

BSA-AuNCs 荧光传感体系的构建及其对水中 Cr(VI) 的可视化检测应用

李皓瑜*, 任艺萌, 曹思琦, 宋锦荣, 高 闯, 田 锐

(延安大学 化学与化工学院, 延安市食品分析与评价工程技术研究中心, 陕西 延安 716000)

摘要: Cr(VI) 因其高毒性与强致癌性, 是水污染控制中重要的监测对象, 发展低成本、快速、简便的 Cr(VI) 检测方法具有现实意义。该研究以牛血清白蛋白(BSA)为模板、L-抗坏血酸为还原剂合成了红色荧光的牛血清白蛋白-金纳米簇(BSA-AuNCs), 并以其作为探针建立了水中 Cr(VI) 的荧光分析新方法。该方法的线性范围为 $9.00 \times 10^{-7} \sim 1.00 \times 10^{-5}$ mol/L, 检出限($S/N=3$)为 4.90 nmol/L, 且选择性良好。机理研究表明, Cr(VI) 通过内滤效应和静态猝灭共同导致了 BSA-AuNCs 的荧光猝灭。实际水样(自来水、延河水、实验室含铬废水)加标回收率为 95.8%~101%, 表明该方法准确可靠。此外, 所制备的 BSA-AuNCs 便携试纸可实现水中 Cr(VI) 的快速、可视化检测。该研究为水中 Cr(VI) 的现场快速筛查与污染防控提供了一种可行的新途径。

关键词: BSA-AuNCs; 荧光猝灭; Cr(VI); 可视化检测

中图分类号: O657.3; O614.611 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)09-1892-08

Construction of BSA-AuNCs Fluorescence Sensing System and Its Application in Visual Detection of Cr(VI) in Water

LI Hao-yu*, REN Yi-meng, CAO Si-qi, SONG Jin-rong, GAO Chuang, TIAN Rui

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Yan'an University, Yan'an Engineering Technology Research Center for Food Analysis and Evaluation, Yan'an 716000, China)

Abstract: Cr(VI) is a significant target in the control of water pollution because of its high toxicity and severe carcinogenicity, which makes the development of inexpensive, quick, and simple detection techniques extremely pertinent. In this work, red-fluorescent BSA-gold nanoclusters (BSA-AuNCs) were synthesized using bovine serum albumin (BSA) as a template and L-ascorbic acid as a reducing agent. A new analytical technique for identifying Cr(VI) in water was developed using these BSA-AuNCs as a fluorescent probe. The resulting assay showed high selectivity, a linear range of 9.00×10^{-7} to 1.00×10^{-5} mol/L, and a limit of detection ($S/N=3$) of 4.90 nmol/L. Mechanistic investigations revealed that static quenching and inner filter effect work together to quench the fluorescence of BSA-AuNCs by Cr(VI). Method validation using real water samples (tap water, the water of Yanhe River, and chromium-containing laboratory wastewater) yielded spike recoveries of 95.8%~101%, demonstrating high accuracy and reliability. Furthermore, a portable test strip based on BSA-AuNCs was fabricated, which enabled the rapid and visual detection of Cr(VI). Collectively, this study provides a practical and effective strategy for on-site screening and monitoring of Cr(VI) pollution in water environments.

Key words: BSA-AuNCs; fluorescence quenching; Cr(VI); visual detection

重金属污染作为全球性环境问题, 严重威胁生态安全和公共健康, 铬(Cr)作为典型重金属元素, 在电镀、化工、医药等领域应用广泛^[1], 可通过排放进入水环境, 造成持续危害^[2-3]。自然界中铬主要以三价(Cr(III))和六价(Cr(VI))形态存在, 其生物效应差异显著: Cr(III)为人体必需微量元素, 但过量仍可能引起DNA损伤; Cr(VI)则具有强毒性及致癌性, 可经多种途径进入人体, 导致组织损伤、肝肾功能障碍, 甚至诱发恶性肿瘤^[4-5]。鉴于Cr(VI)的高危害性, 其精准、快速检测尤为重要。传统方法

收稿日期: 2026-02-03; 修回日期: 2026-04-15

基金项目: 陕西省教育厅专项科研计划(24JK0729); 延安市重点产业链项目(2024-CYL-068); 延安大学博士科研启动项目(YDBK2024-31); 延安大学大学生创新创业训练计划(D2024244)

* 通讯作者: 李皓瑜, 博士, 讲师, 研究方向: 环境分析、食品分析, E-mail: haoyuli@yau.edu.cn

网络首发日期: 2026-05-08

如分光光度法^[6]操作简单,但灵敏度相对较低;电感耦合等离子体发射光谱^[7]、电感耦合等离子体质谱、原子吸收光谱法及高效液相色谱法虽准确性和灵敏度较高,但仪器设备昂贵、操作复杂、样品前处理繁琐,难以满足现场快速筛查需求;电化学法灵敏度高、设备便携,但易受基质干扰^[8-9]。因此,迫切需要发展一种快速、经济、高灵敏度的检测方法以实现水中 Cr(VI) 的现场即时监测。

