DOI: 10.11895/j.issn.0253-3820.140802

自组装金纳米粒子涂层对环境水样中紫外线吸收剂的固相微萃取

刘海霞¹ 杨尧霞¹ 马明广¹ 王雪梅¹² 杜新贞^{*12}

1(西北师范大学化学化工学院,兰州 730070) 2(甘肃省生物电化学与环境分析重点实验室,兰州 730070)

摘 要 以刻蚀不锈钢丝为基体,采用化学沉积法在表面沉积金纳米粒子(AuNPs),修饰一层 1 8-辛二硫醇 分子后,再自组装一层AuNPs 制备了高强度AuNPs 涂层固相微萃取(SPME)纤维,并与HPLC 联用,以常用紫 外线吸收剂为例,评价了AuNPs-SPME 纤维的萃取分离性能。当萃取时间为 30 min、温度为 55 ℃、搅拌速率 为 800 r/min, pH = 7 时,萃取效果最好。在优化的萃取条件下,所建立的AuNPs-SPME-HPLC 法测定 4 种紫外 吸收剂(2-羟基4-甲氧基二苯甲酮、2-乙基己基-4 (N,N-二甲氨基)苯甲酸酯、2-乙基己基-4-甲氧基肉桂酸酯 和 2-乙基己基水杨酸)的线性范围为 0.004 ~ 200 µg/L 检出限为 0.43 ~ 570 ng/L (S/N = 3)相对标准偏差 (RSD)在 1.9% ~ 4.2% (n = 5)之间。河水、废水处理厂的废水以及雨水样品中紫外线吸收剂的加标回收率 在 77.9% ~ 108% 之间 RSD 为 3.1% ~ 8.0% (n = 5)。

关键词 金纳米粒子涂层; 自组装; 固相微萃取; 紫外线吸收剂

1 引 言

紫外线吸收剂是具有碳-碳共轭双键或含杂环的芳香族有机合成化合物,目前已有多种产品广泛应 用于各类化妆品中,其中一些紫外线吸收剂表现出了对雌性激素的拮抗和协同作用^[1]。在使用过程 中,这些化合物通过生活污水被排放到环境水体中,近年来引起了人们的广泛关注^[2]。因此,开发简 单、快速、准确和可靠的分析方法监测不同环境水体中的紫外线吸收剂是非常有必要的。然而,环境水 样中紫外线吸收剂含量在痕量或超痕量浓度水平,进行仪器分析之前,必须对样品进行预富集处理。

固相微萃取(SPME) 是一种无溶剂样品前处理技术^[3,4],因其操作简单、快速、样品需要量小、无需 有机溶剂且易于与各种分离技术联用等独特的优势,具有对复杂体系中低含量组分的高效富集和/或选 择性萃取能力,已成为环境样品分析中倍受青睐的一种样品预处理技术,其核心部分是微萃取涂层材 料^[5-8]。常用商品化 SPME 纤维以熔融石英纤维为基体,聚合物或其复合物作为吸附涂层材料,具有易 折断、稳定性低、耐溶剂性差、寿命短和分析应用成本较高的缺点,在一定程度上限制了其广泛使用。金 属基 SPME 纤维机械强度高和稳定性好,延长了萃取涂层的使用寿命,降低了 SPME 的操作难度。纳米 材料具有优良的表面性能,其中金纳米粒子(AuNPs)稳定性好,可选择性吸附芳香烃化合物^[9]。目前已 有的 AuNPs 涂层制作方法繁琐费时^[10],影响了分析结果的精密度。刻蚀不锈钢(SS) 丝具有粗糙多孔 表面^[11],利于不同类型涂层材料牢固结合^[12,13]。目前,金纳米粒子(AuNPs) 涂层 SPME 测定环境水中 紫外线吸收剂还未见报道。本研究以刻蚀 SS 丝为基体,通过快速自组装法制备了比表面积大、结合牢 固的 AuNPs-SPME 纤维,并与 HPLC 联用,富集分离和测定了不同环境水样中的紫外线吸收剂。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Waters 600 高效液相色谱系统(美国 Waters 公司),配有 Waters 2487 双波长紫外检测器和 N2000 色谱工作站(浙江大学);SPME-HPLC 接口由六通阀和解析室组成(美国 Supelco 公司);JSM-5600LV 扫 描电子显微镜(日本 JEOL 公司),Ultra Plus 扫描电子显微镜(德国 Zeiss 公司), 附能量色散 X-射线光谱 仪;盛德利超纯水系统(重庆市澳凯龙医疗器械有限公司);SPME 装置由 2 μL 微量进样器(上海高鸽工

