

# 绿色制备纳米银及其用于双模式检测抗坏血酸

张源<sup>1,2,3\*</sup>, 翟江丽<sup>1,2</sup>, 魏晓杰<sup>1</sup>, 柳鑫华<sup>1,2,3</sup>, 杨笑春<sup>1,2</sup>,  
刘欣<sup>1,3</sup>, 王磊<sup>1</sup>

(1. 唐山师范学院 化学系, 河北 唐山 063000; 2. 河北省可降解聚合物重点实验室, 河北 唐山 063000;  
3. 唐山市绿色专用化学品重点实验室, 河北 唐山 063000)

**摘要:** 以绿茶提取物为还原剂和保护剂, 硝酸银为前驱体, 室温反应 10 min, 一步法生物合成银纳米粒子 (AgNPs)。在 AgNPs 存在下, 抗坏血酸 (AA) 将硝酸银还原为银单质并覆盖于 AgNPs 表面, 使 AgNPs 粒径增大, 进而引起体系 416 nm 处吸光度、丁达尔效应平均灰度值和颜色强度值发生变化, 且变化程度与 AA 浓度相关。基于此, 将丁达尔效应灰度法和智能手机 RGB 比色法相结合, 建立了散射-比色双模式分析 AA 的新方法。两种模式的检出限分别为 0.018、0.34  $\mu\text{g/mL}$ , 均低于分光光度法检出限 0.66  $\mu\text{g/mL}$ 。该方法可用于市售饮料和维生素 C 片剂中 AA 的检测, 两种模式检测结果一致, 有效提高了结果可靠性。该双模式检测方法无需大型仪器, 易于推广, 为食品药品中 AA 的现场实时快速检测提供了一种新策略。

**关键词:** 银纳米粒子; 丁达尔效应; 智能手机比色; 抗坏血酸; 双模式检测

**中图分类号:** O657.3; Q564 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)04-0786-09

## Green Synthesis of Silver Nanoparticles for Dual-mode Detection of Ascorbic Acid

ZHANG Yuan<sup>1,2,3\*</sup>, ZHAI Jiang-li<sup>1,2</sup>, WEI Xiao-jie<sup>1</sup>, LIU Xin-hua<sup>1,2,3</sup>, YANG Xiao-chun<sup>1,2</sup>,  
LIU Xin<sup>1,3</sup>, WANG Lei<sup>1</sup>

(1. Department of Chemistry, Tangshan Normal University, Tangshan 063000, China; 2. Hebei Key Laboratory of Degradable Polymers, Tangshan 063000, China; 3. Tangshan Key Laboratory of Green Specialty Chemical, Tangshan 063000, China)

**Abstract:** Silver nanoparticles (AgNPs) were biosynthesized via a one-step method at room temperature within 10 min, using green tea extracts as the reducing and protecting agents, with silver nitrate as the precursor. In the presence of AgNPs, ascorbic acid (AA) reduced  $\text{Ag}^+$  to  $\text{Ag}^0$ , which deposited onto the surface of AgNPs, causing an increase in the particle size of AgNPs. This growth induced corresponding changes in the absorbance at 416 nm, the average grayscale value of Tyndall effect, and the color intensity. Thus, a novel scattering-colorimetric dual-mode sensor for AA detection was developed by integrating Tyndall effect grayscale analysis with smartphone RGB colorimetry. The detection limits for these two modes were 0.018 and 0.34  $\mu\text{g/mL}$ , respectively, superior to that of the conventional UV-Vis spectrophotometer (0.66  $\mu\text{g/mL}$ ). The method was applied to determine AA in commercial beverages and vitamin C tablets with satisfactory spiked recoveries. The results obtained from the two modes showed good agreement, which significantly enhanced the reliability of the detection results. Notably, the proposed dual-mode system required no expensive instruments, exhibited high accessibility for popularization, and provided a promising approach for on-site, real-time, rapid analysis of AA in food and pharmaceutical samples.

**Key words:** silver nanoparticles; Tyndall effect; smartphone colorimetry; ascorbic acid; dual-mode detection

抗坏血酸 (AA), 即维生素 C, 是人体必需的营养成分, 具有抗氧化、抗炎和免疫调节等多种生理功能, 对维持身体健康至关重要<sup>[1]</sup>。由于人体缺乏古洛糖酸内酯氧化酶, 无法内源性合成 AA<sup>[2]</sup>, 必须

收稿日期: 2025-12-06; 修回日期: 2026-01-16

基金项目: 河北省教育厅科学技术研究项目 (ZC2022081); 唐山师范学院科学研究基金 (20255128052)

\* 通讯作者: 张源, 博士, 副教授, 研究方向: 纳米材料的制备与应用, E-mail: yuanzhang@tstc.edu.cn

网络首发日期: 2026-02-14

通过摄入果蔬、维生素C饮料、片剂等食品或药品获取。人体若摄入过量的AA,会引发结石、胃肠道功能紊乱等问题;而长期摄入不足,则会诱发动脉硬化、坏血病等多种疾病<sup>[3]</sup>。因此,建立一种灵敏可靠、简便快速的分析方法,用于食品与药品中AA的检测具有重要的现实意义。

近年来,荧光<sup>[4]</sup>、电化学<sup>[5]</sup>、比色<sup>[6]</sup>和色谱<sup>[7]</sup>等方法已广泛用于AA检测。其中,比色法因具有简单快速、成本低廉及结果可视等优点,已成为当前AA测定的主要方法。然而,经典比色法需借助分光光度计实现定量分析,仅能在实验室内完成检测<sup>[8]</sup>,难以满足现场实时检测的需求,这限制了其实际应用。

相较于传统分光光度计,智能手机作为新兴检测工具,能够实时采集样品数字图像,通过手机软件提取红绿蓝三原色(Red Green Blue, RGB)等颜色空间的强度参数,实现样品颜色量化<sup>[9-10]</sup>。其固有的便携性和普及性,使之成为即时检测(POCT)领域极具潜力的前沿平台。然而,该方法在实际应用中仍面临诸多挑战<sup>[11]</sup>:一是检测结果易受环境光照条件、样品本底颜色等外界因素影响,抗干扰能力较弱;二是受限于手机摄像头对颜色细微差异的分辨能力,方法灵敏度有限;三是单一输出信号模式导致检测结果的可靠性不足。