荧光分析技术因具备高灵敏度、高选择性和可视化响应等优势,在环境污染物的快速检测领域备受关注^[10]。贵金属纳米团簇作为一种新型荧光纳米材料,具有良好的光稳定性、长荧光寿命和较大斯托克斯位移,近年来受到广泛关注^[11]。其中,金纳米簇(AuNCs)因发光强度高、稳定性好及生物相容性优异^[12-13]的优势,已在生物传感、环境监测、细胞成像等多个领域得到广泛应用^[14]。然而,AuNCs 的荧光性能易受合成条件和外界环境影响,限制了其实际应用场景的拓展。为提升 AuNCs 的稳定性和实用性,硫醇小分子、聚合物、DNA、蛋白质等多种模板剂已被用于其合成过程^[15-17],其中以牛血清白蛋白(BSA)为代表的蛋白质模板因合成条件温和、环境友好、来源广泛且修饰效果稳定,成为当前制备 AuNCs 最常用的体系。

本文以 BSA 为模板剂、抗坏血酸为还原剂,通过化学还原法制备了荧光性能优异的 BSA-AuNCs。基于 Cr(VI) 对该纳米簇的选择性荧光猝灭作用,构建了一种灵敏、高选择性的 Cr(VI) 荧光传感体系,并进一步将 BSA-AuNCs 负载于固相载体,成功研制出便携式荧光检测试纸,可实现对水中 Cr(VI) 的可视化快速检测。所建方法克服了传统荧光检测方法依赖大型仪器、不便现场应用的局限,为水中 Cr(VI) 的现场应急监测提供了一种兼具实用性与便捷性的技术方案。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

FLSP920 型瞬态稳态荧光光谱仪(英国爱丁堡仪器公司),F-2700 型荧光分光光度计(日本日立株式会社),2550 型紫外-可见吸收光谱仪(美国安捷伦科技有限公司),JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM,日本电子株式会社),PHS-3C 型 pH 计(上海仪电科学仪器公司)等。

三水合氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99.0%, 国药化学试剂有限公司);冻干牛血清白蛋白(97%, 北京奥博星生物技术有限公司);L-抗坏血酸(L-AA, 津东天正精细化学试剂厂);磷酸氢二钠、柠檬酸钠、硼酸、醋酸、氢氧化钠、乙二胺四乙酸二钠等试剂均为分析纯,购自泰坦科技股份有限公司(中国上海)。

1.2 实验方法

1.2.1 BSA-AuNCs 的制备与表征 参照文献^[18]稍作修改合成 BSA-AuNCs。将 5.00 mL BSA 溶液(20.0 mg/mL)和 5.00 mL $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶液(10.0 mmol/L)在 37 °C 搅拌 30 min,充分混匀后加入 80.0 μL L-AA 溶液(0.35 mg/mL),继续搅拌 5 min 后调节溶液 pH 值至 12.0。在 37 °C 下持续搅拌反应 12 h,将所得 BSA-AuNCs 置于 4 °C 冰箱中保存备用。

1.2.2 BSA-AuNCs 检测 Cr(VI) 荧光传感体系的构建 将 BSA-AuNCs 用超纯水稀释 10 倍,取 1.00 mL 稀释液与 1.50 mL 柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液混合,再分别加入等量超纯水或 Cr(VI) 溶液,测定荧光值 F_1 (空白)和 F_2 (样品),根据荧光强度差 $\Delta F(\Delta F = F_1 - F_2)$ 与 Cr(VI) 浓度的线性关系,测定 Cr(VI) 浓度,所有测定平行 3 次。

1.2.3 传感体系条件优化及性能测试 分别考察了 pH 值(5.0~11.0)、不同缓冲体系(BR、磷酸氢二钠-磷酸二氢钾、柠檬酸-柠檬酸钠、磷酸氢二钠-磷酸二氢钠)、反应温度(20~60 °C)和反应时间(5~40 min)对 BSA-AuNCs 荧光强度的影响,以评估其在实际应用中的适用性。配制浓度为 1.00×10^{-8} ~ 1.00×10^{-5} mol/L 的系列 Cr(VI) 标准溶液,研究其与 BSA-AuNCs 的相互作用,绘制荧光强度差~浓度($\Delta F \sim c$)标准曲线,测试体系的响应性能。并以 1.00×10^{-7} mol/L Cr(VI) 为参照,考察体系对常见金属离子(1.00×10^{-5} mol/L Na^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+})的选择性。

1.2.4 BSA-AuNCs 试纸的制备与评价 将定性滤纸剪为 2 cm×4 cm 的滤纸片浸泡在 BSA-AuNCs 溶液中 1~2 min,取出置于暗处风干,即可得 BSA-AuNCs 试纸。所制备试纸分别浸入系列 Cr(VI) 标准溶液(1.00×10^{-10} ~ 1.00×10^{-5} mol/L)和 1.0×10^{-5} mol/L 不同金属离子溶液中,取出风干后在 365 nm 紫外光下

观察试纸荧光颜色变化并拍照记录。

1.2.5 方法验证及可视化检测 选取实际样品(自来水、陕西省延安市宝塔区枣园段延河水及实验室含铬废水),经 $0.45\ \mu\text{m}$ 水系微孔滤膜过滤后取上清液待用。分别向上述实际水样中加入低、中、高3个浓度水平的 Cr(VI) 标准溶液(2.00×10^{-7} 、 2.00×10^{-6} 和 $2.00\times 10^{-5}\ \text{mol/L}$),计算其加标回收率及相对标准偏差(RSD)。

将制备好的BSA-AuNCs试纸浸入所采集水样1 min,取出风干后在便携紫外灯下观察荧光变化情况,对照 Cr(VI) 浓度~荧光颜色图,记录目视结果。采用智能手机辅助提取各BSA-AuNCs试纸的RGB通道值,并计算平均R/B值,记录手机检测结果。