²⁰¹⁴⁻⁰⁹⁻⁰⁷ 收稿; 2014-10-28 接受

本文系国家自然科学基金 (No. 21265019) 资助项目

^{*} E-mail: duxz@ nwnu. edu. cn

贸有限公司) 改制 不锈钢丝(ϕ 0.2 mm)。

甲醇(色谱纯,山东蜀王实业有限公司化工分公司);1 8-辛二硫醇(Aladdin,98%);2-羟基-4-甲氧 基二苯甲酮(BP-3,100%)、2-乙基己基-4-(N,N-二甲氨基)苯甲酸酯(OD-PABA,97%)、2-乙基己基-4-甲氧基肉桂酸酯(EHMC 98%)和2-乙基己基水杨酸酯(EHS 99%)购自 AccuStandard 公司,用甲醇配 制成 500 μg/L 的储备液,于4 ℃避光保存。实验用水为超纯水。其它试剂为国产分析纯。

2.2 AuNPs 涂层自组装

将微量注射器内 SS 丝的一端(2 cm)分别用丙酮和超纯水超声清洗 5 min ,然后将其浸入 40 ℃的 HF 溶液中刻蚀 60 min ,取出后在超纯水中超声清洗 ,插入 0.05% (*w/w*) 氯金酸溶液中化学沉积 AuNPs 涂层 2 h 后用超纯水冲洗 ,室温干燥后浸入 0.1% (*w/w*) 1 *8*-辛二硫醇中自组装 12 h ,取出后用甲醇和 超纯水清洗。随后 将其浸入 AuNPs 溶胶(参照文献 [14]方法制备)中 48 h ,以保证 AuNPs 的有效组 装 ,取出后用超纯水清洗 ,室温干燥后备用。

2.3 水样的采集

实验中收集的水样为兰州不同地段的黄河水(pH 8.03)、当地污水处理厂废水(pH 8.14)和雨水 (pH 7.49),水样经离心分离后再用 0.45 μm 微孔滤膜过滤去除悬浮颗粒物,于4℃保存。

2.4 SPME-HPLC 步骤

调节水样 pH 值 移取 15 mL 水样于 20 mL 萃取瓶中,在设定实验条件下萃取一定时间,然后将 SPME 头从萃取瓶中取出,插入 SPME-HPLC 接口,以流动相作溶剂静态解吸后进行 HPLC 分析。流动 相为甲醇--水(90: 10, V/V),流速1 mL/min 检测波长 310 nm。

3 结果与讨论

3.1 自组装 AuNPs 涂层的表征及 AuNPs 涂层纤维的表面组成

用扫描电镜(SEM)分别对刻蚀 SS 丝和 AuNPs 涂层表面形貌进行表征。与未刻蚀 SS 丝表面相比, 刻蚀 SS 表面出现了大量缝隙和孔道(图 1a) 极大地增加了 SS 丝的表面积。通过化学沉积方法在其表 面可生成一层分布均匀的 AuNPs 涂层作为基体^[10]利用辛二硫醇再自组装一层均一致密的 AuNPs (见 图 1b 和 1c) 粒径 100~310 nm ,其较大的表面积有利于 SPME 时的高效吸附。



图 1 刻蚀 SS 丝上自组装 AuNPs 的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of self-assembled AuNPs coating on the etched stainless steel (SS) wire

a. 刻蚀 SS 丝; b 和 c. 不同放大倍数的自组装 AuNPs 涂层。

Etched SS wire (a) and self-assembled AuNPs coating at different magnifications (b and c)

用能量色散 X-射线光谱法(EDX) 进一步分析了 AuNPs 涂层纤维表面的化学组成。将刻蚀 SS 丝 (图 2a) 直接浸入氯金酸溶液 使 Au³⁺还原沉积在刻蚀 SS 丝表面 显示强的 Au 谱峰(图 2b)。通过辛二硫 醇进一步自组装 AuNPs 涂层 其 EDS 谱峰进一步显示了硫的存在及纤维表面碳含量的提高(图 2c)。 **3.2 SPME** 条件优化