为解决单模式比色法在抗干扰性、灵敏度和可靠性等方面的不足,开发集成不同检测原理的双模式传感技术,是实现检测性能与结果准确性协同提升的有效策略<sup>[12]</sup>。目前,已有研究者构建了拉曼光谱-比色<sup>[13]</sup>、荧光-比色<sup>[14]</sup>和电化学-比色<sup>[15]</sup>等双模式传感器用于AA的检测,这类方法通过双信号互补与自验证机制显著提升了分析的可靠性。但是,现有AA双模式检测方法均难以满足食品与药品现场检测的实际需求:拉曼光谱法依赖大型精密仪器,荧光探针合成复杂,电化学法则需额外构建电极体系。

丁达尔效应作为经典的胶体光散射现象,凭借高灵敏特性,近年来已成为POCT领域备受关注的新型信号读出机制<sup>[16-18]</sup>。例如,张云课题组<sup>[19]</sup>通过巧妙设计特定识别机制诱导金纳米粒子团聚,使体系的丁达尔效应显著增强,成功实现了可卡因、干扰素- $\gamma$ 、 $\text{Ag}^+$ 等痕量分析物的检测,灵敏度较传统分光光度法提升约1 000倍。该技术不仅突破了颜色分辨的灵敏度瓶颈,其散射信号还可借助智能手机提取平均灰度值(AG)实现精确定量,既不受样品本底颜色干扰,又无需昂贵仪器,与智能手机比色法具备良好适配性与互补性。目前,鲜见散射-比色双模式检测技术用于AA分析的相关报道。

此外,构建环境友好的双模式检测体系,绿色制备性能稳定的纳米粒子是重要前提。绿茶富含茶多酚、茶多糖等天然成分<sup>[20]</sup>,可作为绿色还原剂和稳定剂,替代 $\text{NaBH}_4$ 、柠檬酸等传统化学试剂用于纳米粒子的合成。这种绿茶提取物介导的银纳米粒子生物合成法,无需使用王水浸泡玻璃器皿,也无需对制备的纳米粒子进行后期修饰,操作简便且绿色环保<sup>[21]</sup>。

本研究将丁达尔效应灰度法与智能手机比色法相结合,构建了散射-比色双模式传感平台用于AA分析。实验流程如图1所示,以绿茶提取物为还原剂与稳定剂制备银纳米粒子(AgNPs)。在AgNPs存在下, $\text{AgNO}_3$ 和AA反应生成的 $\text{Ag}^0$ 覆盖在AgNPs表面,导致其粒径增大。随着AA浓度升高,体系颜色加深(比色信号,RGB)的同时丁达尔效应同步增强(散射信号,AG),且两者变化程度均与AA浓度相关。据此,仅需一部智能手机即可实现AA的高灵敏、高可靠性双模式分析,有效提升方法综合性能。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

柠檬酸、柠檬酸钠、硝酸银、硫酸镁、碳酸钾和抗坏血酸购自天津市大茂化学试剂厂;葡萄糖、蔗糖、甘氨酸、谷氨酸、赖氨酸、天冬氨酸、谷胱甘肽和L-半胱氨酸购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;N-乙基马来酰亚胺购自上海梯希爱化成工业发展有限公司;所有试剂均为分析纯。绿茶(新茶

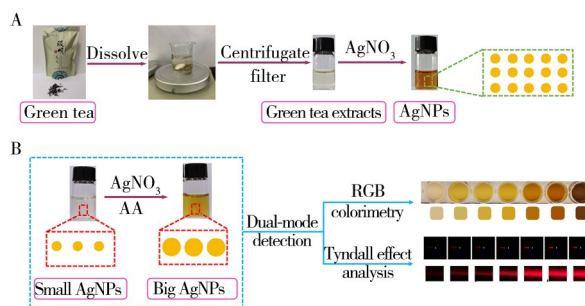


图1 绿色制备AgNPs(A)及双模式检测AA(B)示意图

Fig. 1 Schematic illustrations of preparation of AgNPs with green tea extracts (A) and the dual-mode analysis of AA (B)

明前嫩芽毛尖), 原产地河南信阳; 维生素C药片(抗坏血酸标示含量为100 mg/片), 东北制药集团沈阳第一制药有限公司; 脉动饮料(抗坏血酸标示含量为200  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ), 购自当地超市。

## 1.2 仪器与设备

UV-2600分光光度计(上海天美科学仪器有限公司); JEM-2010 FEF-JEOL透射电子显微镜(日本电子株式会社); Nova 7 5G智能手机(华为技术有限公司); SS-10红色激光笔(波长635 nm, 输出功率2 mW, 中国惠普有限公司); 24孔板(无锡奈斯特生物科技有限公司)。

## 1.3 双模式检测装置的设计

本研究设计并搭建了一套基于智能手机的散射-比色双模式光学检测装置。智能手机RGB比色法检测装置如图2A所示, 该装置为一个顶部设有手机拍照窗的密闭暗箱, 箱体底部固定两根LED灯管作为光源, 以避免外界光线干扰。将盛放样品的24孔板置于光源上方, 智能手机固定于箱顶开口处, 保持摄像头与孔板垂直距离为43 cm。所有样品图像均在手机“专业模式”下采集, 参数设定为: 感光度ISO 100, 分辨率2 MP, 快门速度1/1 000 s。将图片导入智能手机内置的“色采”(Color Collect)软件(2.7.0版本)中, 提取其R、G、B三通道强度值, 并以三通道强度之和( $\Sigma\text{RGB}$ )作为比色定量信号。

丁达尔效应灰度法检测装置如图2B所示, 其主体为一个封闭暗箱(15.5 cm $\times$ 14 cm $\times$ 3.2 cm), 可有效屏蔽环境光线干扰。暗箱前壁、顶部和右侧分别设有开口, 用于固定智能手机、放置玻璃样品瓶(半径1 cm)和安装激光笔。其中, 顶部开口中心距前壁手机窗口6 cm, 距右侧激光笔入射口3.5 cm。检测时, 激光笔从右侧垂直照射样品瓶中心, 激发丁达尔散射光路, 智能手机从前方窗口捕获散射图像。所有图像的拍摄参数设置为: 感光度ISO 200, 快门速度1/200 s, 白平衡模式为阴天。使用Image J软件截取散射光路中心的固定区域(300 $\times$ 250像素), 并提取AG值作为散射定量信号。