2 结果与讨论

2.1 BSA-AuNCs的表征及传感体系构建

TEM图(图1A)显示BSA-AuNCs分散均匀,粒径均一且无明显团聚,平均粒径约1.5 nm,表明BSA模板可有效调控AuNCs的成核与生长,获得尺寸均一的纳米簇结构。BSA-AuNCs的紫外-可见吸收光谱(图1B,曲线1)在280 nm处呈现BSA芳香族氨基酸的特征吸收,其他波长位置未见明显吸收峰,表明没有大粒径的金纳米粒子生成^[19]。曲线2和3分别为BSA-AuNCs的荧光激发光谱和发射光谱,最大激发波长($\lambda_{\text{ex-max}}$)位于360 nm,最大发射波长($\lambda_{\text{em-max}}$)为620 nm,插图中BSA-AuNCs溶液在自然光下呈淡黄色,在365 nm紫外灯照射下发出明亮的粉红色荧光,表明制备的BSA-AuNCs具有良好的发光性能。向BSA-AuNCs溶液中加入 Cr(VI) 后,其620 nm处的荧光强度发生显著猝灭(图1C),红色荧光消失,且峰位无明显偏移,这一现象为 Cr(VI) 的高灵敏荧光检测提供了依据。

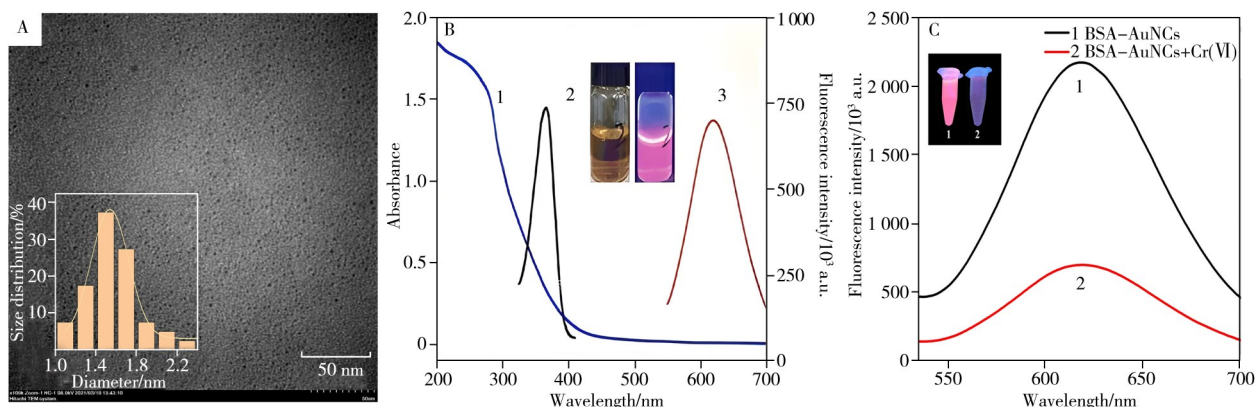


图1 BSA-AuNCs的形貌表征、光谱性质及其对 Cr(VI) 的荧光响应

Fig. 1 Morphological characterization, spectroscopic properties, and fluorescence response to Cr(VI) of BSA-AuNCs
A. TEM image; B. UV-Vis spectrum and fluorescence spectra; C. fluorescence spectra for the detection of Cr(VI) using BSA-AuNCs

2.2 荧光传感体系条件优化及性能测试

为探究BSA-AuNCs体系在不同条件下对 Cr(VI) 的响应情况,分别考察了不同pH值、缓冲溶液体系、反应温度和反应时间对荧光强度的影响,结果如图2所示。尽管在pH 5.0~11.0范围内, Cr(VI) 的加入对BSA-AuNCs体系的荧光强度差值 ΔF 整体影响较小,但pH 6.0时 ΔF 仍出现明显峰值(图2A),这可能是由于该pH值条件下BSA分子构象与 Cr(VI) 形态达到最佳匹配度^[20-21],二者的相互作用得以最大化,从而产生最强的荧光响应。随后考察了pH 6.0的不同缓冲体系的响应灵敏度,结果显示(图2B)柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液在BSA-AuNCs检测 Cr(VI) 时的 ΔF 最大,故选择其为最优缓冲体系;20~60 $^{\circ}\text{C}$ 时,体系 ΔF 随温度升高缓慢降低(图2C),这是由于高温易导致BSA变性和AuNCs团聚,因此25 $^{\circ}\text{C}$ 更利于维持荧光稳定;反应时间优化结果显示, ΔF 随反应时间延长快速下降,20 min后趋于平稳(图2D)。故确定pH 6.0、柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液、25 $^{\circ}\text{C}$ 和反应20 min为优化测定条件。

为研究BSA-AuNCs对 Cr(VI) 的响应情况,在上述优化实验条件下,测定了系列标准浓度 Cr(VI) 对BSA-AuNCs荧光的猝灭程度,结果如图3A所示,随着 Cr(VI) 浓度增大,BSA-AuNCs荧光强度逐渐减弱。BSA-AuNCs荧光强度差 ΔF 与 Cr(VI) 浓度(c , mol/L)的线性曲线如图3B所示,在 $9.00\times 10^{-7}\sim$