3.2.1 萃取和解吸时间的影响 室温下考察了萃取时间对 20 μg/L 紫外线吸收剂加标水样萃取效率的 影响 由图 3 可见 在 30 min 内萃取已基本达到了平衡。在流动相中进行解吸 3 min 内可解吸完全 二次 解吸未发现 AuNPs 涂层有记忆效应。因此 实验中选择萃取时间为 30 min ,解吸时间为 3 min。

3.2.2 温度的影响 考察了 25 ℃~65 ℃范围内温度对紫外线吸收剂萃取效率的影响,由图 4 可见,



图 2 刻蚀 SS 丝、化学沉积 AuNPs 涂层和自组装 AuNPs 涂层纤维的 EDX 光谱 Fig. 2 Energy dispersive X-ray (EDX) spectra of etched SS wire (a), chemically deposited

AuNPs coating (b) and self-assembled AuNPs coating (c)





Fig. 3 Effect of extraction time on the extraction efficiency of SPME

Benzophenone-3 (BP-3);
2. 2-Ethyl hexyl-4-(N,N-dimethyl-amino) benzoate (OD-PABA);
2-Ethyl hexyl-4-trimethoxycinnamate(EHMC);
2-Ethyl hexyl salicylate(EHS).

55 ℃时萃取效率最高。因此 本实验选择 55 ℃作为萃取温度。

3.2.3 盐析效应的影响 配制不同浓度的 NaCl,考察了盐析效应对萃取效率的影响,结果表明,盐的存在降低了4种紫外线吸收剂的萃取效率。因此,本实验中不加盐。

3.2.4 搅拌速率和 pH 的影响 搅拌可加快待测物的质量传递 提高萃取效率。实验中搅拌速率达到 800 r/min 时 萃取效率最高。当溶液 pH = 7 时 萃取效率最高。

3.3 线性范围、精密度和检出限

在优化的实验条件下,以 AuNPs-SPME-HPLC 法测定了4 种紫外线吸收剂,方法的线性范围和检出限(*S/N*=3)、20 μg/L 紫外线吸收剂加标溶液的回收率和相对标准偏差见表1。结果表明,所建立的 AuNPs-SPME-HPLC 法测定紫外吸收剂线性范围宽,精密度好,灵敏度高。

Table 1 Analytical parameters for AuNPs-SPME-HPLC determination of UV filters ($n = 5$)						
分析物 Analytes	线性范围 Linear range (µg/L)	相关系数 Correlation coefficient	回收率 Recovery (%)	相对标准偏差 RSD (%)	检出限 LOD (ng/L)	
2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮 BP-3	$1.00 \sim 200$	0.9996	103	1.9	570	
2-乙基己基-4-(N N-二甲氨基) 苯甲酸酯 OD-PABA	0.004 ~100	0.9994	97.5	4.0	0.43	
2-乙基己基-4-甲氧基肉桂酸酯 EHMC	$0.01 \sim 100$	0.9994	102	2.9	1.4	
2-乙基己基水杨酸酯 EHS	$0.5 \sim 200$	0.9954	99.5	4.2	64	

表1 AuNPs-SPME-HPLC 法测定水样中紫外线吸收剂的分析参数



图 4 温度对萃取效率的影响

Fig. 4 Effect of temperature on the extraction efficiency of SPME

1. BP-3; 2. OD-PABA; 3. EHMC; 4. EHS.

3.4 水样分析

在优化的实验条件下,用 AuNPs-SPME-HPLC 方法测定了采集水样中的4种紫外线吸收剂的含量, 分析结果如表2所示,图5为黄河水样直接 HPLC 和 AuNPs-SPME-HPLC 测定得到的色谱图。AuNPs-SPME 纤维对水中紫外线吸收剂具有很高的富集分离效率,所建立的 AuNPs-SPME-HPLC 方法适用于环 境水样中痕量紫外线吸收剂的富集分离和测定,基体效应小。

