

# 基于 $\beta$ -CD@AuNPs-RB 的荧光探针 检测化妆品中的性激素

董萌萌<sup>1</sup>, 王 婵<sup>1</sup>, 冉国侠<sup>1</sup>, 张 咪<sup>2</sup>, 宋启军<sup>1\*</sup>

(1. 江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 江苏雪豹日化股份有限公司, 江苏 无锡 214406)

**摘要:** 以  $\beta$ -环糊精 ( $\beta$ -CD) 和氯金酸为原料, 制备了  $\beta$ -环糊精包被的金纳米粒子 ( $\beta$ -CD@AuNPs), 通过 TEM、FTIR、UV-Vis 和荧光光谱表征了  $\beta$ -CD@AuNPs 的结构及光学特征。基于  $\beta$ -CD@AuNPs 对罗丹明 B (RB) 的荧光猝灭、性激素 (孕酮、雌二醇、睾酮) 对  $\beta$ -CD@AuNPs-RB 体系荧光的恢复现象, 构建了高选择性、高灵敏度的  $\beta$ -CD@AuNPs-RB 荧光探针用于检测性激素。结果表明, 0~7.5  $\mu\text{g/g}$  的孕酮与  $\beta$ -CD@AuNPs-RB 的荧光恢复率呈良好的线性关系, 线性相关系数 ( $R^2$ ) 为 0.992, 检测限为 0.047  $\mu\text{g/g}$ 。另将此  $\beta$ -CD@AuNPs-RB 用于检测雌二醇和睾酮,  $\beta$ -CD@AuNPs-RB 的荧光恢复率与 0~15  $\mu\text{g/g}$  的性激素呈良好的线性关系 ( $R^2 > 0.99$ ), 检测限分别为 0.15 和 0.37  $\mu\text{g/g}$ 。将  $\beta$ -CD@AuNPs-RB 荧光探针用于爽肤水中性激素的测定, 性激素回收率为 95.00%~104.67%, 相对标准偏差  $\leq 4.7\%$ 。

**关键词:** 性激素; 孕酮; 金纳米粒子;  $\beta$ -环糊精; 罗丹明 B; 功能材料

**中图分类号:** TQ617.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 05-1029-06

## Fluorescent probe based on $\beta$ -CD@AuNPs-RB for detection of sex hormones in cosmetics

DONG Mengmeng<sup>1</sup>, WANG Chan<sup>1</sup>, RAN Guoxia<sup>1</sup>, ZHANG Mi<sup>2</sup>, SONG Qijun<sup>1\*</sup>

(1. School of Chemistry and Materials Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China; 2. Jiangsu Snow Leopard Daily Chemical Co., Ltd., Wuxi 214406, Jiangsu, China)

**Abstract:** Gold nanoparticles coated with  $\beta$ -CD ( $\beta$ -CD@AuNPs) were synthesized from  $\beta$ -cyclodextrin ( $\beta$ -CD) and chlorauric acid, and characterized by TEM, FTIR, UV-Vis and fluorescence spectra for structural and optical property analysis. A fluorescence probe ( $\beta$ -CD@AuNPs-RB) with high selectivity and sensitivity was then constructed for sex hormone detection based on the quenching of Rhodamine B (RB) fluorescence by  $\beta$ -CD@AuNPs and the fluorescence recovery of  $\beta$ -CD@AuNPs-RB with sex hormone (progesterone, estradiol, testosterone). The results showed that the correlation between fluorescence recovery rate of  $\beta$ -CD@AuNPs-RB and progesterone in the range of 0~7.5  $\mu\text{g/g}$  was linear with the linear correlation coefficient ( $R^2$ ) of 0.992 and the detection limit to 0.047  $\mu\text{g/g}$ . Meanwhile, it was also found that there was a good linear correlation between fluorescence recovery rate of  $\beta$ -CD@AuNPs-RB and estradiol or testosterone from 0 to 15  $\mu\text{g/g}$  with  $R^2 > 0.99$  and the detection limit of 0.15 and 0.37  $\mu\text{g/g}$ , respectively. Furthermore, when the  $\beta$ -CD@AuNPs-RB fluorescence probe was used for the determination of sex hormone content in skin care toner, the recovery rate of sex hormone was 95.00%~104.67% and relative standard deviation was  $\leq 4.7\%$ .

**Key words:** sex hormones; progesterone; gold nanoparticles;  $\beta$ -cyclodextrin; Rhodamine B; functional materials

收稿日期: 2022-08-20; 定用日期: 2022-11-23; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220773

基金项目: 国家自然科学基金 (51973083)

作者简介: 董萌萌 (1997—), 女, 硕士生, E-mail: 1320988516@qq.com。联系人: 宋启军 (1965—), 男, 教授, E-mail: qsong@jiangnan.edu.cn。