## 1.4 绿茶提取物制备AgNPs

称取0.4 g茶叶, 加入30 mL超纯水, 室温搅拌30 min后, 于6 000 r/min离心10 min, 收集上清液, 即为绿茶提取物, 于-20  $^{\circ}\text{C}$ 保存。将1 mL绿茶提取物与0.25 mL 0.1 mol/L NaOH溶液混合, 加入1 mL 1 mmol/L  $\text{AgNO}_3$ 溶液, 室温反应10 min, 即制得AgNPs溶胶。绿茶提取物成分差异会影响AgNPs的性质。因此, 本研究所有实验均使用由同一批次绿茶提取物制备的AgNPs。

## 1.5 双模式检测AA

将50  $\mu\text{L}$  AgNPs、1.25 mL超纯水、0.5 mL 0.1 mol/L pH 8.8甘氨酸-NaOH缓冲液和0.2 mL 0.01 mol/L  $\text{AgNO}_3$ 溶液混合均匀后, 分别加入0.5 mL不同质量浓度AA溶液(0、20、50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )。室温孵育10 min, 观察体系颜色变化, 以分光光度计扫描吸收光谱, 汇总吸收光谱最大吸光度( $A_{416}$ ), 利用本研究自制的双模式检测装置分别读取 $\Sigma\text{RGB}$ 与AG值。

## 1.6 实际样品分析

为验证双模式传感器的实用性与可靠性, 选取市售脉动饮料和维生素C片剂作为实际样品。将脉动饮料适当稀释, 维生素C片剂研磨后用超纯水溶解, 分别配制AA理论本底质量浓度为5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的样品溶液。通过加标回收实验进一步验证方法的准确性, 向上述样品溶液中加入已知浓度的AA标准溶液, 使得AA的加标量分别为1、20、50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。采用本研究建立的双模式分析方法对所有样品溶液(包括本底及3个加标水平)进行检测, 每个样品平行测定3次, 计算加标回收率和相对标准偏差(RSD)。

# 2 结果与讨论

## 2.1 AgNPs的表征

如图3A所示, 以绿茶提取物为还原剂和稳定剂制备的AgNPs为深黑色, 稀释后呈黄色, 并在405 nm处出现明显的表面等离子共振吸收峰。透射电镜(图3B)结果表明银纳米颗粒呈球形且分散良好, 平均粒径约为2.69 nm, 晶格间距为0.235 nm(图3C), 为Ag(111)晶面<sup>[22]</sup>。绿茶提取物与AgNPs的红

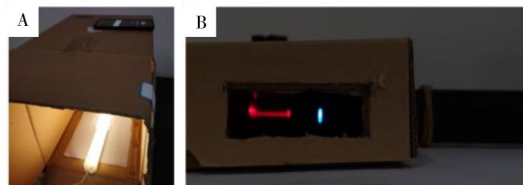


图2 双模式检测装置: 智能手机RGB比色法(A)和丁达尔效应灰度法(B)

Fig. 2 The dual-mode detection platform: smartphone-based RGB colorimetric setup(A) and Tyndall effect grayscale setup(B)

外光谱(FT-IR)如图3D所示,其特征官能团与前期制备的金纳米粒子(AuNPs)一致<sup>[20]</sup>,证实茶多酚与茶多糖参与了AgNPs的还原与稳定过程。与AuNPs相比,AgNPs具有更高的摩尔吸光系数与更低的成本。传统方法制备的AgNPs易团聚,但本研究采用的绿茶提取物介导的生物合成法,能够有效保障AgNPs良好的分散性与稳定性。因此,本研究选用该法合成的AgNPs用于构建后续的双模式传感器。以上结果共同证实了由绿茶提取物介导合成了AgNPs。

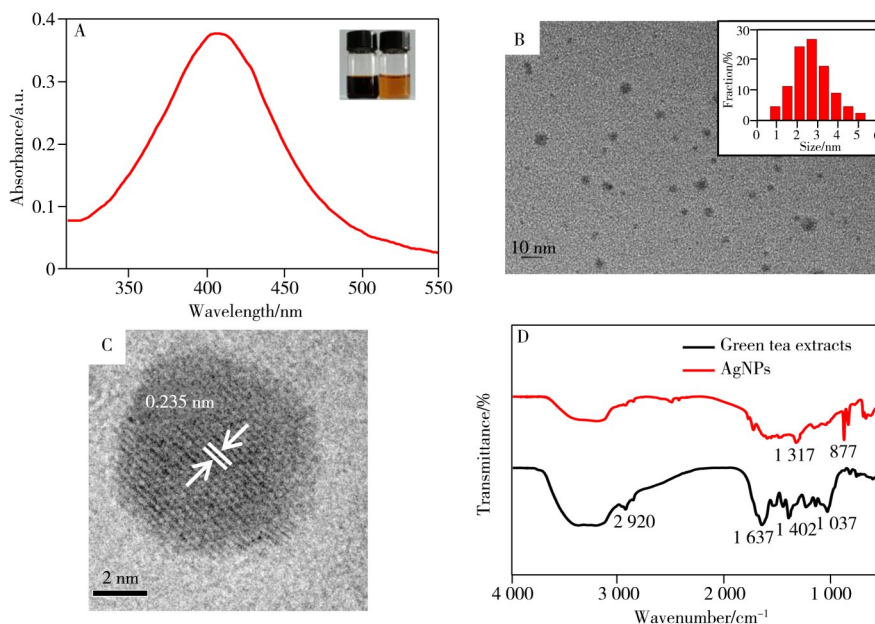


图3 AgNPs的表征:紫外-可见吸收光谱(A)、透射电镜图(插图为粒径统计分布图)(B)、高分辨透射电镜图(C)及绿茶提取物和AgNPs的红外光谱图(D)

Fig. 3 Characterization of AgNPs: UV-Vis absorption spectrum of AgNPs(A), transmission electron microscopy(TEM) image of AgNPs(inset: size distribution of AgNPs)(B), HRTEM image of AgNPs(C), FT-IR spectra of green tea extracts and AgNPs(D)

