

# MOFs基微流控电化学芯片对多种重金属离子的实时在线检测

陈晓萍<sup>1,2</sup>, 王旭潭<sup>1</sup>, 刘宁<sup>1</sup>, 汪庆祥<sup>1,2</sup>, 倪建聪<sup>1,2</sup>, 杨伟强<sup>1,2</sup>, 林振宇<sup>3</sup>

(1. 闽南师范大学化学化工与环境学院, 漳州 363000;

2. 福建省现代分离分析科学与技术重点实验室, 污染监测与控制福建省高校重点实验室,

漳州 363000; 3. 福州大学食品安全与生物分析教育部重点实验室,

福建省食品安全分析与检测技术重点实验室, 福州 350108)

**摘要** 将具有丰富微孔的ZIF-8金属有机框架和电化学技术对金属离子的富集作用与微流控器件对溶液流动的可控性相结合, 构建了一种新型传感器, 实现了高通量、实时和快速检测环境中的多种金属离子污染物。研制的ZIF-8-Nafion/ITO基微流控电化学传感器对Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>及Hg<sup>2+</sup>离子在0.1~100 μmol/L的浓度范围内具有良好的线性关系, 检出限分别为0.055, 0.0025及0.0016 μmol/L(S/N=3)。该微流控芯片对于样品的需求量少, 可降低对能源的消耗; 同时由聚二甲基硅氧烷拓印的微流控器件还有望实现柔性电极的功能, 对便携式电化学柔性器件在生物和环境样品的集成化和自动化检测具有重要意义。

**关键词** 微流控; 重金属检测; 电化学传感器; 金属有机框架

中图分类号 O657

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20230395

## MOFs-based Microfluidic Chips for Real-time Online Determination of Multiple Heavy Metal Ions

CHEN Xiaoping<sup>1,2</sup>, WANG Xutan<sup>1</sup>, LIU Ning<sup>1</sup>, WANG Qingxiang<sup>1,2</sup>, NI Jiancong<sup>1,2</sup>,

YANG Weiqiang<sup>1,2\*</sup>, LIN Zhenyu<sup>3\*</sup>

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Environment, Minnan Normal University,

Zhangzhou 363000, China;

2. Fujian Provincial Key Laboratory of Modern Analytical Science and Separation Technology,

Fujian Province University Key Laboratory of Pollution Monitoring and Control,

Minnan Normal University, Zhangzhou 363000, China;

3. Key Laboratory for Analytical Science of Food Safety and Biology, Ministry of Education,

Fujian Provincial Key Laboratory of Analysis and Detection for Food Safety,

Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

**Abstract** This study combines the accumulation effects of rich microporous ZIF-8 metal-organic framework (MOF) and the electrochemical technology for the metal ions, and the controllable ability of microfluidic devices for the flowing of solution, to construct a new type of sensor to achieve high-throughput, real-time and rapid detection of

收稿日期: 2023-09-04. 网络首发日期: 2023-11-15.

联系人简介: 林振宇, 男, 博士, 教授, 主要从事疾病标志物以及食品安全分析与检测方面的研究. Email: zylin@fzu.edu.cn

杨伟强, 男, 博士, 副教授, 主要从事电化学发光传感及介孔材料合成及表界面研究. Email: yangwq1@163.com

基金项目: 闽南师范大学校长基金(批准号: KJ2021005, KJ2023002)、福建省自然科学基金(批准号: 2022J05173)和国家自然科学基金(批准号: 22376089)资助.

Supported by the President's Fund of Minnan Normal University, China(Nos.KJ2021005, KJ2023002), the Natural Science Foundation of Fujian Province, China(No.2022J05173), and the National Natural Science Foundation of China(No.22376089).

multiple metal ion contaminations in the environment. The developed ZIF-8-Nafion/ITO-based microfluidic electrochemical sensors have a good linear relationship for  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$  ions in the concentration range of 0.1–100  $\mu\text{mol/L}$  with the detection limit of 0.055, 0.0025 and 0.0016  $\mu\text{mol/L}$ , respectively ( $S/N=3$ ). The microfluidic chips require less sample volume which reduces energy consumption; at the same time, the microfluidic devices made up of polydimethylsiloxane are also expected to realize the function of flexible electrodes, which is important for the integrated and automatic detection of biological and environmental samples using portable and flexible electrochemical devices.