1.00×10⁻⁵ mol/L 范围内, Δ*F* 与 Cr(VI) 浓度呈现良好的分段线性, 线性回归方程分别为 Δ*F*=1.56×10⁷*c*+218.08 (*r*²=0.992) 和 Δ*F*=1.55×10⁸*c*+89.97 (*r*²=0.991), 计算得最低检出限 (*S*/*N*=3) 为 4.90 nmol/L。此外, 为进一步评估 BSA-AuNCs 选择性检测水中 Cr(VI) 的可行性, 考察了多种水中可能的共存金属离子的影响, 结果如图 3C 所示, 除 Cu²⁺、Ni²⁺ 外, 其他金属离子对体系的荧光强度几乎无影响 (Cu²⁺、Ni²⁺ 的影响可通过加入掩蔽剂予以消除^[22]), 表明制备的 BSA-AuNCs 对 Cr(VI) 具有较好的选择性。

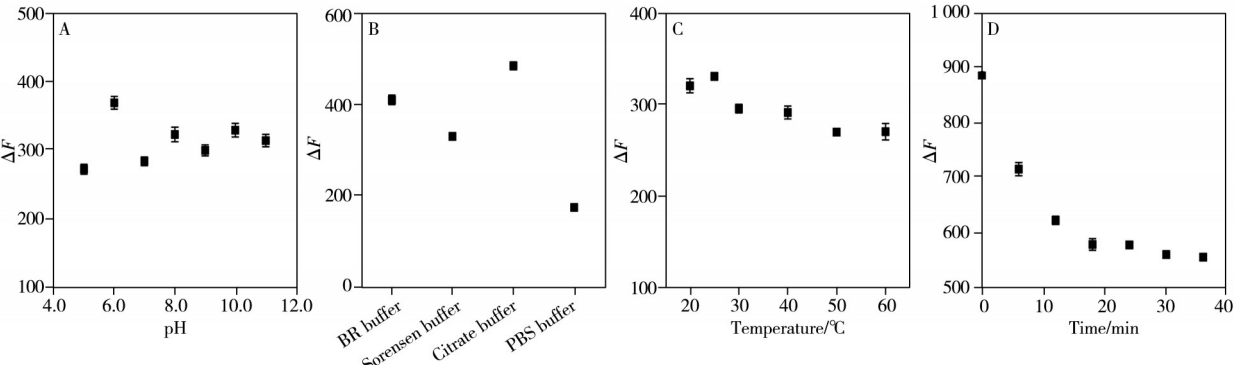


图 2 实验条件对 BSA-AuNCs 体系传感性能的影响

Fig. 2 The influence of experimental conditions on the sensing performance of the BSA-AuNCs system
A. pH value, B. buffer solution type, C. reaction temperature, D. reaction time

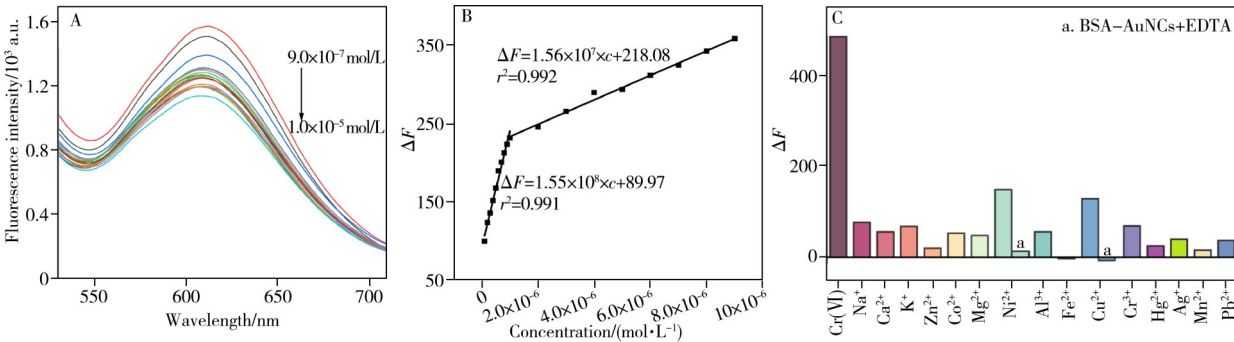


图 3 BSA-AuNCs 检测不同浓度 Cr(VI) 的荧光光谱(A)、线性关系(B)及选择性(C)

Fig. 3 Fluorescence spectra of BSA-AuNCs upon addition of different concentrations of Cr(VI) (A), corresponding linear calibration curve(B) and selectivity evaluation(C)

综上, 本研究构建的 BSA-AuNCs 荧光传感体系对 Cr(VI) 表现出优异的响应性能, 且具有良好的选择性, 能够满足水中低浓度 Cr(VI) 快速、灵敏检测的需要。相较于已报道的检测方法(表 1), 本方法展现出更优的检测灵敏度、更低的检出限及相对更宽的线性区间, 且无需昂贵检测设备, 操作流程简便、检测成本大幅降低, 显著提升了在实际水样中 Cr(VI) 检测的适用性与可靠性。

表 1 本方法与其他 Cr(VI) 检测方法的比较

Table 1 Comparison of this method with other Cr(VI) detection methods

Detection type	Linear range/(mg·L ⁻¹)	LOD/(μg·L ⁻¹)	Reference
液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术	0~0.50	0.20	[7]
二苯碳酰二肼分光光度法	0.016~1.0	4.00	[6]
金膜修饰碳复合电极伏安法	0.02~2.00	4.40	[23]
微流控芯片法	0.04~1.20	4.70	[24]
谷蓝色素碳量子点(Indi-CDs)荧光探针法	0~4.68	40.04	[25]
朱砂根碳量子点(A-CDs)荧光探针法	0~4.16	18.72	[26]
GSH-AuNCs 荧光探针法	0.005~0.50	0.50	[27]
BSA-AuNCs 荧光探针法	0.047~0.52	0.25	This work