随着生活水平的提高,中国的化妆品市场迎来了蓬勃发展,越来越多的消费者开始关注化妆品的质量安全。性激素是一种甾体激素,包括孕激素、雌激素和雄激素。性激素基本结构中含有环戊烷多氢菲的骨架,不同甾体激素的结构只能通过其基环上附着官能团的位置和类型来区分<sup>[1]</sup>。性激素是一种特殊的化学信使,负责维持体内环境、生殖、代谢和免疫功能<sup>[2]</sup>。当其直接作用于皮肤时,虽然短期内具有消除皮肤皱纹、增强皮肤弹性、预防皮肤老化等作用,但长期使用会导致黑斑、皮肤萎缩、代谢功能紊乱及身体发育异常等副作用,甚至具有致癌性<sup>[3]</sup>。中国《化妆品安全技术规范》(2015年版)和2000年欧盟化妆品法规(Council Directive 76/768/EEC)均明确规定性激素为化妆品中禁用物质<sup>[4]</sup>。

目前,对化妆品中性激素的检测主要采用仪器分析方法,例如:高效液相色谱法<sup>[5-7]</sup>、液相色谱-质谱法<sup>[8-9]</sup>、气相色谱-质谱法<sup>[10]</sup>等。尽管这些基于色谱的仪器分析方法分离能力强、灵敏度高、能够精确定量,但是样品前处理过程复杂、成本较高、耗时耗力。因此,建立高效、快速、灵敏的性激素检测方法对于保障化妆品安全具有重要意义。金纳米粒子(AuNPs)毒性低、生物相容性好,并且对荧光基团有很好的猝灭能力,可作为荧光共振能量转移(FRET)中的能量受体<sup>[11-13]</sup>。环糊精具有亲水的外表面和疏水的内腔,这种特性使其在药物输送、分离提纯、提高疏水分子生物利用率等方面得到了广泛的应用<sup>[14-16]</sup>。THIENPONT等<sup>[16]</sup>利用环糊精的水溶液从人血清中预纯化孕酮和睾酮,实现了较好的提纯效果。

本工作将AuNPs和 $\beta$ -CD相结合,采用氯金酸和 $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)为原料,通过操作简单的一步水热法制备了 $\beta$ -CD@AuNPs。基于 $\beta$ -CD@AuNPs对于罗丹明B荧光的猝灭、性激素对于 $\beta$ -CD@AuNPs-RB体系荧光的恢复现象,探索荧光恢复率与性激素浓度之间的定量关系,构建了 $\beta$ -CD@AuNPs-RB荧光探针,用于微量性激素的检测。本文提供了一种快速简单的性激素测定方法,无需复杂的样品前处理,为化妆品中性激素的检测打开了新思路。

## 1 实验方法

### 1.1 试剂与仪器

氯金酸( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\beta$ -CD、三(羟甲基)氨基甲烷(Tris)、HCl、RB、孕酮、雌二醇、睾酮,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;实验用水为超纯水;高丝GRACE ONE爽肤水,日本高丝集团。其他试剂为市售分析纯。

EL20分析天平,美国梅特勒-托利多公司;

MICROCL 17小型高速台式离心机、Nicolet iS50傅里叶变换红外光谱仪,美国赛默飞世尔科技有限公司;FRQ-1006T数显超声波清洗器,杭州法兰特超声波科技有限公司;JEM-2100 plus透射电子显微镜,日本电子株式会社;UV-3600 plus紫外-可见分光光度计,日本岛津公司;FS5荧光光谱仪,英国爱丁堡仪器公司。

### 1.2 制备

#### 1.2.1 $\beta$ -CD@AuNPs的制备

在材料制备之前,需要将所有实验所需的玻璃仪器在王水中浸泡1 d,然后用超纯水冲洗并在烘箱中60 °C干燥1 d后使用。 $\beta$ -CD@AuNPs的制备参考文献<sup>[17]</sup>的方法并稍做改进。将45 mL去离子水、5 mL磷酸盐缓冲液(PBS, 0.1 mol/L, pH 7.0)、400  $\mu\text{L}$ 氯金酸水溶液(质量分数1%)和0.1134 g  $\beta$ -CD固体加入到圆底烧瓶中,搅拌至溶解,溶液由淡黄色变为无色;然后,将混合物加热至沸腾,并回流30 min。随着反应的进行,溶液从无色变为紫色,直至变成稳定的酒红色(总反应时间40 min),表明 $\beta$ -CD@AuNPs已成功制备。为了纯化 $\beta$ -CD@AuNPs,将8 mL冷却后的溶液以6000 r/min离心8 min以除去未反应的 $\beta$ -CD( $\beta$ -CD在上层溶液中),用1 mL超纯水重新分散下层沉淀 $\beta$ -CD@AuNPs(浓度为3 nmol/L)后,保存在4 °C的恒温冰箱中备用。

#### 1.2.2 荧光检测

##### 1.2.2.1 检测步骤

将12  $\mu\text{L}$  RB(10  $\mu\text{mol/L}$ )水溶液和300  $\mu\text{L}$   $\beta$ -CD@AuNPs(3 nmol/L)水溶液加入到一系列5 mL试管中,得到用于检测性激素的 $\beta$ -CD@AuNPs-RB荧光探针。配制不同含量的性激素(孕酮、雌二醇、睾酮)的乙醇溶液(0~15 mg/g),向 $\beta$ -CD@AuNPs-RB体系中加入3  $\mu\text{L}$ 的不同含量性激素溶液,最后用PBS缓冲溶液(1.0 mmol/L, pH 7.6)将混合物稀释至3.0 mL,并充分混合。5 min后,将溶液转移至荧光比色皿(测量溶液体积3.0 mL)记录其荧光光谱。