**Keywords** Microfluidic; Heavy metal detection; Electrochemical sensor; Metal-organic framework (MOF)

随着现代工业化进程的加快, 环境污染问题日益严重. 环境中的重金属容易通过食物链在生命体内累积, 对人类生命健康造成重大威胁<sup>[1,2]</sup>. 检测重金属污染的方法主要有原子吸收光谱法、原子发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法等, 但这些方法存在仪器价格昂贵、预处理过程繁琐等不足, 难以满足环境污染现场实时、准确检测的要求<sup>[3,4]</sup>. 电化学方法具有仪器简单、操作方便、分析速度快、选择性好和可便携等优点, 溶出伏安法可用于多种重金属离子的检测<sup>[4,5]</sup>. 研究人员通常在传感界面修饰上纳米材料来提高检测的灵敏度. 金属有机框架(MOFs)是由金属离子与有机配体配位组成的一种三维有序晶体材料<sup>[6-8]</sup>, 具有超大的比表面积、丰富的活性位点和多样的微孔结构, 对金属离子具有良好的吸附效果<sup>[9-11]</sup>. 采用MOFs材料修饰的电化学传感器能够有效地富集重金属离子而提高检测的灵敏度<sup>[11]</sup>. 如, 将ZIF-8 MOF材料和壳聚糖修饰玻碳电极(GCE)结合, 采用溶出伏安法可同时检测 $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ 和 $\text{Cd}^{2+}$  4种金属离子<sup>[11]</sup>. 这类传感技术能实现静态水样中重金属离子的测定, 但在流动性水体的测试中依然存在稳定性不足的问题.

微流控分析测试技术能精准控制试剂消耗量、混合速度、驱动及响应等, 已在药物研发<sup>[12]</sup>、电化学能源转化<sup>[13]</sup>和生命科学<sup>[14]</sup>等多个研究方向具有重要的应用. 2024年, 全球微流控产品市场的规模预计将达到173.8亿美元<sup>[15]</sup>, 全球企业对微流控芯片技术的研发投入在不断增加. 将微流控芯片与便携式电化学检测平台结合, 可实现小型化的实验室或现场操作<sup>[16-18]</sup>. 当前, 利用微流控系统监测重金属主要包括光学和电化学检测方法<sup>[4,18]</sup>. Wang等<sup>[19]</sup>设计了一种基于微柱阵列工作电极的微流控化学传感器, 能够模仿鲨鱼嗅觉纤毛受体细胞的传感功能且有效降低 $\text{Pb}^{2+}$ 检测限到0.8 ppb (~0.0039  $\mu\text{mol/L}$ ). Channon等<sup>[20]</sup>制造了多层微流控电化学碳基传感器, 用于灵敏测定 $\text{Cd}^{2+}$ 和 $\text{Pb}^{2+}$  [检出限分别为1.2  $\mu\text{g/L}$  (0.011  $\mu\text{mol/L}$ )和1.8  $\mu\text{g/L}$  (0.0087  $\mu\text{mol/L}$ )]. 然而, 由于样品溶液是通过纸基的毛细管作用被泵送到检测电极, 因此离子测定所需的时间很长. 基于微流体流动的通道是纸质微流控的良好替代品, 可实现样品溶液的快速流动和检测. Hong等<sup>[21]</sup>开发了由 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 多孔纳米材料集成的3D打印微流控装置, 并应用于 $\text{Cd}^{2+}$ 和 $\text{Pb}^{2+}$ 的测定, 检出限分别为0.5  $\mu\text{g/L}$  (0.0045  $\mu\text{mol/L}$ )和0.2  $\mu\text{g/L}$  (0.00097  $\mu\text{mol/L}$ ).

本文结合微流控技术与电化学溶出伏安法, 实现了高通量现场快速检测环境中的多种金属离子污染物. 在电化学传感部位修饰上ZIF-8 MOF纳米材料, 利用多孔MOFs的大比表面积富集待测重金属离子, 实现了对流体中 $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ 和 $\text{Hg}^{2+}$ 的实时、灵敏检测. 微流控通道所需样液少, 且能精准控制待测溶液通过电化学池的流速, 从而实现流动性溶液的实时自动化检测. 所制备的传感器有望实现污染环境的现场检测和自动化监控; 由柔性聚二甲基硅氧烷(PDMS)拓印的微流控通道还有望实现柔性电极的功能.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