表2 イ	5同环境水	、样中紫	外线吸Ⅰ	收剂的分	·析结果
------	-------	------	------	------	------

Table 2 Analytical results of UV filters in different environmental water samples (n = 5)

试样 Samples	分析物 Analytes	原始量 Original (µg/L)	加标量 ^{Spiked} (µg/L)	检出量 Found (µg/L)	回收率 Recovery (%)	RSD (%)
	BP-3	1.16	5.00	6.64	108	4.3
八盘峡吊桥黄河水 River water under Bapanxia Suspension Bridge	OD-PABA	2.28	5.00	7.12	97.8	5.4
	EHMC	1.45	5.00	6.57	102	4.6
	EHS	ND*	5.00	4.32	86.4	3.1
	BP-3	2.74	5.00	7.84	101	6.1
银滩大桥黄河水	OD-PABA	4.61	5.00	8.79	91.5	5.2
Yintan Bridge	EHMC	4.84	5.00	9.78	99.4	4.3
ere of other	EHS	3.92	5.00	7.98	89.5	5.8
	BP-3	ND	5.00	5.04	101	7.2
什川大桥黄河水	OD-PABA	3.46	5.00	8.06	95.3	5.1
Shichuan Bridge	EHMC	2.80	5.00	7.12	91.3	4.2
Sillendali Dilage	EHS	0.62	5.00	4.87	86.7	5.4
废水处理厂废水 Wastewater from local treatment plant	BP-3	ND	5.00	5.37	107	4.6
	OD-PABA	5.67	5.00	9.95	93.3	7.8
	EHMC	4.76	5.00	9.24	94.7	8.0
	EHS	ND	5.00	5.36	107	4.8
校园雨水 Rain water on campus	BP-3	ND	5.00	4.57	91.4	6.2
	OD-PABA	0.78	5.00	5.10	102	6.3
	EHMC	2.28	5.00	7.51	103	4.4
	EHS	ND	5.00	4.89	97.8	3.2

* ND: 未检出(Not detected)。

3.5 AuNPs 涂层的稳定性

考察了所组装 AuNPs-SPME 纤维的耐有机溶剂 和耐酸碱性,将纤维分别浸入充分搅拌的甲醇、丙酮、乙腈、二氯甲烷和正己烷中2h及0.01 mol/L HCl和0.1 mol/L NaOH中12h,未发现有AuNPs溶 胀脱落现象,这主要归因于AuNPs本身不溶于有机 溶剂,两层AuNPs之间以Au—S 键结合在一起。 而且,AuNPs与粗糙多孔的刻蚀SS 丝之间牢固结 合,使AuNPs-SPME 纤维具有很长的寿命,实验中所 组装AuNPs-SPME 纤维已使用200余次,仍然具有优 良的萃取效率。

以刻蚀 SS 丝为基体,快速自组装制备了高强度



图 5 河水样直接 HPLC (a) 和 AuNPs-SPME-HPLC (b) 测定的色谱图

4 结 论

Fig. 5 Chromatograms of river water sample by direct HPLC (a) and AuNPs-SPME-HPLC (b) analysis

AuNPs-SPME 纤维头, AuNPs 与粗糙多孔性 SS 基体之间结合牢固,稳定性高,使用寿命长;因所组装 AuNPs 涂层比表面积更大, AuNPs-SPME 纤维对紫外线吸收剂具有较快传质速率和更高的萃取富集效 率,而且,在 HPLC 流动相中快速解吸,无记忆效应。建立的 AuNPs-SPME-HPLC 方法适用于不同环境 水样中紫外线吸收剂的富集分离和测定,基体效应小。相对于文献[10]报道的方法,本方法中 AuNPs 第2期

涂层的制备简单快速 重现性好 使其在 SPME 中的应用具有优越性。

References

- 1 Giokas D L , Salvador A , Chisvert A. Trends Anal. Chem. , 2007 , 26(5): 360 374
- 2 MA Yong-Min , QU Zhi-Hua , LIU Ke-Ming , LI Wei-Hong , GUO Chang-Sheng , WANG Yu-Qiu. Asian J. Ecotoxicol. , 2006 , 1(3): 278 282