2.3 荧光猝灭机理探究

为探究 Cr(VI) 对 BSA-AuNCs 的猝灭机理, 对 BSA-AuNCs 在 Cr(VI) 加入前后的紫外-可见光谱进行测定, 如图 4A 所示, BSA-AuNCs(曲线 1) 在 360 nm 附近无明显吸收峰, 加入 Cr(VI) 后(曲线 2) 在该区域出现了一个显著的强吸收峰, 尽管 Cr(VI)(曲线 3) 在 350~375 nm 存在特征吸收, 但单纯 Cr(VI) 溶

液在相同浓度下的吸收强度远低于曲线 2 中观察到的信号, 且位置存在轻微红移, 这些特征表明, 该吸收峰并非单纯来自游离的 Cr(VI) , 而更可能是 Cr(VI) 与 BSA-AuNCs 发生相互作用后形成的新复合物所产生的吸收。此外, Cr(VI) 的紫外-可见吸收曲线 ($\lambda_{\text{max}}=360\text{ nm}$) 与 BSA-AuNCs 的荧光激发曲线 ($\lambda_{\text{ex-max}}=365\text{ nm}$) 高度重叠, 表明 Cr(VI) 对 BSA-AuNCs 的荧光猝灭机制还包含内滤效应^[28-29]。

另一方面, 对 BSA-AuNCs 溶液和添加 $1.00\times 10^{-4}\text{ mol/L}$ Cr(VI) 后的 BSA-AuNCs 溶液进行荧光寿命测试, 结果如图 4B 所示, 二者的荧光寿命曲线没有显著差异, 表明 Cr(VI) 对 BSA-AuNCs 的荧光猝灭不符合动态猝灭机制^[30]。通过荧光衰减曲线单指数拟合计算可知(表 2), 添加 Cr(VI) 前后 BSA-AuNCs 的荧光寿命 τ 分别为 2.78 ns 和 2.71 ns , $\tau_0/\tau\approx 1$, $\tau_0/\tau\neq F_0/F$, 即 Cr(VI) 的引入未明显影响 BSA-AuNCs 的荧光寿命, 加入 Cr(VI) 后 BSA-AuNCs 的 TEM 图显示其产生了明显的聚集(图 4C), 表明 Cr(VI) 对 BSA-AuNCs 的猝灭以静态方式进行。

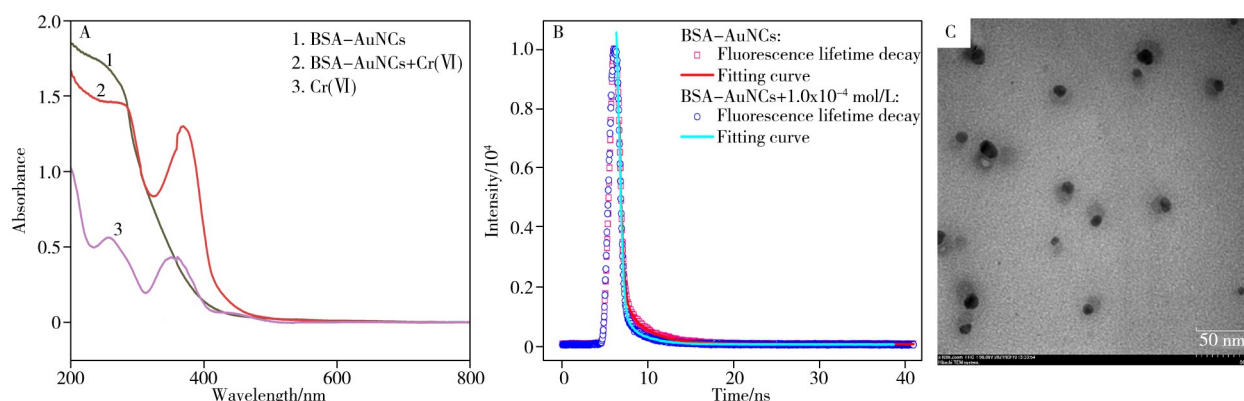


图 4 BSA-AuNCs+Cr(VI)体系的紫外-可见吸收光谱(A)、荧光寿命曲线(B)及其TEM图(C)

Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of BSA-AuNCs+Cr(VI) system (A), their fluorescence lifetime (B), and TEM image (C)

表 2 荧光寿命测试结果

Table 2 Fluorescence lifetime measurement results

Sample	τ_1	τ_2	τ_3	τ/ns	χ^2
BSA-AuNCs	$0.12\text{ ns}/(30.26\%)$	$1.37\text{ ns}/(20.95\%)$	$5.05\text{ ns}/(48.79\%)$	2.78	1.27
BSA-AuNCs+Cr(VI)	$0.01\text{ ns}/(29.25\%)$	$1.24\text{ ns}/(19.03\%)$	$4.76\text{ ns}/(51.72\%)$	2.71	1.16

τ is the fluorescence lifetime value, χ^2 is the chi-square test (τ 为荧光寿命值, χ^2 为卡方检验)

综上所述, Cr(VI) 对 BSA-AuNCs 的荧光猝灭是内滤效应和静态猝灭共同作用的结果。这可能是由于 Cr(VI) 会破坏 BSA 与 AuNCs 的结合, 使 AuNCs 从 BSA 表面脱落, 在溶液中聚集形成大粒径聚集体而失去荧光^[31]。