爽肤水中性激素含量的测定:将1 mL爽肤水直接与1 mL不同含量的性激素乙醇溶液混合,并根据上述程序检测3种性激素的添加量。

##### 1.2.2.2 检测原理

基于 $\beta$ -CD与不同分子结合力的差异以及AuNPs与RB间的FRET效应检测性激素的原理如图1所示<sup>[11-13,17-18]</sup>。其中,RB为荧光信号分子,AuNPs为荧光猝灭剂, $\beta$ -CD为识别元件。RB先被 $\beta$ -CD的空腔捕捉吸附在猝灭剂AuNPs的表面,RB和AuNPs之间的FRET效应猝灭了RB的荧光。随着性激素的加入,性激素将RB从 $\beta$ -CD的疏水空腔中挤出,使其远离了AuNPs表面,不再发生FRET

效应, 使 RB 的荧光信号恢复。

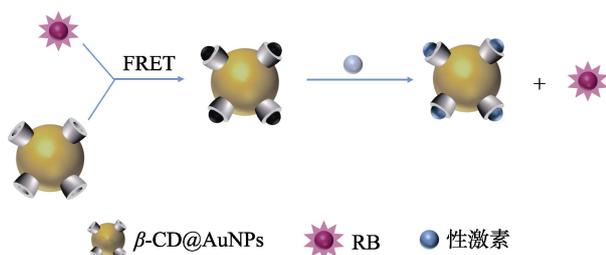


图 1 基于  $\beta$ -CD@AuNP-RB 荧光探针荧光开启检测性激素的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of fluorescent turn-on detection of sex hormones based on  $\beta$ -CD@AuNPs-RB fluorescent probe

### 1.3 表征方法

#### 1.3.1 透射电子显微镜表征

在表征前, 需要先对样品进行超声处理, 使样品在溶液中分散均匀。然后, 将样品滴加在铜网上, 在室温下晾干以后, 采用透射电子显微镜 (TEM) 对样品的形貌进行表征, 工作电压为 200 kV。

#### 1.3.2 傅里叶变换红外光谱表征

将冻干 ( $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 冻干 2 d) 后的  $\beta$ -CD@AuNPs 与干燥的溴化钾混合后压片, 采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 对样品进行表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\beta$ -CD@AuNPs 的表征

$\beta$ -CD@AuNPs 的 TEM 图和 FTIR 图如图 2 所示。

如图 2a 所示,  $\beta$ -CD@AuNPs 呈现良好的单分散状态, 其形状为球形, 粒径在 25 nm 左右。如图 2a 插图所示,  $\beta$ -CD 包被的厚度约为 1.5 nm。如图 2b 所示,  $\beta$ -CD@AuNPs 和  $\beta$ -CD 固体的红外光谱基本吻合,  $3450\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于  $\beta$ -CD 表面的亲水基团—OH 的伸缩振动,  $1665\text{ cm}^{-1}$  处的峰归属于 O—C—O 键的伸缩振动,  $1160\text{ cm}^{-1}$  处的峰归属于 C—O 键的伸缩振动<sup>[19]</sup>。表明  $\beta$ -CD 成功地包被在 AuNPs 表面。

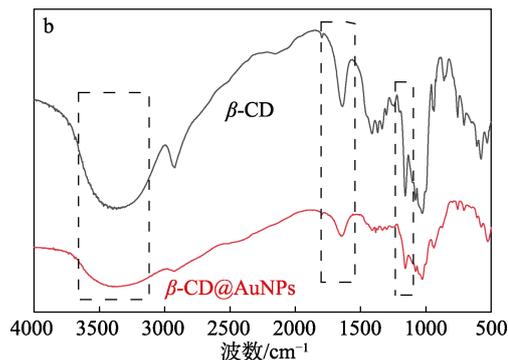
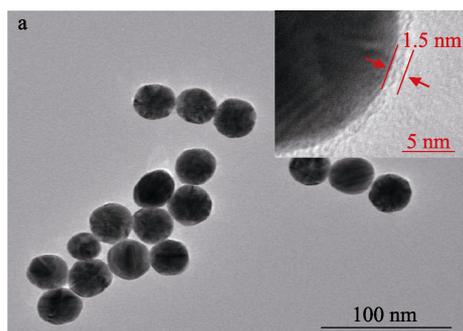