## 2.2 AgNPs制备条件优化

为构建性能优异的AA双模式传感器,制备性能良好的AgNPs是关键。与前期制备AuNPs的研究工作<sup>[20, 23]</sup>类似,本研究对AgNPs合成过程中的主要影响因素进行考察,包括绿茶提取物体积分数、NaOH浓度、合成温度及合成时间,实验结果如图4所示。实验结果表明,绿茶提取物体积分数为1.0%、NaOH浓度为0.08 mol/L、室温反应10 min,为制备AgNPs的最佳条件。制备方法简单快速、条件温和。

## 2.3 双模式检测AA的可行性

双模式检测AA的原理为:以AgNPs为晶种,在碱性条件下,AA还原 $Ag^+$ 为银单质并沉积在AgNPs表面<sup>[24]</sup>,引发AgNPs粒径增大,进而导致体系颜色、 $A_{416}$ 、AG值和 $\Sigma$ RGB同步变化,基于散射-比色双信号的协同响应,即可实现对AA的双模式定量分析。

在未添加AA的对照组中,由于晶种AgNPs浓度较低且缺乏AA的还原作用, $Ag^+$ 无法被还原,体系接近无色;在仅含AA与 $AgNO_3$ 的对照组中,由于缺乏晶种AgNPs的介导,AA还原 $Ag^+$ 的均相成核速率极慢,难以生成可检测的纳米颗粒,体系同样呈现无色。这些结果均可通过肉眼观察直接判定,无需后续检测。

在同时添加AgNPs、 $AgNO_3$ 与AA的实验组中,当AA质量浓度为20~50  $\mu g/mL$ 时,随着AA质量浓度升高, $A_{416}$ 值增大(图5A),丁达尔效应同步增强,AG值上升(图5B),溶液颜色逐渐加深, $\Sigma$ RGB值相应降低(图5C)。 $A_{416}$ 、AG及 $\Sigma$ RGB值一致的变化趋势,充分证实AA能够驱动AgNPs的种子诱导生长过程,表明双模式检测AA方法可行。TEM结果(图5D)进一步显示,加入50  $\mu g/mL$  AA后AgNPs的平均粒径增至31.64 nm,从形貌上验证了AA介导的种子诱导生长机制。

然而,当AA质量浓度升高至500~1 000  $\mu g/mL$ 时,体系出现了显著的异常响应:溶液颜色变为灰

色, 吸收光谱在 416 nm 特征峰处出现较宽的杂峰, AG 值急剧升高,  $\Sigma$ RGB 值则显著下降。这表明高浓度 AA 会引起银纳米颗粒团聚, 产生非特异性光散射, 严重干扰双模式检测的信号响应规律。纳米颗粒团聚是丁达尔效应灰度法检测的主要干扰因素。

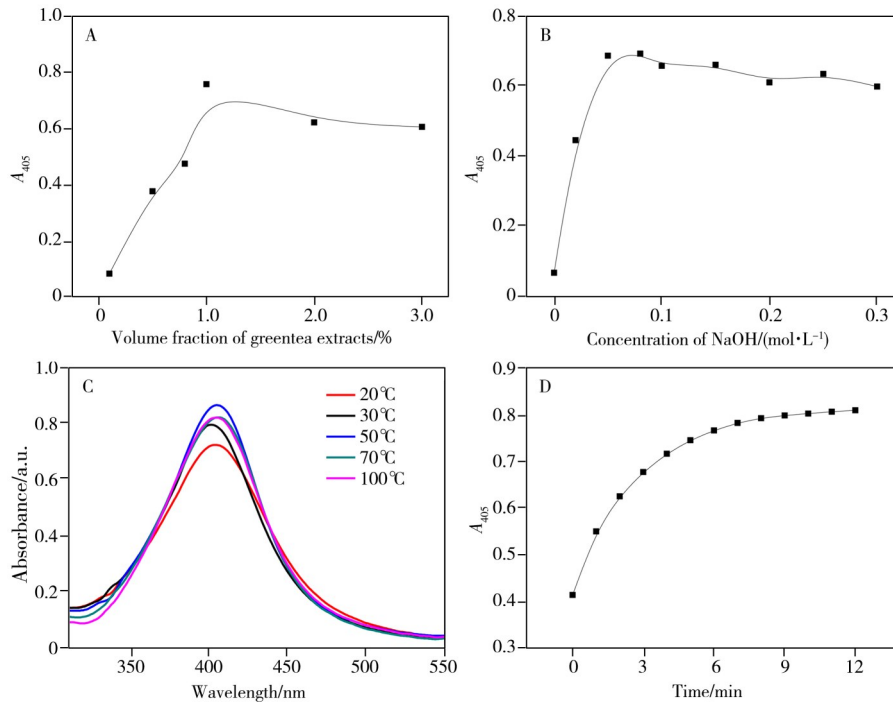


图 4 绿茶提取物体积分数(A)、NaOH 溶液浓度(B)、合成温度(C)和合成时间(D)对 AgNPs 制备的影响  
Fig. 4 Effects of green tea extracts volume fraction(A), NaOH concentration(B), temperature(C), time(D) on synthesis of AgNPs

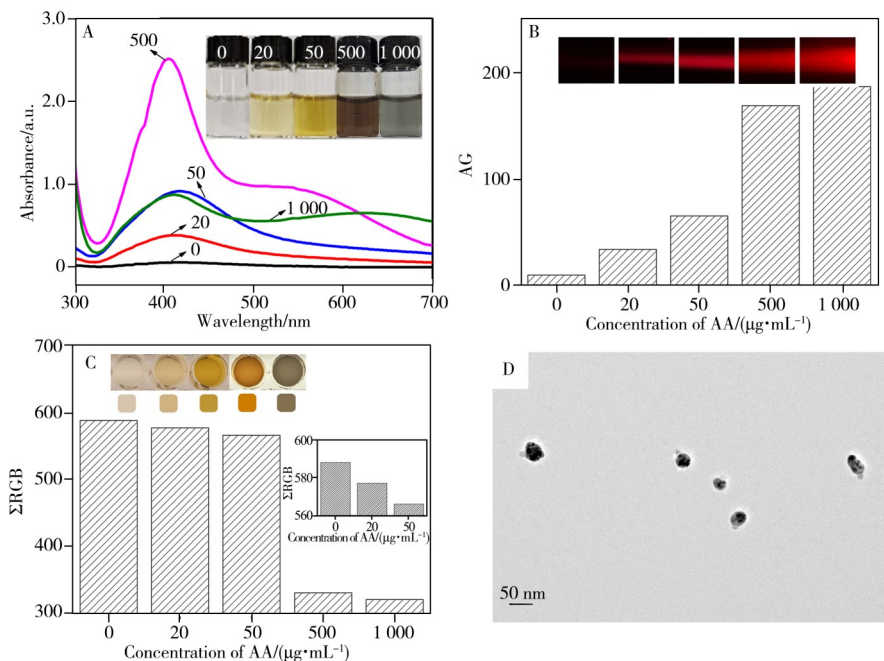


图 5 双模式检测 AA 可行性: 紫外-可见分光光度法(A), 丁达尔效应灰度分析(B), 智能手机 RGB 比色分析(插图为 AA 0~50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  放大图)(C), TEM 图 of AgNPs 后加入 50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  AA(D)