六水合硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、2-甲基咪唑(2-Methylimidazole)、Nafion117溶液(质量分数5%)、硝酸汞 $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ 、硝酸铅 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ 和九水合硝酸镉 $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 购自阿拉丁试剂有限公司; 聚二甲基硅氧烷(PDMS)购自美国道康宁公司; 无水乙醇、氢氧化钠、丙酮、浓盐酸(体积分数37%)、无水醋酸钠、冰醋酸、铁氰化钾( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )、氯化钾、甲醇、氨水溶液(浓度为25%)、氯化钠、硫酸

铁[Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]、七水合硫酸锌(ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O)、氯化钙、硫酸镁和六水合氯化镍(NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)购自西陇科学股份有限公司;高纯氮气和高纯氧气购自佛山市佛伦气体有限公司;氧化铟锡导电玻璃(ITO)购自华南湘城科技有限公司、Ag/AgCl参比电极和对电极铂丝等相关电化学实验用品均购自上海辰华仪器公司;银丝购自昆山盛世景新材料有限公司;硅胶软管购自南京润泽流体控制设备有限公司;硅片(110)购自广州方导半导体有限公司;混合纤维素酯(MCE)膜(孔径0.22 μm)购自常德比克曼生物科技有限公司。

CHI660E型电化学工作站(上海辰华仪器公司);FR224CN型电子天平(上海奥斯豪仪器有限公司);KW-4A型台式匀胶机(中科院微电子);KDC-40型高速离心机(美国瓦里安公司);DM500型徕卡光学显微镜(德国徕卡公司)。

## 1.2 实验过程

**1.2.1 微流控模板的制备** 以硅片为基底进行光刻加工,制备硅片微流控模板,并采用PDMS拓印出微流控通道。首先在干净的4英寸硅片[(100)晶面]上旋涂上150 μm厚的光胶SU8-3050,然后置于95 °C烘箱内烘干30 min。把预先设计和订购的具有通道图形(2.0 cm×300 μm)的光罩对齐放置在涂有干燥光胶的硅片上,用紫外光照射2 min。然后于65和95 °C烘箱中分别烘干1和5 min。用AZ 400 K显影剂与水(质量比为1:1)的混合液浸泡硅片5 min,以除去未曝光的光胶。最后,用足量的异丙醇和去离子水清洗刻蚀好光胶的硅片模板,并用N<sub>2</sub>气流吹干,再于150 °C烘箱中烘干5 min。

PDMS微流控通道的制备:称取质量比为10:1的PDMS单体和PDMS固化剂,充分搅拌均匀得到PDMS预聚物。放入真空干燥器中抽真空20 min,以除去混合过程产生的气泡。将处理好的PDMS预聚物倒入微流控模板中,置于80 °C烘箱干燥45 min。用刀片切出一个PDMS模板,用3 mm的打洞笔在通道两端分别打上出口和入口,其中入口作为电化学池。在电化学池两边分别插入1根0.5 mm直径的银丝作为参比电极和对电极。

**1.2.2 ZIF-8 MOF的合成** ZIF-8的合成方法较多,采用的溶剂和所得晶体的粒径和形状也不尽相同,表S1列出了不同方法的对比(见本文支持信息)。经过对比发现,以甲醇为溶剂的方法得到了菱形十二面体且粒径分布较为均匀,因此本文采用甲醇作溶剂合成ZIF-8材料<sup>[22]</sup>。将1.79 g 2-甲基咪唑溶解在60 mL浓度为25%的氨水溶液中,将该溶液缓慢加入含有3.27 g Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O和75 mL甲醇的锥形瓶中,常温下静置20 h。随后,将上述混合物在4000 r/min转速下离心5 min,获得白色固体,将白色固体重新溶解在甲醇中并离心5 min,重复该步骤3次。最后,将离心后的白色固体置于85 °C的烘箱中干燥12 h。