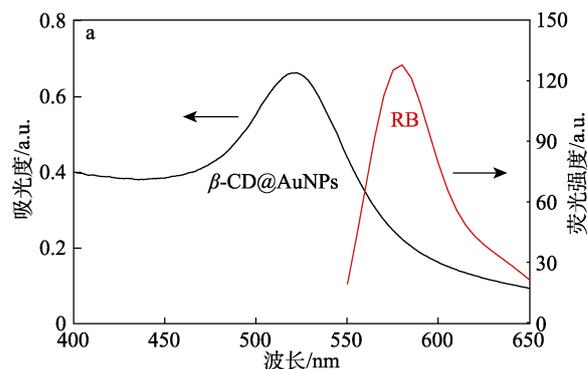
图 2  $\beta$ -CD@AuNPs 的 TEM 图 (a, 插图为放大图) 和  $\beta$ -CD@AuNPs、 $\beta$ -CD 的 FTIR 谱图 (b)

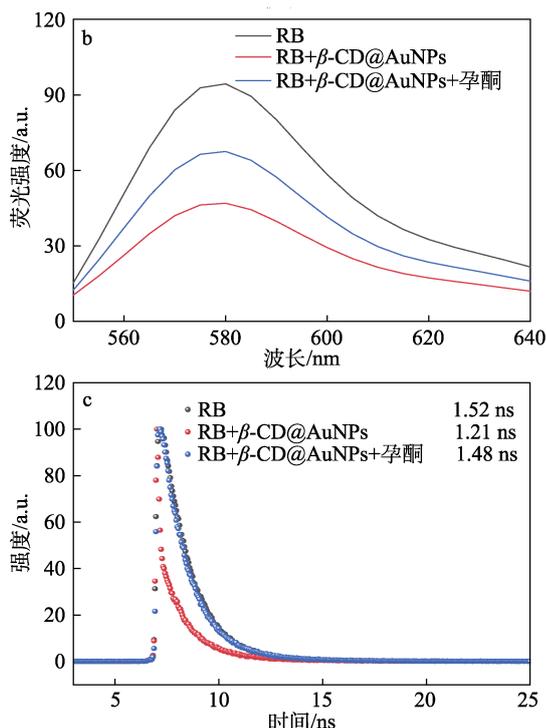
Fig. 2 TEM image of  $\beta$ -CD@AuNPs (a) and FTIR spectra of  $\beta$ -CD@AuNPs and  $\beta$ -CD (b)

### 2.2 检测机理

利用紫外-可见光谱和荧光光谱来探究  $\beta$ -CD@AuNPs 的光学性质。图 3a 为  $\beta$ -CD@AuNPs 的紫外-可见光谱和 RB 的荧光光谱图。

由图 3a 可知, RB 作为荧光信号分子, 其荧光发射峰在 580 nm,  $\beta$ -CD@AuNPs 作为受体, 其紫外吸收峰在 525 nm 左右, 两峰存在部分重叠, 具有发生 FRET 的条件。RB 在加入  $\beta$ -CD@AuNPs 和孕酮前后的荧光光谱见图 3b; RB 在加入  $\beta$ -CD@AuNPs 和孕酮前后的荧光寿命见图 3c (孕酮含量为  $4\text{ }\mu\text{g/g}$ )。在图 3b、c 中, 随着  $\beta$ -CD@AuNPs 的加入, RB 的荧光强度显著降低, RB 的荧光寿命也由加入  $\beta$ -CD@AuNPs 前的 1.52 ns 降至 1.21 ns。结合 RB 荧光发射光谱与  $\beta$ -CD@AuNPs 的紫外-可见吸收光谱的部分重叠, 以及 RB 荧光寿命的改变, 推测荧光强度的下降是基于 FRET 效应<sup>[13-16,17-18]</sup>; 而随着孕酮的加入, RB 荧光强度逐渐恢复, 荧光寿命也由加入  $\beta$ -CD@AuNPs 后的 1.21 ns 恢复到了 1.48 ns, 说明孕酮的加入削弱了  $\beta$ -CD@AuNPs 对于 RB 的猝灭作用, 即 RB 被孕酮从  $\beta$ -CD 空腔中挤出, 远离了  $\beta$ -CD@AuNPs 表面, FRET 不再发生<sup>[17-18]</sup>。





a—β-CD@AuNPs 的紫外-可见吸收光谱和 RB 的荧光光谱；b—RB、β-CD@AuNPs+RB、β-CD@AuNPs+RB+孕酮的荧光光谱；c—RB、β-CD@AuNPs+RB、β-CD@AuNPs+RB+孕酮的荧光寿命变化

图 3 孕酮与 β-CD@AuNPs-RB 荧光探针的作用机制分析  
Fig. 3 Reaction mechanism analysis between progesterone and β-CD@AuNPs-RB

### 2.3 反应条件的优化

为了探究 β-CD@AuNPs-RB 荧光探针检测性激素的最佳条件，选取 RB 为 40 nmol/L 水溶液，孕酮含量为 4 μg/g 的乙醇溶液保持不变，分别探究 pH 值和 β-CD@AuNPs 浓度对检测体系的影响，其他反应条件同 1.2.2.1 节。