Fig. 5 Feasibility of the dual-mode detection: UV-Vis spectrophotometry(A), Tyndall effect grayscale analysis(B), smartphone RGB colorimetric analysis(inset: magnified image, AA 0~50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )(C), TEM image of AgNPs after addition of 50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  AA(D)

## 2.4 双模式检测 AA 的条件优化

对  $\text{AgNO}_3$  终浓度(0~2.4 mmol/L)、pH(7.0~9.0)、孵育时间(0~40 min)等影响 AA 检测的因素进行

考察,实验结果如图6所示。 $\text{AgNO}_3$ 作为银源,其浓度直接影响沉积在晶种表面的Ag量,从而影响散射-比色双信号的强度。由图6A~C可知,当 $\text{AgNO}_3$ 终浓度由0升高至0.8 mmol/L时, $A_{416}$ 和AG值逐渐上升并达到峰值, $\Sigma\text{RGB}$ 值相应降至最低;继续增大 $\text{AgNO}_3$ 用量时, $A_{416}$ 和AG值均下降, $\Sigma\text{RGB}$ 值略有回升,这是由于还原剂AA不足,无法完全还原过量的 $\text{Ag}^+$ ,导致银壳层生长不完全、成核不均匀,进而引起信号响应减弱。因此,后续实验选择 $\text{AgNO}_3$ 终浓度为0.8 mmol/L。

pH值对AA检测的影响如图6D~F所示。在酸性及中性条件下,AA还原能力较弱,散射-比色双信号的灵敏度不足。本实验选用甘氨酸-NaOH缓冲液,不仅能提供种子诱导生长所需的碱性环境,甘氨酸分子还能与 $\text{Ag}^+$ 配位,有效抑制 $\text{AgOH}$ 或 $\text{Ag}_2\text{O}$ 沉淀生成。当pH值为8.8时, $A_{416}$ 和AG值均达到最大, $\Sigma\text{RGB}$ 值降至最低。进一步升高pH值会导致 $\text{OH}^-$ 浓度过高,即使存在甘氨酸配位也难以完全抑制沉淀产生。因此,最终选择pH 8.8的甘氨酸-NaOH缓冲液。图6G~I展示了孵育时间对AA检测的影响,随着孵育时间增加, $A_{416}$ 和AG值迅速上升后趋于稳定, $\Sigma\text{RGB}$ 值迅速下降后基本保持不变。因此,选择孵育时间为10 min。

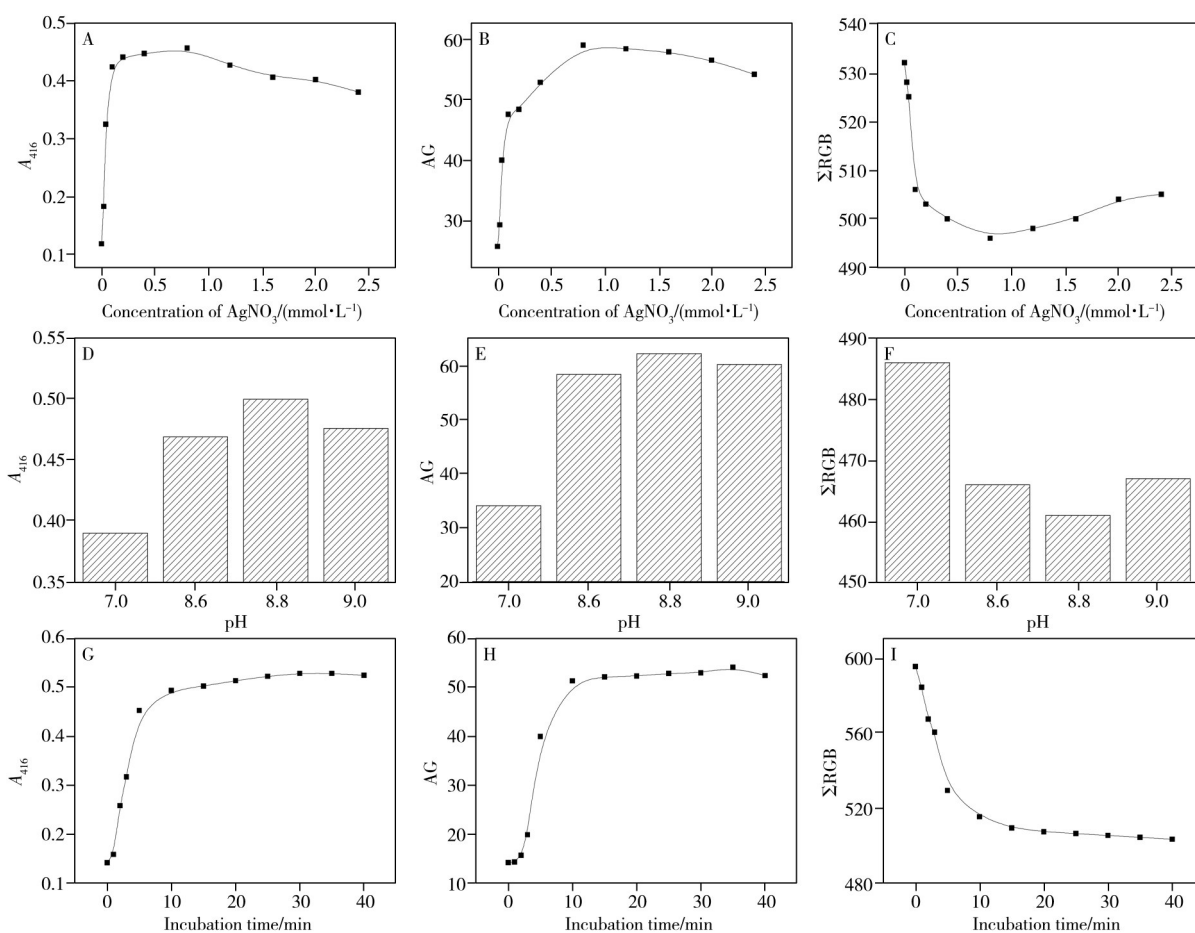


图6 AA双模式检测条件优化:  $\text{AgNO}_3$ 浓度(A~C)、pH值(D~F)和孵育时间(G~I)