**1.2.3 ZIF-8-Nafion/ITO工作电极的修饰** 将ITO电极浸入1 mol/L氢氧化钠乙醇溶液中12 h,然后用去离子水清洗,用丙酮超声5 min,再用无水乙醇超声5 min。将清洗好的ITO电极保存在无水乙醇中待用。将一定质量的ZIF-8粉末分散在1.0 mL乙醇溶液中形成分散液A,将溶液A与等体积质量分数为0.5%的Nafion 117乙醇溶液(分散液B)混合并超声30 min,以形成ZIF-8-Nafion分散液C。将打有3 mm孔洞的双面胶粘在洁净的ITO玻璃上使其仅暴露出直径为3 mm的工作区域。取一定体积的分散液C滴在ITO电极的工作区域,置于室温下直到ZIF-8-Nafion干燥成膜,再用去离子水冲洗电极表面,获得ZIF-8-Nafion/ITO修饰电极。将上述制备好的PDMS微流控通道模板组装到修饰的ITO电极上面即构成一个微流控三电极工作平台。

**1.2.4 重金属离子溶液样品的配制** 量取5 mL 0.1 mol/L的醋酸-醋酸钠缓冲液(pH=5.5)于电解池中,分别加入10 μL 5 mmol/L九水合硝酸镉[Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·9H<sub>2</sub>O]、硝酸铅[Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]、硝酸汞[Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]溶液,置于超声清洗器中超声1 min,使重金属离子分散均匀,从而配制成10 μmol/L的Hg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>和Cd<sup>2+</sup>离子溶液。

实际样品溶液的配制:称量552.4 mg醋酸钠固体溶于50 mL的湖水或实验室污水中再加入196.1 mg(约为1.87 mL)冰醋酸,最后加湖水至100 mL,用PH400酸度测定仪(美国科诺工业有限公司)测定其溶液pH值并用盐酸或者氢氧化钠溶液进行微调,最终配制成pH=5.5的醋酸-醋酸钠湖水样品。称取

1.0 g 土壤样品置于 60 °C 烘箱中干燥 2 h, 研磨后溶于 10 mL 醋酸-醋酸钠缓冲液(0.1 mol/L, pH=5.5) 中, 所得悬浊液用 0.22 μm MCE 膜过滤.

1.2.5 电化学检测 电化学 CV 曲线在 5 mmol/L  $K_3Fe(CN)_6$ ,  $K_4Fe(CN)_6$  和 0.1 mol/L KCl 的混合水溶液(简称  $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$  溶液或  $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$  solution) 中测试, 扫描电压为 -0.2~0.6 V, 扫描速率为 0.1 V/s(除非特别指明). 电化学阻抗谱(EIS)测试的交流电压为 10 mV, 频率为 0.1~10<sup>6</sup> Hz, 直流电压为 0 V. 重金属离子测试在 pH=5.5 的 0.1 mol/L 醋酸-醋酸钠缓冲液中进行, 在 DPV 溶出前, 需先在 -0.9 V 的电压下富集 120 s(除非特别指明). DPV 溶出电压为 -1.05~1.0 V, 增幅为 0.05 V, 脉冲宽度为 0.05 s, 脉冲周期为 0.5 s. 每次测试后需在干净的缓冲液中施加 +1.0 V 电压 30 s 解析重金属离子, 然后测 DPV 直到无明显响应信号为止.

## 2 结果与讨论

### 2.1 ZIF-8 MOF 及 ZIF-8-Nafion 的表征

采用 XRD, FTIR 及 SEM 技术对合成的 MOF 进行了表征, 结果如图 1 所示. 图 1(A) 为 ZIF-8 MOF 材料的 XRD 谱图, 2θ 的峰位在 7.26°, 10.30°, 12.62°, 14.60°, 16.38°, 17.99° 和 22.04°, 分别对应沸石咪唑酯骨架的 (110), (200), (211), (220), (310), (222) 及 (411) 晶面(JCPDS 00-062-1030)<sup>[22,23]</sup>. FTIR 谱图[图 1(B)] 中 2932 和 3134 cm<sup>-1</sup> 处的吸收带对应咪唑上芳基与脂肪链的 C—H 伸缩振动; 1376~1580 cm<sup>-1</sup> 处的吸收带对应整个咪唑环的伸缩振动, 其中 1580 cm<sup>-1</sup> 处的峰可以归属于 2-甲基咪唑的 C=N 键伸缩振动; 693~759 cm<sup>-1</sup> 和 949~1307 cm<sup>-1</sup> 处吸收带分别为咪唑环在平面内与平面外的弯曲形变; 1460~1143 cm<sup>-1</sup> 和 421 cm<sup>-1</sup> 吸收峰分别为 C—N 键和 Zn—N 键的伸缩振动<sup>[22,23]</sup>. 所得 XRD 与红外光谱表征结果与文献<sup>[22~24]</sup> 报道的数据一致. 采用 SEM 表征了 ZIF-8 材料的形貌和元素分布, 从图 1(C) 可以看出, ZIF-8 晶体颗粒边缘清晰且呈现正六面体与菱形十二面体的混合物, 对晶体颗粒大小进行柱状图及 Gaussian 函数拟合分析(见支持信息中图 S1) 得出平均颗粒大小为 (74±24) nm, 与文献<sup>[11,22,23]</sup> 报道的结果相当. 图 1(D)~(F) 展示了 ZIF-8 材料的 Zn Lα, C Kα 及 N Kα 的能量色散光谱(EDX) 扫描图, 可以看出 Zn, C, N 3 种元素分布相对均匀.

