由难溶于水转变为易溶于水的邻苯二甲酰肼,并在具有SERS效应的金纳米粒子溶液中进行邻苯二甲酰肼的检测,检出限为5 mg/L。王欣如等^[16]采用金核银壳三棱锥纳米结构实现了对1 nmol/L的BBP和0.1 μmol/L的DEHP的检测,并对酒中1.3 mg/L的塑化剂实现检测。徐昕霞等^[2]用自制的拉曼光谱仪研究了塑料制品中3种常用PAEs的含量,建立了快速筛查PAEs的方法。

利用表面增强拉曼效应进行痕量检测的关键在于粗糙表面也就是“拉曼热点”的构建^[17]。金纳米星是一种具有多个尖锐的针尖状结构的新型纳米材料,在金的针尖结构末端处能产生很高的电场效应,具有很好的表面增强拉曼效应,分散在溶液中的金纳米星能够提供SERS增强检测,检测金纳米星表面的待分析物。相比于通过在二维表面纳米结构的SESR增强基底上滴PAEs溶液,待其自然晾干后再进行PAEs的SERS检测体系来说,利用单分散金纳米星溶液的SERS检测具有均匀、稳定等优点。本文中合成并表征表面增强拉曼效应良好的金纳米星溶液,并将其用于不同浓度的DBP检测。

1 试剂与仪器

1.1 试剂

分析纯的氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、柠檬酸钠

($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{Na}$)、*N,N*-二甲基甲酰胺($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$)(DMF)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)(($\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$)_{*n*}, $M_w = 8\,000$)购于美国Sigma-Aldrich/Fluka公司。分析纯的邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)、异丙醇购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器

激光拉曼光谱仪采用WITech的R300。使用532 nm激光器,50倍物镜,激光能量为20 mW,积分时间为10 s,累积次数10次。

透射电子显微镜采用的是Tecnai的G2 20 S-TWIN。

紫外可见分光光度计采用的是Perkin-Elmer的Lambda 950。

2 实验方法

2.1 金纳米星的合成

金纳米星是通过文献[18]报道的两步法合成。

第一步制备种子溶液,50 mL 1 g/L柠檬酸钠溶液和100 mL 0.125 g/L氯金酸溶液分别加热至60℃,将柠檬酸钠溶液迅速加入剧烈搅拌中的氯金酸溶液,并将反应溶液升温至85℃,继续搅拌反应2 h。1.15 mL 0.1 g/mL的PVP溶液加入反应液中,搅拌过夜。得到的球形金纳米粒子粒径约15 nm,在10 000 r/min转速下离心并用乙醇洗涤3次后重分散在1 mL乙醇中,作为种子溶液。通过消光光谱确定种子溶液的金纳米粒子浓度约为35 nmol/L。

第二步是在金纳米种子表面生长得到针尖状凸起。将0.28 mmol/L氯金酸和10 mmol/L PVP的15 mL DMF溶液作为生长溶液,均匀搅拌下,将250 μL的种子溶液加入生长溶液中,搅拌反应4 h,直至溶液不再变色。星形金纳米粒子在8 000 r/min转速离心洗涤3次并重分散到水溶液中,得到粒径约70 nm的金纳米星溶液。

2.2 DBP的拉曼检测

DBP的普通拉曼光谱是将DBP滴在盖玻片上直接进行拉曼光谱检测,检测时将拉曼光谱的入射激光聚焦在DBP液滴的表面,以减少盖玻片信号的影响。

DBP在金纳米星溶液中的表面增强拉曼光谱是通过检测液体中的混合液实现的。首先将DBP溶解于异丙醇中,配置成体积分数为5%、1%、0.5%、0.1%、0.05%的DBP溶液。40 μL去离子水中加入10 μL 1 nmol/L的金纳米星溶液,随后加入