Fig. 6 Optimization of conditions for dual-mode detection of AA:  $\text{AgNO}_3$  concentration(A~C), pH(D~F), incubation time(G~I) methods: UV-Vis spectrophotometry(A, D, G), Tyndall effect grayscale analysis(B, E, H), smartphone RGB colorimetric analysis(C, F, I)(检测方法:紫外-可见分光光度法(A、D、G)、丁达尔效应灰度分析(B、E、H)和智能手机RGB比色分析(C、F、I))

## 2.5 双模式检测AA的选择性

选取食品与药品中常见的12种干扰物,评估散射-比色双模式传感器对AA的选择性。干扰物包括金属离子( $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ )、非还原性有机物(葡萄糖、蔗糖、谷氨酸、甘氨酸、赖氨酸、天冬氨酸),以及还原性有机物(柠檬酸、L-半胱氨酸、谷胱甘肽),分别以500  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 各干扰物替代20  $\mu\text{g}/\text{mL}$  AA进行检测,结果如图7所示。实验结果表明,只有在加入AA时,才能观察到显著的散射-比色双信号协同响应。非还原性有机物与金属离子对AA检测未产生明显影响。AA分子中的烯二醇结构使其具有较强的还原能力,而柠檬酸作为典型弱还原性有机物,不具备该结构,还原能力远低于AA,无法驱

动 AgNPs 种子的诱导生长。对于谷胱甘肽和 L-半胱氨酸等强还原性干扰物, 引入巯基特异性掩蔽剂 N-乙基马来酰亚胺, 通过共价结合封闭巯基位点即可消除干扰<sup>[25]</sup>。即使干扰物浓度达到 AA 浓度的 25 倍, 本方法对 AA 的检测仍展示出良好的选择性。

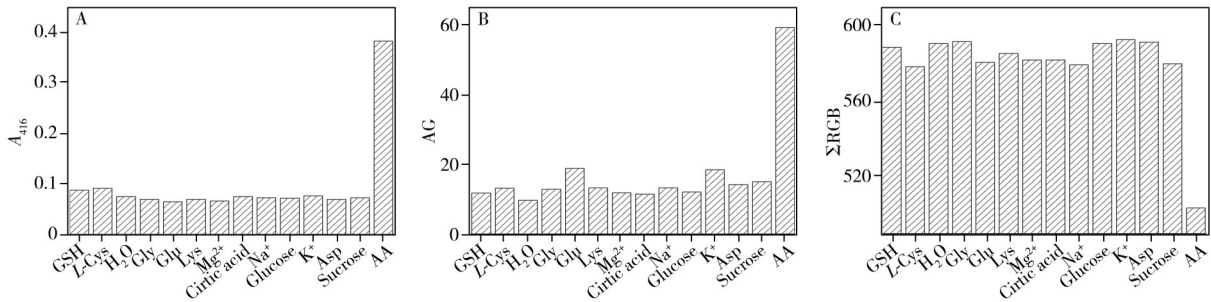


图7 双模式检测AA的选择性: 紫外-可见分光光度法(A)、丁达尔效应灰度分析(B)和智能手机RGB比色分析(C)  
Fig. 7 Specificity of the dual-mode detection of AA: UV-Vis spectrophotometry (A), Tyndall effect grayscale analysis (B), smartphone-based RGB colorimetric analysis (C)

## 2.6 方法分析性能评价

在最优实验条件下, 评价 AA 双模式传感器的分析性能, 结果如图 8 所示。 $A_{416}$ 、AG 和  $\Delta \Sigma$  RGB 分别与 AA 在 1~85、0.1~85 和 0.5~85  $\mu\text{g/mL}$  范围内呈良好的线性关系, 对应的线性方程分别是  $A_{416}=0.01932c-0.0148$  ( $r^2=0.9941$ )、 $AG=1.1616c+8.2080$  ( $r^2=0.9933$ ) 和  $\Delta \Sigma \text{ RGB}=5.0112c+9.1817$  ( $r^2=0.9996$ ); 检出限 (LOD,  $S/N=3$ ) 分别为 0.66、0.018 和 0.34  $\mu\text{g/mL}$ 。与紫外-可见分光光度法相比, 智能手机 RGB 比色法的 LOD 降低约 2 倍, 丁达尔效应灰度分析法的 LOD 降低约 36 倍, 展现出更优异的灵敏度。

如表 1 所示, 本研究提出的散射-比色双模式比色传感器与已报道的检测方法相比, 具有相当甚至更低的检出限; 同时兼具以下优势: 基于种子诱导生长机制构建比色传感器, 无需额外添加底物, 绿色环保; 丁达尔效应灰度法具有更高的灵敏度, 在低浓度 AA 检测中更具优势, 但散射信号易受纳米颗粒团聚干扰, 而智能手机 RGB 比色法基于比色信号响应, 正好弥补这一不足, 实现散射-比色双信号相互验证, 有效提升结果可靠性; 方法无需大型精密仪器, 仅需一部智能手机即可完成散射-比色双信号的同步采集与分析, 操作简单、成本低廉, 在即时检测领域具有良好的应用前景。