2.4 BSA-AuNCs 试纸可视化检测 Cr(VI) 的性能评价

将裁好的滤纸片分别浸入蒸馏水和 BSA-AuNCs 溶液中 1 min , 取出晾干制得 BSA-AuNCs 试纸。在 365 nm 紫外灯下目视观察和使用智能手机 App 提取 RGB 值(图 5), 对照滤纸呈蓝色(无荧光, R/B 值 0.26 左右), BSA-AuNCs 试纸则呈明亮的红色荧光, R/B 值介于 $1.25\sim 1.42$, 表明 BSA-AuNCs 成功负载于滤纸, 且可排除基底干扰。

为评估 BSA-AuNCs 试纸目视检测 Cr(VI) 的性能, 将新制 BSA-AuNCs 试纸分别浸入不同浓度 ($1.00\times 10^{-10}\sim 1.00\times 10^{-5}\text{ mol/L}$) Cr(VI) 标准溶液及蒸馏水(Blank)中, 风干后在紫外灯下观察, BSA-AuNCs 试纸的红色荧光随 Cr(VI) 浓度升高而逐渐减弱, 而普通试纸浸入不同浓度 Cr(VI) 溶液后呈无荧光的蓝色, 即 Cr(VI) 自身无干扰, 表明 BSA-AuNCs 试纸可实现低浓度 Cr(VI) 的目视检测。

为探究反应时间的影响, 将试纸浸入 $1.00\times 10^{-9}\text{ mol/L}$ Cr(VI) 溶液中观察 $0\sim 5\text{ min}$ 内试纸的荧光变化情况, 结果显示, BSA-AuNCs 试纸红色荧光强度随时间延长而逐渐减弱, 3 min 后基本变为蓝色且趋于稳定(R/B 值由 1.42 下降至 0.70 , 衰减超过一半), 表明在实际目视检测过程中, 需控制测试时间以保证检测的稳定性。

为评估试纸的选择性, 排除复杂水环境中常见共存金属离子的干扰, 将 BSA-AuNCs 试纸分别浸入含 $1.00\times 10^{-6}\text{ mol/L}$ Cr(VI) 或 $1.00\times 10^{-4}\text{ mol/L}$ 金属离子(Na^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+})的

溶液中, 结果显示仅 Cr(VI) 引起 BSA-AuNCs 试纸的红色荧光显著猝灭, 与其余离子接触的试纸颜色无明显变化, 结果与溶液体系一致。综上, BSA-AuNCs 固载于滤纸后仍保持对 Cr(VI) 的特异性识别, 可用于实际水样中 Cr(VI) 的目视检测。

为进一步提升检测的客观性和准确性, 采用智能手机辅助的颜色识别技术, 即利用识色 App 提取 BSA-AuNCs 试纸在紫外灯下荧光图像中的 RGB 通道值, 随机选择 10 个点计算红色(R)与蓝色(B)通道强度之比(R/B), 结果见图 5。BSA-AuNCs 试纸的 R/B 值较大(1.25~1.42), 随着浸入 Cr(VI) 浓度的增加, 试纸 R/B 值逐渐下降, 且除 Cr(VI) 外, 其他金属离子未引起 BSA-AuNCs 试纸 R/B 值的显著变化, 这与目视观察到的荧光变化基本一致。即, 基于智能手机辅助的 RGB 比值法与目视检测结果无显著性差异, 但智能手机辅助能为 Cr(VI) 的快速检测提供更为客观的依据。



图 5 BSA-AuNCs 试纸检测 Cr(VI) 的性能评价

Fig. 5 Performance evaluation of BSA-AuNCs test strips for Cr(VI) detection

2.5 实际水样检测及方法验证

为全面评估 BSA-AuNCs 荧光传感体系及便携试纸在实际水样中检测 Cr(VI) 的应用能力, 采用加标回收法测定了自来水、延河水和实验室含铬废水中 Cr(VI) 的含量, 并与标准方法(二苯碳酰二肼分光光度法)进行对照, 结果如表 3 所示, 采用 BSA-AuNCs 测得的实际水样中 Cr(VI) 含量与标准方法结果相近。对于清洁水样(自来水), 两种方法均未检出 Cr(VI), 加标回收率均处于 97%~105% 范围内, 但 BSA-AuNCs 法的相对标准偏差(RSD)略低于标准方法, 体现出了更优的精密性。而对于延河水和实验室含铬废水等复杂基质样品, 本方法的加标回收率(95.8%~99.5%)和 RSD(1.7%~2.6%)也优于标准方法, 这可能是由于复杂基质中可能存在的高盐、微量氧化性/还原性物质等对 BSA-AuNCs 与 Cr(VI) 的特异性结合影响不大, 而分光光度法则可能会出现络合不完全、显色剂被消耗等干扰^[32-33]。因此, 本研究所构建的 BSA-AuNCs 传感方法能够满足实际水样中 Cr(VI) 含量的精准检测, 具有良好的适用性和可靠性。

表 3 本方法与标准方法测定实际水样中 Cr(VI) 的加标回收率及相对标准偏差 ($n=3$)Table 3 Recoveries and relative standard deviations (RSDs) of Cr(VI) in real water samples determined by this method and the standard method ($n=3$)