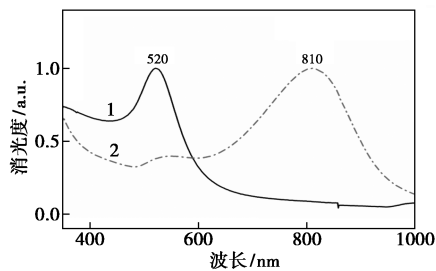
10 μL 不同浓度的 DBP 异丙醇溶液。空白对照组为 40 μL 去离子水中加入 10 μL 1 nmol/L 的金纳米星溶液,随后加入 10 μL 异丙醇。混合溶液超声 1 min 后,在微量石英比色皿中进行拉曼光谱测试。

3 结果与分析

3.1 金种子和金纳米星的表征

3.1.1 金种子和金纳米星的消光光谱

金纳米粒子种子和金纳米星的消光光谱通过紫外-可见分光光度计表征。消光光谱图如图 1 所示,为了更好地比较最大吸收峰的峰位,2 条消光光谱曲线已进行归一化处理。从图 1 可以看到,包裹了 PVP 的金纳米粒子种子溶液的局域表面等离子共振峰在 520 nm,而金纳米星的局域表面等离子共振峰在 810 nm,且在 520~530 nm 区间仍有峰存在。金纳米粒子种子溶液在 860 nm 左右的断层为紫外-可见分光光度计更换光源造成的仪器误差。810 nm 的局域表面等离子共振峰说明在金纳米星表面已生长柱状的金纳米针尖,该峰较宽,也说明金纳米星表面生长的针尖状金纳米结构长径比较分散。520~530 nm 区间的吸收峰是金纳米星中的金核的局域表面等离子共振峰,说明相比于金纳米离子种子,在金纳米星中的金核尺寸略有增长。

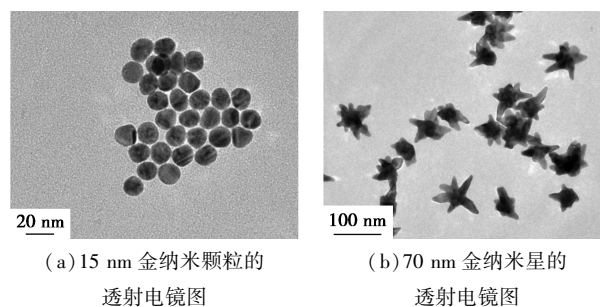


1—金种子;2—金纳米星

图 1 金纳米颗粒种子溶液及金纳米星溶液的消光光谱图

3.1.2 金种子和金纳米星的透射电镜图

金纳米粒子种子和金纳米星的形貌通过透射电镜进行表征。图 2 为金纳米粒子种子和金纳米星的透射电镜结果。如图 2 所示,金纳米粒子种子的粒径约 15 nm,是较均匀的球体。金纳米星的尺寸约 70 nm,表面的针尖状结构长度在 20~50 nm,针尖状结构末端较尖锐,末端尺寸 5~10 nm。金纳米星的透射电镜结果与消光光谱结果相一致。金纳米星表面的刺状物末端尺寸小,能产生较好的表面增强拉曼效应,可用于 DBP 的检测。



(a) 15 nm 金纳米颗粒的透射电镜图

(b) 70 nm 金纳米星的透射电镜图

图 2 粒径 15 nm 金纳米颗粒及尺寸 70 nm 金纳米星的透射电镜图

3.2 DBP 的拉曼检测

3.2.1 DBP 的拉曼光谱

盖玻片上 DBP 的拉曼光谱如图 3 所示。为消除盖玻片背景信号的影响,该谱图为扣除盖玻片的 DBP 拉曼光谱。从图 3 可以看到,DBP 的特征峰为 651、844、1 040、1 120、1 165、1 450、1 581、1 601、1 726 cm^{-1} 。其中 651、1 040、1 165、1 581、1 601 cm^{-1} 为 $\beta(\text{CC})$ 环面内弯曲振动。1 120 cm^{-1} 的特征振动归属于 $\beta(\text{CC})$ 环面内弯曲振动和 $\beta(\text{C}-\text{C}-\text{O})$ 环面内弯曲振动共同作用,1 726 cm^{-1} 特征峰处来源于 $\omega(\text{CH}_3)$ 面外摇摆振动和 $\nu(\text{C}-\text{C}-\text{O})$ 伸缩振动^[16], 844 cm^{-1} 的振动峰来源于 $\omega(\text{C}-\text{C})$ 的面外摇摆振动^[2]。