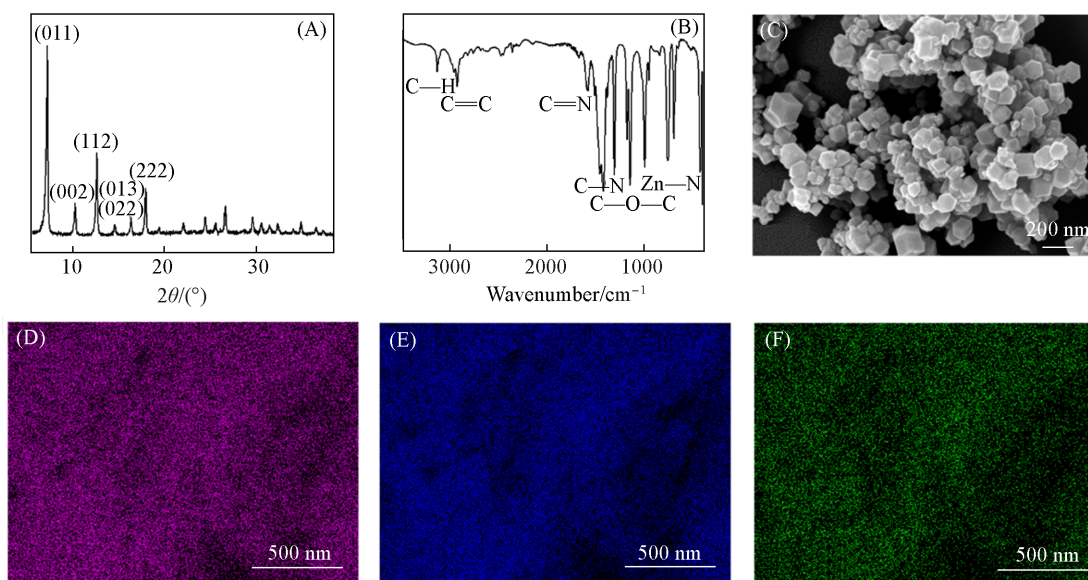


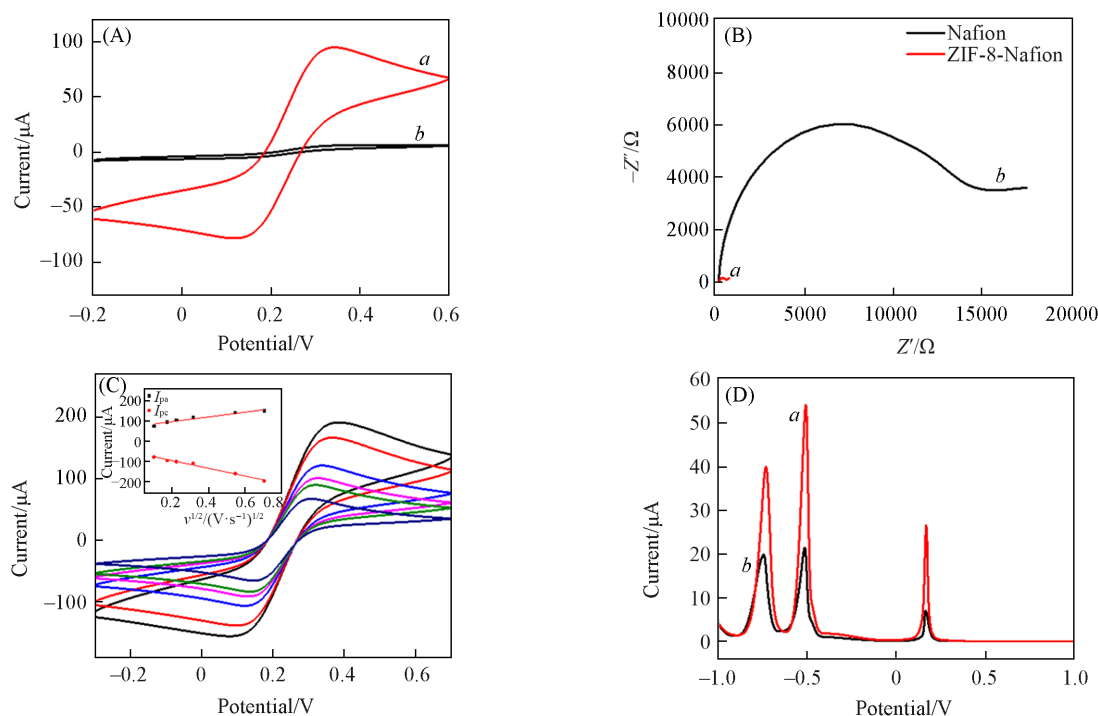
Fig. 1 XRD pattern(A), FTIR spectrum(B), SEM image, and Zn Lα(D), C Kα(E), N Kα(F) EDX mappings of ZIF-8 nanocrystals