Sample	Measured value/ (10^{-6} mol/L)		Spiked/ (10^{-6} mol/L)	Found/(10^{-6} mol/L)		Recovery/%		RSD/%	
	This method	Standard method		This method	Standard method	This method	Standard method	This method	Standard method
Tap water	n. d.	n. d.	0.20	0.20±0.01	0.19±0.01	101	103	2.1	5.3
	n. d.	n. d.	2.00	1.99±0.02	1.95±0.06	99.5	97.5	1.0	3.1
	n. d.	n. d.	20.0	20.0±0.30	19.9±0.60	100	99.5	1.5	3.0
The water of Yanhe River	n. d.	n. d.	0.20	0.19±0.01	0.18±0.01	96.1	92.0	2.4	4.9
	n. d.	n. d.	2.00	1.94±0.05	1.91±0.07	96.8	95.5	2.5	3.7
	n. d.	n. d.	20.0	19.7±0.35	19.4±0.78	98.5	97.2	1.8	4.0
Chromium-containing laboratory wastewater	0.205	0.211	0.20	0.397±0.01	0.395±0.03	95.8	92.4	2.6	7.7
	0.210	0.207	2.00	2.17±0.04	2.15±0.11	97.9	95.2	1.7	5.1
	0.211	0.208	20.0	20.1±0.25	20.0±0.94	99.5	97.0	1.8	4.7

*n. d.: no detection

本研究同时评估了 BSA-AuNCs 试纸在实际水样(自来水、延河水 and 实验室含铬废水)中对 Cr(VI) 的可视化检测性能, 结果如图 6 所示。在加入实际水样后, 仅实验室含铬废水引起 BSA-AuNCs 试纸的红色荧光发生明显猝灭, R/B 值从 1.38 减小至 0.62, 自来水和延河水接触的 BSA-AuNCs 试纸的 R/B 值无明显变化。向实际水样中分别加入 10^{-9} 、 10^{-7} 、 10^{-5} mol/L 3 个标准浓度的 Cr(VI) 溶液, 其 R/B 值出现不同程度的降低。对照图 5 可得, 实验室含铬废水中 Cr(VI) 浓度约为 10^{-7} mol/L。综上, BSA-AuNCs 试纸作为一种灵敏、便捷的可视化检测工具, 在实际水环境痕量 Cr(VI) 污染监测中具有良好的应用前景。

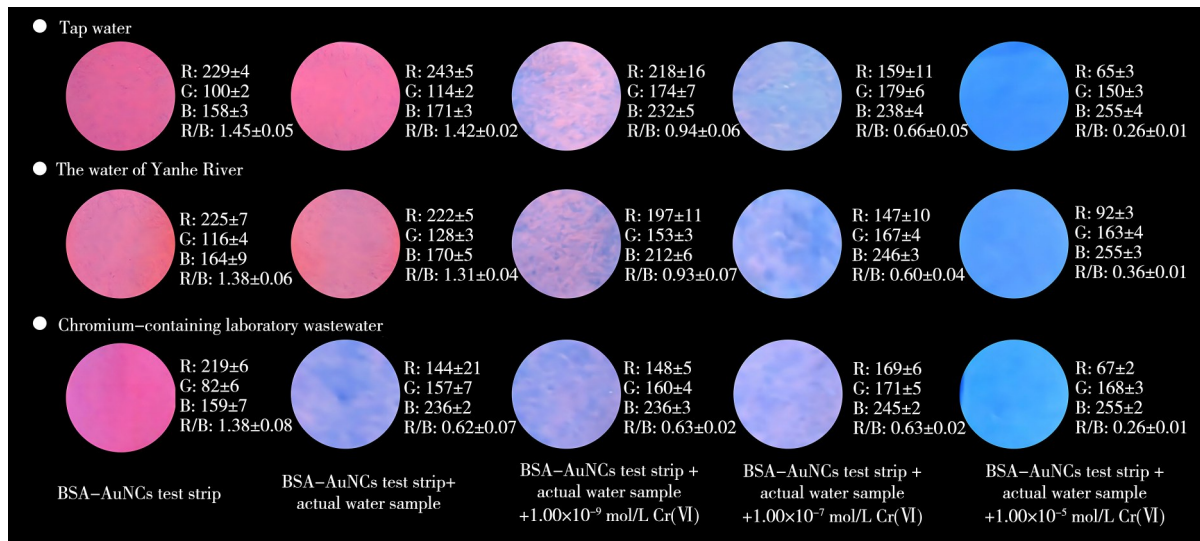


图 6 BSA-AuNCs 试纸可视化测定实际水样中的 Cr(VI)

Fig. 6 Visual determination of Cr(VI) in actual water samples using BSA-AuNCs test strips

3 结 论

本研究构建了基于 BSA-AuNCs 的高灵敏度荧光分析方法, 并用于实际水样的检测。在此基础上发展出适用于实际水样的可视化快速检测技术, 为水中 Cr(VI) 的现场快速筛查提供了操作简便、结果直观、性能可靠的分析手段, 同时也为其他重金属污染物的现场检测技术研发提供了有益借鉴。但 BSA-AuNCs 试纸的长期储存稳定性尚需评估。

参考文献:

- [1] Mallik A K, Moktadir M A, Rahman M A, Shahrzaman M, Rahman M M. *J. Hazard. Mater.*, **2022**, 423: 127041.
- [2] Shigeta K, Fujita A, Nakazato T, Tao H. *Anal. Sci.*, **2018**, 34(8): 925-932.
- [3] Huang C B, Zakharov V A, Semikolenova N V, Matsko M A, Solan G A, Sun W H. *J. Catal.*, **2019**, 369: 1-9.
- [4] Kim B M, Kim B, Nam S E, Eom H J, Lee S, Kim K, Rhee J S. *Environ. Sci. Technol.*, **2022**, 56(6): 3503-3513.
- [5] Pavesi T, Moreira J C. *J. Appl. Toxicol.*, **2020**, 40(9): 1183-1197.