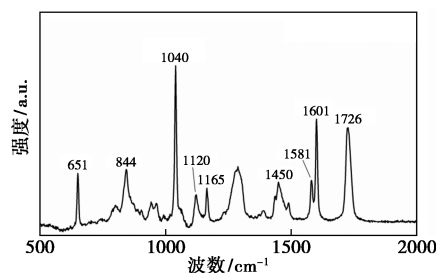
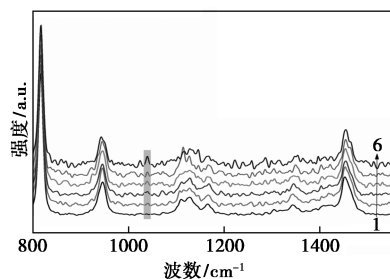


图 3 DBP 的拉曼光谱图

3.2.2 DBP 的表面增强拉曼光谱

由于 DBP 在水中的溶解度较小,因此将 DBP 溶于异丙醇中后再与金纳米星的水溶液混溶。为了增加 DBP 在溶液中的分散度,在进行拉曼光谱测试前先将 DBP 和金纳米星的混合液超声 1 min。不同浓度 DBP 的 SERS 光谱如图 4 所示。曲线 1 未加入 DBP,因此是异丙醇溶液的表面增强拉曼光谱,特征峰为 815、945、1 331 cm^{-1} 。从图 4 可见,DBP 的表面增强拉曼光谱特征峰为 1 040 cm^{-1} ,与 DBP 的普通拉曼光谱一致。且 1 040 cm^{-1} 的特征峰强度随着 DBP 浓度的增加有所增加。相比于 815、945、1 331 cm^{-1} 处的异丙醇的峰强来说,DBP 在 1 040 cm^{-1} 的峰强较

弱。造成这种现象的主要原因是 DBP 难溶于水,无法在溶液中形成大量 DBP 分子与金纳米星表面相接触。已溶于水溶液中的 DBP 分子数量非常少(溶解度为 0.01%),且已溶于水的 DBP 分子无法与金表面形成强相互作用。因此,图 4 检测到的是微溶于水中的 DBP 在金纳米星的局域表面等离子共振产生的表面增强拉曼光谱,以及溶液中无法溶解的 DBP 通过布朗运动靠近金纳米星表面时产生的表面增强拉曼光谱。均匀分散在溶液中的金纳米星作为表面增强拉曼的基底使得 DBP 的表面增强拉曼光谱的重现性良好。从图 4 可以看到,金纳米星溶液能够检测到 10 μL 体积分数 0.05% 的 DBP (即总含量 5 ng 的 DBP),因此,金纳米星溶液在水溶液中对 DBP 的检出限能达到 5 ng。



1—0; 2—0.05%; 3—0.1%; 4—0.5%; 5—1.0%; 6—5.0%

图 4 体积分数为 0、0.05%、0.1%、0.5%、1.0%、5.0% 的 DBP 的 SERS 光谱

4 结论

通过两步法合成了尺寸约 70 nm 的金纳米星,并通过消光光谱和透射电镜表征了对金种子和金纳米星的局域表面等离子体共振性质和形貌。透射电镜结果显示,合成的金纳米星表面具有多个尺寸在 5~10 nm 的针尖状结构,能作为拉曼热点,因此金纳米星溶液具有较好的表面增强拉曼性质。随后,将金纳米星溶液作为表面增强拉曼基底,对不同浓度的 DBP 溶液进行检测,对 DBP 的检出限可达 10 ng。金纳米星为表面增强拉曼活性基底将有望用于食品、生活用品、环境中塑化剂的快速检测。