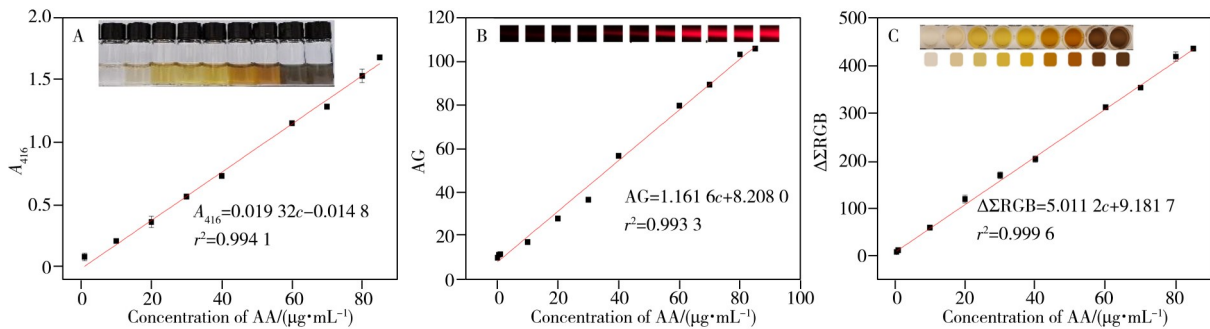


图8  $A_{416}$  (A)、AG (B) 和  $\Delta \Sigma$  RGB (C) 与 AA 浓度的线性关系  
Fig. 8 Linear relationships between  $A_{416}$  (A), AG (B),  $\Delta \Sigma$  RGB (C) and AA concentration

表 1 与其他 AA 检测方法的性能比较

Table 1 Comparison of assay methods for AA detection

Probe	Method	Linear range/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	LOD/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	Reference
CuAg microcomposites	智能手机比色法	0.53~5.28	0.069	[9]
Au@PdNi nanozyme	智能手机比色法	0.05~12.3	0.041	[15]
	电化学法	0.02~8.8	0.023	
AuNPs	吸光光度法	0.4~80	0.17	[23]
CoOOH nanoflakes <sup>①</sup>	吸光光度法	0.09~8.8	0.025	[25]
FeCu-NC <sup>②</sup>	智能手机比色法	0.9~15.8	0.27	[26]
AgNPs/SWCNT <sup>③</sup>	智能手机比色法	0.07~0.88	0.023	[27]
Zr-CAU-28 <sup>④</sup>	荧光法	0.08~11	0.025	[28]

(续表1)

Probe	Method	Linear range/( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	LOD/( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	Reference
AgNPs	吸光光度法	1.0~85	0.66	本工作
	丁达尔效应灰度法	0.1~85	0.018	
	智能手机比色法	0.5~85	0.34	

① cobalt oxyhydroxide nanoflakes; ② an oxygen(O)-coordinated bimetallic FeCu in nitrogen-doped carbon nanorod; ③ silver nanoparticles/single-walled carbon nanotube nanocomposites; ④ Zr-based metal-organic framework(①羟基氧化钴纳米片; ②具有双酶活性的氮掺杂碳纳米棒中的氧配位双金属铁铜材料; ③银纳米粒子/单壁碳纳米管复合材料纳米棒; ④具有磷酸酶模拟活性的钴基金属有机框架)

## 2.7 实际样品分析

采用本方法检测VC片剂与市售饮料中AA的含量,每个样品平行测定3次( $n=3$ ),结果如表2所示。加标回收率为89.0%~110%,RSD<5.0%,表明本方法具有良好的准确性与精密度。统计学分析结果表明,紫外-可见分光光度、丁达尔效应灰度、智能手机RGB比色三种方法检测结果无显著性差异( $p>0.05$ )。上述结果充分证实,本研究建立的双模式传感器在实际样品分析中具有良好的应用潜力。

表2 VC片剂和脉动饮料中AA的添加回收实验检测结果

Table 2 Standard addition and recovery results of AA in VC tablets and commercial beverages

方法	VC tablet					Commercial beverage				
	Labelled/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	Added/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	Found/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	Recovery/%	RSD/% ( $n=3$ )	Labelled/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	Added ( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	Found ( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	Recovery /%	RSD/% ( $n=3$ )
紫外-可见分光光度法	5.0	0	5.5 ± 0.08		1.4	5.0	0	6.2 ± 0.03		0.50
		1	6.6 ± 0.17	110	2.5		1	7.3 ± 0.08	110	1.1
		20	24.4 ± 0.10	94.5	0.40		20	25.7 ± 0.30	97.5	0.50
		50	50.9 ± 0.66	90.8	1.3		50	50.7 ± 0.56	89.0	1.1
丁达尔效应灰度法	5.0	0	5.2 ± 0.20		3.7	5.0	0	5.0 ± 0.14		2.7
		1	6.2 ± 0.14	100	2.1		1	5.9 ± 0.25	90.0	4.3
		20	26.8 ± 1.10	108	4.1		20	24.7 ± 0.42	98.5	1.7
智能手机RGB比色法	5.0	0	4.8 ± 0.06		1.0	5.0	0	5.1 ± 0.11		2.2
		1	5.9 ± 0.22	110	3.6		1	6.2 ± 0.23	110	4.2
		20	24.2 ± 0.41	97.0	1.7		20	26.0 ± 0.94	105	3.6
		50	53.1 ± 0.85	96.6	1.6	50	53.6 ± 2.25	97.0	4.2	

Labelled concentration refers to the theoretical background concentration of AA ( $5\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ). Found: mean ± standard deviation. Recovery = (Found after spiking - Found unspiked) / spiked amount × 100% (表中“标示量”指样品稀释后配制的AA理论本底浓度( $5\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ); 检测值: 平均值 ± 标准偏差; 回收率 = (加标后检测值 - 未加标样品检测值) / 加标量 × 100%)

## 3 结论

本研究基于种子诱导生长机制,建立了散射-比色双模式检测新方法,实现了AA的快速、灵敏分析。该方法可用于市售饮料和VC片剂中AA的检测,加标回收率为89.0%~110%。散射信号与比色信号均可通过智能手机完成采集与处理,真正实现了设备集成与操作简化,显著区别于依赖多设备的双模式检测策略,更适用于POCT场景。该双模式检测方法不仅通过双信号自验证机制提升了结果的可靠性,还充分发挥了两种方法在灵敏度与适用浓度范围上的互补优势:丁达尔效应对纳米颗粒的细小变化极为敏感,尤其适用于低浓度AA诱导的微弱信号响应;而智能手机RGB比色法在中高浓度AA范围内展现出良好的操作简便性。这种互补特性显著提升了方法的整体性能。然而,该双模式检测方法对复杂基质样品的抗干扰能力仍需进一步提升,目前更适用于成分相对简单的饮料与片剂样品。本研究建立的双模式检测方法集便携性、高灵敏度和高可靠性于一体,为食品与药品中AA的现场快速检测提供了一种新策略。