- [6] GB/T 7467-1987. Water Quality-Determination of Chromium(VI)-1, 5-Diphenylcarbazide Spectrophotometric Method. National Standards of the People's Republic of China (水质-六价铬的测定-二苯碳酰二肼分光光度法. 中华人民共和国国家标准).
- [7] BS ISO 24384: 2024. Water Quality-Determination of Chromium(VI) and Chromium(III) in Water-Method Using Liquid Chromatography with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LC-ICP-MS) after Chelating Pretreatment. British Standards Institution.
- [8] Sari T K, Takahashi F, Jin J, Zein R, Munaf E. *Japan Soc. Anal. Chem.*, **2018**, 34: 155-160.
- [9] Garcia-Miranda F A, Crapnell R D, Adarakatti P S, Suma B P, Banks C E. *Sens. Actuators Rep.*, **2022**, 4: 100116.
- [10] Zhang C S, Li Z Q, Liang S, Zhang X Z, Luo F J, Lou Z Y, Zhou L, Yang M. *J. Instrum. Anal.* (张长胜, 李自强, 梁爽, 张新忠, 罗逢健, 楼正云, 周利, 杨梅. 分析测试学报), **2025**, 44(4): 749-758.
- [11] Li D, Chen Z H, Mei X F. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 250: 25-39.
- [12] Yang J, Yang F, Zhang C S, He X B, Jin R C. *ACS Mater. Lett.*, **2022**, 4(7): 1279-1296.
- [13] Zhou L, Gao G B, Ma Z J, Zhang Z J, Gu Z H, Yu L C, Li X H, Zhang N, Qian L M, Tao Z L, Sun T L. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15(2): 3409-3419.
- [14] Qiao Z J, Zhang J, Hai X, Yan Y C, Song W L, Bi S. *Biosens. Bioelectron.*, **2021**, 176: 112898.
- [15] Li Y, Zhang H Y, Tian Y, Wang W G. *J. Instrum. Anal.* (李杨, 张红燕, 田颖, 王卫国. 分析测试学报), **2025**, 44(7): 1307-1312.
- [16] Qi J E, Wang Y Q, Ren J M, Zhang C F, Li X C. *Chin. J. Anal. Lab.* (齐加恩, 王颖倩, 任嘉敏, 张朝峰, 李晓春. 分析实验室), **2025**, 44(6): 814-820.
- [17] Guo Y H, Amunye H, Cheng Y L, Xie Y F, Yu H, Yao W R, Li H W, Qian H. *Food Chem.*, **2021**, 335: 127657.
- [18] Guével X L, Hötzer B, Jung G, Schneider M. *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21(9): 2974-2981.
- [19] Dixon J M, Egusa S. *J. Phys. Chem. C*, **2019**, 123(15): 10094-10100.
- [20] Resende L F T, Babilio F C, Alliprandini Filho P, Thérézio E M, Silva R A, Oliveira O N, Marletta A, Campana P T. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2024**, 259(1): 129142.
- [21] Guan Y Y, Wang H, Ge X M, Deng L K, Deng B, Mu Y, Zou J P. *Energy Environ. Protect.* (关盈盈, 王浩, 葛小明, 邓力恺, 邓斌, 穆毅, 邹建平. 能源环境保护), **2024**, 38(1): 109-118.
- [22] Yin Y Y, Conrad C L, Heck K N, Lejarza F, Wong M S. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(19): 17491-17500.
- [23] Kachosangi R T, Compton R G. *Sens. Actuators B*, **2013**, 178: 555-562.
- [24] Shi J H, Qian C, Yuan J Q, Lü P, Zhang M, Xu L H. *Environ. Protect. Chem. Ind.* (施江焕, 钱程, 袁锦秋, 吕沛, 张明, 徐立恒. 化工环保), **2024**, 44(2): 286-290.
- [25] Pan J, Wu H Y, Zhang W, Tao F P, Gao A Q, Xie K L. *J. Donghua Univ.: Nat. Sci.* (潘静, 吴浩宇, 张炜, 陶福平, 高爱芹, 谢孔良. 东华大学学报: 自然科学版), **2025**, 51(3): 168-175.
- [26] Zhang L Z, Yang D Y, Huang X Y, Zhang L N, Wu M Y, Zheng Y M. *Chin. J. Anal. Lab.* (张丽珍, 杨冬业, 黄夕洋, 张利娜, 吴孟莹, 郑玉梅. 分析实验室), **2025**, 44(12): 1742-1749.
- [27] Zhang H Y, Liu Q, Wang T, Yun Z J, Li G L, Liu J Y, Jiang G B. *Anal. Chim. Acta*, **2013**, 770: 140-146.
- [28] Zhao S N, Deng Y, Yan T Y, Yang X L, Xu W D, Liu D H, Wang W J. *Foods*, **2022**, 11(18): 2764.
- [29] Padhan S K, Murmu N, Mahapatra S, Dalai M K, Sahu S N. *Mater. Chem. Front.*, **2019**, 3(11): 2437-2447.
- [30] Wang Z Z, Yao B, Xiao Y W, Tian X, Wang Y D. *Chemosensors*, **2023**, 11(7): 405.
- [31] Yu F F, Luo P, Chen Y, Jiang H, Wang X M. *Anal. Methods*, **2021**, 13(23): 2575-2585.
- [32] Shi J Y, Wu S Y, Xue Y, Xie Q, Danzeng Q Z, Liu C, Zhou C H. *Microchim. Acta*, **2024**, 571: 191.
- [33] Li Y K, Yang T, Chen M L, Wang J H. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **2021**, 51(4): 353-372.

(责任编辑: 盛文彦)