参考文献

- [1] Swan S H. Environmental phthalate exposure in relation to reproductive outcomes and other health endpoints in humans [J]. *Environmental Research*, 2008, 108(2): 177-184.
- [2] 徐昕霞,沈学静,杨晓兵,等.激光拉曼光谱快速筛查塑料玩具中邻苯二甲酸酯的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(6): 1929-1933.
- [3] Guo Z Y, Wei D Y, Wang M L, *et al.* Determination of six phthalic acid esters in orange juice packaged by PVC bottle using SPE and HPLC-UV: application to the migration study [J]. *Journal of Chromatographic Science*, 2010, 48(9): 760-765.
- [4] Lessmann F, Schütze A, Weiss T, *et al.* Determination of metabolites of di(2-ethylhexyl) terephthalate (DEHTP) in human urine by HPLC-MS/MS with on-line clean-up [J]. *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 2016, 1011: 196-203.
- [5] Dong C H, Liu Y F, Yang W F, *et al.* Simultaneous determination of phthalate plasticizers in PVC packaging materials using homogeneous-ultrasonic extraction-GC-MS assisted with continuous wavelet transform [J]. *Analytical Methods*, 2013, 5(17): 4513-4517.
- [6] Jiang T F, Liang T T, Yue M E, *et al.* Surfactant-free microemulsion reinforced hollow-fiber liquid-phase microextraction combined with micellar electrokinetic capillary chromatography for detection of phthalic acid esters in beverage and urine [J]. *Food Analytical Methods*, 2016, 9(1): 7-15.
- [7] 王运丽,史新元,吴志生,等.利用近红外光谱技术快速检测邻苯二甲酸酯类物质[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2013, 19(5): 86-90.
- [8] 李京辉.红外光谱法检测聚氯乙烯塑料中的邻苯二甲酸酯[J]. *食品工业*, 2017, 38(9): 298-300.
- [9] Fleischmann M, Hendra P J, McQuillan A J. Raman-spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode [J]. *Chemical Physics Letters*, 1974, 26(2): 163-166.
- [10] 纪丽君,谢云飞,姚卫蓉.基于表面增强拉曼光谱的塑料增塑剂邻苯二甲酸酯定性筛查技术研究[J]. *食品工业科技*, 2012, 33(15): 297-300.
- [11] Peng B, Li G Y, Li D H, *et al.* Vertically aligned gold nanorod monolayer on arbitrary substrates: Self-assembly and femtomolar detection of food contaminants [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(7): 5993-6000.
- [12] Cao Q, Che R C. Tailoring Au-Ag-S composite microstructures in one-pot for both SERS detection and photocatalytic degradation of plasticizers DEHA and DEHP [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(10): 7020-7027.
- [13] 胡小燕,王欣如,张乐,等.自组装 2D-SERS 基底膜用于塑化剂的检测研究[J]. *应用化工*, 2019, 48(5): 1237-1241.
- [14] 周亚茹,胡小燕,王欣如,等.SERS 基底膜的制备及对塑化剂的检测[J]. *现代化工*, 2019, 39(3): 113-116, 118.
- [15] 黄艺伟,林嘉盛,谢堂堂,等.纺织品中邻苯二甲酸酯的表面增强拉曼光谱快速检测[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(3): 760-764.
- [16] 王欣如,张乐,葛子盼,等.Au@Ag 纳米三棱锥的制备及对塑化剂的快速检测[J]. *现代化工*, 2020, 40(2): 222-225.
- [17] Lai Y M, Schlucker S, Wang Y L. Rapid and sensitive SERS detection of the cytokine tumor necrosis factor alpha (tnf-alpha) in a magnetic bead pull-down assay with purified and highly Raman-active gold nanoparticle clusters [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2018, 410(23): 5993-6000.
- [18] Khoury C G, Vo-Dinh T. Gold nanostars for Surface-Enhanced Raman Scattering: synthesis, characterization and optimization [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(48): 18849-18859. ■