#### 2.3.1 pH 对 β-CD@AuNPs-RB 检测体系的影响

溶液的 pH 能够影响 β-CD@AuNPs-RB 检测体系的灵敏度，因为 pH 会影响 β-CD 和 RB 的包合以及性激素的置换能力<sup>[18]</sup>。为了监测 pH 对 β-CD@AuNPs-RB 检测性激素的影响，在 pH 6.8~8.0 的范围内，考察了 pH 对 β-CD@AuNPs-RB 的荧光恢复率的影响〔用 PBS 缓冲液 (0.01 mol/L) 调节体系 pH〕，结果如图 4 所示。荧光恢复率 (R) 由式 (1) 计算：

$$R/\% = [(F - F_0) / F_0] \times 100 \quad (1)$$

式中：F 为存在性激素（孕酮）时的荧光强度；F<sub>0</sub> 为初始荧光强度。

从图 4 可以看出，β-CD@AuNPs-RB 体系的荧光恢复率随着 pH 的增加先增加后降低，在 pH 7.6 时最高。β-CD@AuNPs-RB 体系在 pH 6.8 时的微弱荧光恢复率表明，弱酸性条件下，RB 表面带正电荷，RB 自发吸附到 β-CD@AuNPs 表面，荧光被强烈猝灭，恢复效果较差；然而，在弱碱性 pH 下较强的

荧光恢复率表明，RB 和 β-CD@AuNPs 在弱碱性条件下表面都带负电，因此，RB 和 β-CD@AuNPs 通过静电作用力相互排斥，这有利于荧光恢复<sup>[18]</sup>。但是，碱性条件下荧光背景较强，因此，选用 pH 7.6 用作后续检测溶液 pH。

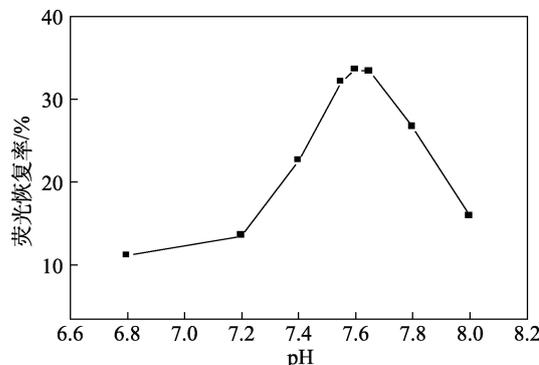


图 4 pH 对 β-CD@AuNPs-RB 的荧光恢复率的影响  
Fig. 4 Effect of pH on fluorescence recovery rate of β-CD@AuNPs-RB

#### 2.3.2 β-CD@AuNPs 浓度对 β-CD@AuNPs-RB 检测体系的影响

为了优化灵敏度，控制用于猝灭 RB 的 β-CD@AuNPs 的浓度是必不可少的<sup>[18]</sup>。β-CD@AuNPs 浓度根据其粒径和紫外-可见光谱计算所得<sup>[20]</sup>。考察了不同浓度 β-CD@AuNPs 对 β-CD@AuNPs-RB 荧光恢复率的影响，结果如图 5 所示。由图 5 可知，β-CD@AuNPs-RB 体系的荧光恢复率随着 β-CD@AuNPs 浓度的增加先增加后降低，在 β-CD@AuNPs 浓度为 0.298 nmol/L 时，荧光恢复率最高。这是因为较低浓度的 β-CD@AuNPs 意味着 RB 被猝灭的不充分，检测溶液中仍存在游离的 RB，使得空白信号较强，从而导致系统灵敏度降低。

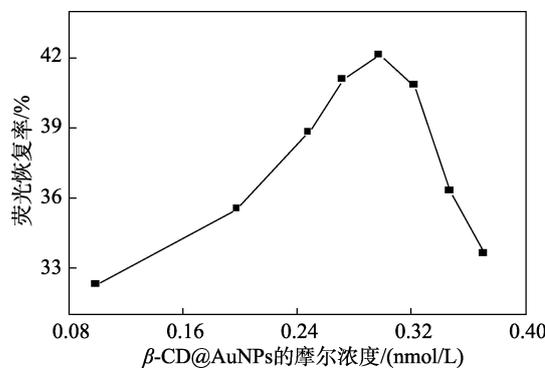


图 5 β-CD@AuNPs 浓度对体系荧光恢复率的影响  
Fig. 5 Effect of β-CD@AuNPs concentration on its fluorescence recovery rate