马永民,渠志华,刘克明,李维宏,郭昌胜,王玉秋. 生态毒理学报,2006,1(3):278-282

- 3 Arthur C L , Pawliszyn J. Anal. Chem. , 1990 , 62(19): 2145 2148
- 4 ZHANG Meng-Juan, FEI Xu, TIAN Jing, FAN Shu-Qi, WANG Yi. *Chem. J. Chinese Universities*, **2013**, 34(3): 698-702 张梦娟, 费 旭, 田 晶, 范叔奇, 王一. 高等学校化学学报, **2013**, 34(3): 698-702
- 5 Cao D D , Lu J X , Liu J F , Jiang G B. Anal. Chim. Acta , 2008 , 611(1): 56-61
- 6 CUI Zong-Yan, GE Na, CAO Yan-Zhong, LIU Yong-Ming, LI Jin, WU Yan-Ping. Chinese J. Anal. Chem., 2013, 41(12): 1887 – 1892

崔宗岩, 葛娜, 曹彦忠, 刘永明, 李金, 吴艳萍. 分析化学, 2013, 41(12): 1887-1892

- 7 Pang L , Liu J F. J. Chromatogr. A , 2012 , 1230: 8 14
- 8 PENG Ying, HE Huan, SUN Cheng, ZHANG Ya-Ling, LI Wen-Chao, CHEN Hong-Zhe, YANG Shao-Gui. *Chinese J.* Anal. Chem., **2013**, 41(4): 529 – 533

彭 英,何 欢,孙 成,张雅玲,李文超,陈泓哲,杨绍贵.分析化学,2013,41(4):529-533

- 9 Wang H Y , Campiglia A D. Anal. Chem. , 2008 , 80(21): 8202 8209
- 10 Feng J J , Sun M , Liu H M , Li J B , Liu X , Jiang S X. J. Chromatogr. A , 2010 , 1217(52): 8079 8086
- 11 Xu, HL, LiY, Jiang DQ, Yan XP. Anal. Chem. , 2009, 81(12): 4971-4977
- 12 Cui X Y , Gu Z Y , Jiang D Q , Li Y , Wang H F , Yan X P. Anal. Chem. , 2009 , 81(23): 9771 9777
- 13 Liu L , Liu H X , Li Y , Wang X M , Du X Z. Anal. Methods , 2014 , 6(10): 3467 3473
- 14 Frens G. Nature , 1973 , 241(105): 20 22

Self-asembled Gold Nanoparticles Coating for Solid-Phase Microextraction of Ultraviolet Filters in Environmental Water

LIU Hai-Xia¹, YANG Yao-Xia¹, Ma Ming-Guang¹, WANG Xue-Mei^{1,2}, DU Xin-Zhen^{*1,2}

¹ (College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

²(Key Lab of Bioelectrochemistry & Environmental Analysis of Gansu , Lanzhou 730070 , China)

Abstract Self-assembled gold nanoparticles (AuNPs) coating was fabricated using an etched stainless steel wire as a support on which AuNPs were first deposited , then after modified with mercaptan , another layer of AuNPs was self-assembled. The AuNPs modified stainless steel wire was used in solid phase microextraction (SPME) coupled with high performance liquid chromatography (HPLC) for the determination of ultraviolet (UV) filters in environmental water. The best extraction efficiencies were achieved within 30 min at 55 °C and at pH 7 with stirring rate of 800 r/min. Under the optimized conditions , the established AuNPs-SPME-HPLC method for the determination of UV filters benzophnone-3 (BP-3) , 2-ethylhexyl-4-(N,N-dimethylamino) benzoate (OD-PABA) , 2-ethylhexyl-4-trimethoxycinnamate (EHMC) and 2-ethylhexyl salicylate (EHS) was linear in the range of 0.004 – 200 µg/L. The limits of detection of the method were 0.43 – 570 ng/L (S/N = 3). The relative standard deviation (RSD) of AuNPs-SPME-HPLC was 1.9% – 4.2% (n = 5) for spiked water samples of 20 µg/L each UV filter. In the case of real water samples analyses , the recoveries of spiked UV filters were 77.9% – 108% with RSDs of 3.1% – 8.0% (n = 5).

Keywords Gold nanoparticles coating; Self-assembly; Solid-phase microextraction; Ultraviolet filters

(Received 7 September 2014; accepted 28 October 2014)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21265019)