### 参考文献:

- [1] DiTroia S P, Percharde M, Guerquin M J, Wall E, Collignon E, Ebata K T, Mesh K, Mahesula S, Agathocleous M, Laird D J, Livera G, Ramalho-Santos M. *Nature*, **2019**, 573(7773): 271-275.
- [2] Zheng X Z, Gong M, Zhang Q D, Tan H Q, Li L P, Tang Y W, Li Z G, Peng M C, Deng W. *Plants*, **2022**, 11(12): 1602.
- [3] Liu Z A, Zuo Y N, Xia Y H, Sun J, Zhu S Y. *Anal. Methods*, **2022**, 14(37): 3632-3637.

- [4] Hu J Q, Wang M Y, Wang M, Wang D D, Xiao Y Q, Lan Y, Li L L, Yang M L, Wang M M, Peng L J, Ke F M, Guo X R, Gao D. *J. Hazard. Mater.*, **2025**, 499: 140328.
- [5] Yu Q, Wu J, Li L L, Ju H X. *J. Instrum. Anal.* (于倩, 吴洁, 李乐乐, 鞠焜先. 分析测试学报), **2022**, 41(9): 1286–1300.
- [6] Wu S W, Lu H Z, Li Y X, Zhang Z Y, Xu S F. *Prog. Chem.* (吴诗文, 陆宏志, 李雅欣, 张志阳, 徐守芳. 化学进展), **2025**, 37(3): 351–382.
- [7] van Gorkom G, Gijsbers B, Ververs E J, El Molla A, Sarodnik C, Riess C, Wodzig W, Bos G, Van Elssen C. *Anti-oxidants*, **2022**, 11(1): 134.
- [8] Gao Y, Liu Y P, Chu T T, Zheng Y, Huang W S. *Fine Chem.* (高仪, 刘耀鹏, 储婷婷, 郑寅, 黄文胜. 精细化工), **2024**, 41(2): 364–372.
- [9] Zhou J H, Chen H Y, Han X Y, Xu Y, Meng Y X, Tian M M, Dong T W, Chai F. *Sep. Purif. Technol.*, **2025**, 355: 129819.
- [10] Chen W H, Yao Y, Chen T Y, Shen W, Tang S, Lee H K. *Biosens. Bioelectron.*, **2021**, 172: 112788.
- [11] Ali D S, Hassan R O, Othman H O, Taha H T, Mousavi K A, Smaoui S. *Microchem. J.*, **2024**, 205: 111228.
- [12] Liang M Q, Wang Z H, Liu Y, Dong C, Gong X J. *J. Instrum. Anal.* (梁美琪, 王子涵, 刘洋, 董川, 弓晓娟. 分析测试学报), **2024**, 43(1): 182–190.
- [13] Qi M Y, Wang B H, Jiang H, Li Y F, Li P, Zhang X, Han L. *J. Food Compos. Anal.*, **2024**, 125: 105740.
- [14] Er X Y, Gu Q Y, Niu Z Q, Sun J, Ding Z J, Liang S, Jin H B. *Inorg. Chem. Commun.*, **2025**, 179: 114880.
- [15] Ge F G, Sun Y J, Wang K, Ma G J, Li F X, Bai Q, Liu Y, Sui N. *Microchem. J.*, **2024**, 201: 110745.
- [16] Wang Y J, Cui X Y, Lu R H, Gao H X, Li H F, Zhou W F. *Food Chem.*, **2023**, 399: 134008.
- [17] Lee B, Park B, Kim D, Jung C, Park J H, Prak J H, Lee Y E, Shin M G, Kim M G, Yu N E, Kim J H, Kim K. *Nat. Commun.*, **2025**, 16(1): 3377.
- [18] Zhang L, Xu Y Z, Dai Q, Jiang X Q, Zhu M L, Liu B Y, Zou X Y, Yang M, Han X, Zhang Y F, Yin W, Dai Z. *Nano Lett.*, **2025**, 25(29): 11218–11225.
- [19] Xiao W C, Deng Z H, Huang J K, Huang Z H, Zhuang M M, Yuan Y L, Nie J F, Zhang Y. *Anal. Chem.*, **2019**, 91(23): 15114–15122.
- [20] Zhang Y, Jia J X, Zheng H, Ding W Q, Yang R N. *Food Sci.* (张源, 贾静娴, 郑贺, 丁文琪, 杨蕊宁. 食品科学), **2021**, 42(4): 107–114.
- [21] Zhou J, Li R S, Zhang H Z, Li C, Huang C Z, Wang J. *Sci. Sin. Chim.* (周静, 李荣生, 张洪志, 李翀, 黄承志, 王健. 中国科学: 化学), **2017**, 47(3): 369–375.
- [22] Othman S I, Kamel F H. *ChemistrySelect*, **2025**, 10(2): e202404505.
- [23] Zhang Y, Zhai J L, Li F L, Guo P, Yan X. *Chin. J. Anal. Chem.* (张源, 翟江丽, 李繁麟, 郭平, 闫昕. 分析化学), **2020**, 48(8): 1041–1049.
- [24] Xiao C H, Zhou B R, Chen Z B. *J. Instrum. Anal.* (肖传豪, 周博然, 陈郑博. 分析测试学报), **2025**, 44(3): 534–539.
- [25] Ji D Y, Du Y H, Meng H M, Zhang L, Huang Z M, Hu Y L, Li J J, Yu F, Li Z H. *Sens. Actuators B*, **2018**, 256: 512–519.
- [26] Chen S, Cai T M, Liu Y Y, Peng H L. *Microchem. J.*, **2025**, 27: 114852.
- [27] Li F F, Yu Y J, Xiao F B, Liang H, Liu C, Fan P F, Yang S Y. *Luminescence*, **2020**, 35(7): 1084–1091.
- [28] Wu Z, Wang J L, Cheng X, Tang Y, Xia L, Niu X J, Wu Y G. *Food Chem.*, **2025**, 471: 142837.

(责任编辑: 盛文彦)