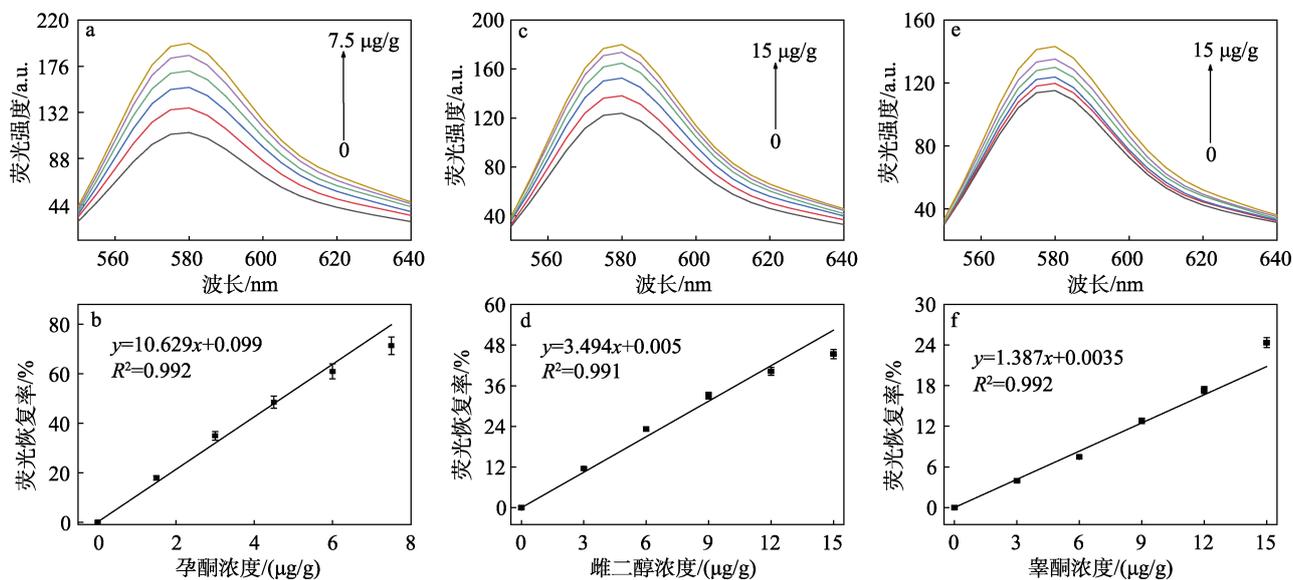
过量的 β-CD@AuNPs 导致 RB 荧光有效猝灭，但即使在性激素（孕酮）诱导 RB 从 β-CD 腔中释放的

情况下, 由于体系中仍存在多余的  $\beta$ -CD@AuNPs, 可以重新猝灭 RB 的荧光, 所以仅观察到非常有限的荧光恢复<sup>[18]</sup>。根据  $\beta$ -CD@AuNPs-RB 的荧光恢复率与  $\beta$ -CD@AuNPs 浓度的关系, 后续检测选用  $\beta$ -CD@AuNPs 的浓度为 0.298 nmol/L。

#### 2.4 $\beta$ -CD@AuNPs-RB 荧光探针对性激素的灵敏度考察

在 pH 7.6、 $\beta$ -CD@AuNPs 浓度 0.298 nmol/L、RB 浓度 40 nmol/L 的条件下, 将  $\beta$ -CD@AuNPs-RB 荧光探针用于性激素的检测, 所选择性激素分别为孕激素孕酮、雌激素雌二醇、雄激素睾酮, 结果见图 6。如图 6a 所示, 在 0~7.5  $\mu$ g/g 的孕酮含量范围内, 随着孕酮含量的增大,  $\beta$ -CD@AuNPs-RB 在 580 nm 处荧光逐渐增强。以孕酮含量和  $\beta$ -CD@AuNPs-RB 的荧光恢复率作图, 如图 6b 所示。孕酮含量和

$\beta$ -CD@AuNPs-RB 的荧光恢复率呈良好的线性关系, 线性回归方程为  $y=10.629x+0.099$  ( $y$  为  $\beta$ -CD@AuNPs-RB 的荧光恢复率;  $x$  为孕酮含量;  $R^2=0.992$ ), 检测限 (LOD) 为 0.047  $\mu$ g/g。如图 6c、d 所示, 在 0~15  $\mu$ g/g 的雌二醇含量范围内, 随着雌二醇含量的增加,  $\beta$ -CD@AuNPs-RB 的荧光恢复率逐渐增大, 线性回归方程为  $y=3.494x+0.005$  ( $y$  为  $\beta$ -CD@AuNPs-RB 的荧光恢复率;  $x$  为雌二醇含量;  $R^2=0.991$ ), LOD=0.15  $\mu$ g/g。如图 6e、f 所示, 在 0~15  $\mu$ g/g 的睾酮含量范围内, 随着睾酮含量的增加,  $\beta$ -CD@AuNPs-RB 的荧光恢复率逐渐增大, 线性回归方程为  $y=1.387x+0.0035$  ( $y$  为  $\beta$ -CD@AuNPs-RB 的荧光恢复率;  $x$  为睾酮含量;  $R^2=0.992$ ), LOD=0.37  $\mu$ g/g。说明  $\beta$ -CD@AuNPs-RB 体系对于性激素的检测具有普遍适用性。



a—添加不同含量孕酮后  $\beta$ -CD@AuNPs-RB 的荧光光谱图; b— $\beta$ -CD@AuNPs-RB 荧光恢复率与孕酮含量的线性关系; c—添加不同含量雌二醇后  $\beta$ -CD@AuNPs-RB 的荧光光谱图; d— $\beta$ -CD@AuNPs-RB 荧光恢复率与雌二醇含量的线性关系; e—添加不同含量睾酮后  $\beta$ -CD@AuNPs-RB 的荧光光谱图; f— $\beta$ -CD@AuNPs-RB 荧光恢复率与睾酮含量的线性关系

图 6  $\beta$ -CD@AuNPs-RB 荧光探针对性激素的检测

Fig. 6 Detection of sex hormones with  $\beta$ -CD@AuNPs-RB fluorescent probe

#### 2.5 $\beta$ -CD@AuNPs-RB 荧光探针对性激素的选择性考察

在 pH 7.6、 $\beta$ -CD@AuNPs 浓度 0.298 nmol/L、RB 浓度 40 nmol/L 的条件下, 选取化妆品中常见的保湿剂和防腐剂, 如 1,2-戊二醇、甘油、1,2-己二醇、辛甘醇、乙基己基甘油、对羟基苯乙酮、苯氧乙醇以及各种可能存在的表面活性剂和金属离子, 验证  $\beta$ -CD@AuNPs-RB 荧光探针的选择性, 各物质对  $\beta$ -CD@AuNPs-RB 的荧光恢复效果如图 7 所示,  $\beta$ -CD@AuNPs-RB 体系中各检测物质含量均为 6  $\mu$ g/g。如图 7 所示, 性激素 (孕酮、雌二醇、睾酮) 对  $\beta$ -CD@AuNPs-RB 荧光探针具有明显的荧

光恢复效果, 荧光恢复率分别为 54% (孕酮)、23% (雌二醇)、7% (睾酮), 而其他物质对  $\beta$ -CD@AuNPs-RB 荧光探针的荧光影响较小。所以,  $\beta$ -CD@AuNPs-RB 荧光探针对性激素的检测具有较高的选择性。

#### 2.6 爽肤水中性激素含量的测定

采用  $\beta$ -CD@AuNPs-RB 荧光探针检测爽肤水中的性激素, 评估其在实际样品中检测性激素的可行性。3 种性激素 (孕酮、雌二醇、睾酮) 在 3 个添加水平下的加标回收实验结果如表 1 所示。由表 1 可知, 性激素的回收率为 95.00%~104.67%, 相对标准偏差 (RSD)  $\leq 4.7\%$ 。结果表明,  $\beta$ -CD@AuNPs-RB

荧光探针用于爽肤水中性激素含量的测定具有较好的准确度。

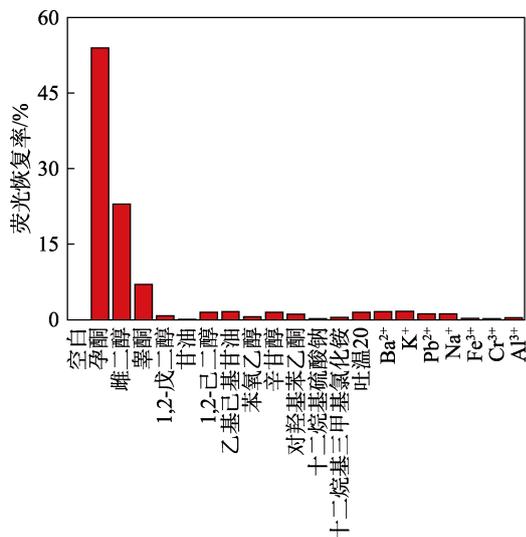


图 7 不同物质对  $\beta$ -CD@AuNPs-RB 荧光探针的荧光恢复率影响

Fig. 7 Effect of different substances on fluorescence intensity of  $\beta$ -CD@AuNPs-RB fluorescent probe

表 1 爽肤水中性激素的测定

Table 1 Determination of sex hormones in toners

样品	添加量/ ( $\mu\text{g/g}$ )	测定值/ ( $\mu\text{g/g}$ )	回收率/%	RSD( $n=3$ )/%
孕酮	1.2	1.14	95.00	4.2
	2.4	2.42	100.80	1.8
	3.6	3.67	101.94	2.7
雌二醇	3.0	2.89	96.33	3.7
	6.0	6.14	102.33	1.2
	9.0	8.77	97.44	1.8
睾酮	3.0	3.14	104.67	2.6
	6.0	5.89	98.17	1.5
	9.0	9.17	101.89	4.7

注: RSD 为相对标准偏差。

### 3 结论

采用一步水热法制备了  $\beta$ -CD@AuNPs, 并将其与 RB 结合用于检测性激素 (孕酮、雌二醇、睾酮) 含量。基于性激素含量与  $\beta$ -CD@AuNPs-RB 荧光恢复率之间的线性关系, 构建了  $\beta$ -CD@AuNPs-RB 荧光探针, 用于快速定量分析性激素含量。将  $\beta$ -CD@AuNPs-RB 荧光探针用于检测爽肤水中的性激素含量, 性激素的回收率为 95.00%~104.67%, 相对标准偏差 (RSD)  $\leq 4.7\%$ , 证明此法用于实际样品中性激素的测定是可靠的。此法有望在众多化妆品样品中快速筛选出可能存在违法添加性激素的违禁化妆品, 为化妆品中性激素的快速检测提供了一种新方法。

### 参考文献:

- [1] NOPPE H, LE BIZEC B, VERHEYDEN K, *et al.* Novel analytical methods for the determination of steroid hormones in edible matrices[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 611(1): 1-16.
- [2] DISH A, NAYAK M K, KUMARI P, *et al.* Functional nanomaterials based opto-electrochemical sensors for the detection of gonadal steroid hormones[J]. *TRAC-Trends in Analytical Chemistry*, 2022: 116571.
- [3] WANG Y F (汪元符), LIU Z B (刘志斌), XIONG Z Q (熊震球), *et al.* Monitoring on thirteen kinds of sexual hormones illegally added in skin care cosmetics by QuEChERS-UPLC-MS/MS[J]. *China Licensed Pharmacist (中国合理用药探索)*, 2017, 14(3): 37-45.
- [4] HU B (胡贝), LI L X (李丽霞), LIU H (刘红), *et al.* Research progress on detection of sex hormones in cosmetics[J]. *China Surfactant Detergent & Cosmetics (日用化学工业)*, 2020, 50(9): 629-637.
- [5] WANG S (王珊), LI Q (李琼), WU X J (武晓剑), *et al.* HPLC determination of 5 sexual hormones in cosmetic[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B:Chemical Analysis) (理化检验: 化学分册)*, 2014, 50(3): 333-337.
- [6] WANG L F (王丽芳), LI Q (李琼), JIANG P H (姜佩华), *et al.* Simultaneous determination of five sexual hormones in cosmetics by high performance liquid chromatography[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2008, 25(5): 479-482.
- [7] LIU H L (刘洪亮), DU J F (杜金凤), GUO H H (郭航红), *et al.* High-efficiency liquid chromatography to determine 8 hormones in whitening plaque cosmetics at the same time[J]. *Adhesion (粘接)*, 2019, 40(6): 139-142.
- [8] YUE L (岳磊), LI X J (李晓静). Simultaneous determination of five banned sex hormones in cosmetics with UPLC-MS/MS[J]. *China Surfactant Detergent & Cosmetics (日用化学工业)*, 2017, 48(8): 476-480.
- [9] HU B (胡贝), LI L X (李丽霞), LIU H (刘红), *et al.* Simultaneous determination of 35 sex hormones in cosmetics by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis (分析测试学报)*, 2020, 39(8): 986-992.
- [10] WU W Q (吴维群), SHEN C Y (沈朝焯), YANG Y L (杨玉林), *et al.* Determination of sex hormones in liquid cosmetics by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Occupational and Environmental Medicine (环境与职业医学)*, 2004, 21(4): 307-309.
- [11] LIU G Y, HUANG X D, ZHENG S N, *et al.* Novel triadimenol detection assay based on fluorescence resonance energy transfer between gold nanoparticles and cadmium telluride quantum dots[J]. *Dyes and Pigments*, 2018, 149(1): 229-235.
- [12] WU J S, WANG H, YANG H, *et al.* A novel arginine bioprobe based on up-conversion fluorescence resonance energy transfer[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1079: 200-206.
- [13] DUAN L, DU X Y, ZHAO H J, *et al.* Sensitive and selective sensing system of metallothioneins based on carbon quantum dots and gold nanoparticles[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1125:177-186.
- [14] MARIA R A, ALCARAZ C, REY M, *et al.* Cyclodextrin polymers as passive sampling materials for lipophilic marine toxins in proocentrum lima cultures and a dinophysis sacculus bloom in the NW mediterranean sea[J]. *Chemosphere*, 2021, 285:1-8.
- [15] AMMAR S S, MOUHAMAD K, IBRAHIM T, *et al.* Cyclodextrin diethyldithiocarbamate copper II inclusion complexes: A promising chemotherapeutic delivery system against chemoresistant triple negative breast cancer cell lines[J]. *Pharmaceutics*, 2021, 13(1): 84-95.
- [16] THIENPONT L M, DE BRABANDER D V I, STOCKL D, *et al.* Use of cyclodextrins for prepurification of progesterone and testosterone from human serum prior to determination with isotope dilution gas chromatography/mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 1994, 66 (22): 4116-4119.
- [17] ZHAO Y, HUANG Y C, ZHU H, *et al.* Three-in-one: Sensing, self-assembly, and cascade catalysis of cyclodextrin modified gold nanoparticles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138 (51): 16645-16654.
- [18] ZHANG N, LIU Y Y, TONG L L, *et al.* A novel assembly of Au NPs- $\beta$ -CDs-FL for the fluorescent probing of cholesterol and its application in blood serum[J].*The Analyst*, 2008, 133(9): 1176-1181.
- [19] BONENFANT D, NIQUETTE P, MIMÉAULT M, *et al.* UV-Vis and FTIR spectroscopic analyses of inclusion complexes of nonylphenol and nonylphenol ethoxylate with  $\beta$ -cyclodextrin[J]. *Water Research*, 2009, 43 (14): 3575-3581.
- [20] HAISS W, THANH N T K, AVEYARD J, *et al.* Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV-Vis spectra[J]. *Analytical Chemistry*, 2007, 79 (11): 4215-4221.