采用 0.5% 的 Nafion 117 乙醇溶液与 ZIF-8 乙醇溶液混合来修饰 ITO 电极(其中 Nafion 乙醇溶液干燥成膜的性能可有效包覆和固定 ZIF-8 在电极表面<sup>[25]</sup>). 从图 S2(A)(见本文支持信息) 的 XRD 谱图可以看

出,随着Nafion的加入谱图在 $15^{\circ}\sim 25^{\circ}$ 处出现一个宽峰,为非晶体Nafion膜的 $2\theta$ 峰<sup>[26]</sup>,ZIF-8的特征峰依然存在说明晶体性质未发生本质变化<sup>[27]</sup>.从图S2(B)的FTIR谱图可以看出,ZIF-8-Nafion比ZIF-8在 $1250\text{ cm}^{-1}$ ( $-\text{CF}_2$ )、 $1062\text{ cm}^{-1}$ ( $-\text{SO}_3$ )、 $639\text{ cm}^{-1}$ ( $-\text{C}-\text{H}$ )和 $520\text{ cm}^{-1}$ ( $-\text{C}-\text{F}$ )处增加了透射峰,和文献[28]报道相符.ZIF-8-Nafion的SEM照片[图S2(C)]证明了Nafion包裹的ZIF-8在电极表面成膜,部分ZIF-8颗粒凸出在膜表面,与Nafion包裹 $\text{SiO}_2/\text{SiWA}$ (SiWA为硅钨酸)膜相似<sup>[28]</sup>;其EDX图(见本文支持信息中图S3)表明ZIF-8-Nafion膜的各元素( $\text{Zn K}\alpha$ ,  $\text{N K}\alpha$ ,  $\text{F K}\alpha$ ,  $\text{C K}\alpha$ 及 $\text{S K}\alpha$ )均衡分布在电极表面,即使部分凸起的ZIF-8颗粒仍通过Nafion与电极紧密结合.

## 2.2 ZIF-8-Nafion/ITO 工作电极的电化学性能

为了验证ZIF-8-Nafion修饰ITO电极(ZIF-8-Nafion/ITO)的导电性,测定了ZIF-8-Nafion/ITO和Nafion修饰ITO(Nafion/ITO)电极在 $5\text{ mmol/L}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 溶液中的循环伏安曲线(CV)和EIS谱.从图2(A)可以看出,ZIF-8-Nafion/ITO修饰电极的阳极峰电流 $I_{\text{pa}}$ ( $120\text{ }\mu\text{A}$ )比Nafion/ITO的 $I_{\text{pa}}$ ( $6.1\text{ }\mu\text{A}$ )更高;图2(B)所示EIS图也证明Nafion/ITO电极( $14.9\text{ k}\Omega$ )相对于ZIF-8-Nafion/ITO( $409\text{ }\Omega$ )具有更高的薄膜电阻.CV和EIS表征都证明ZIF-8-Nafion/ITO比Nafion/ITO具有更好的导电性,潜在原因是ZIF-8乙醇溶液和Nafion乙醇溶液的混合(体积比1:1),将Nafion溶液浓度降低1倍,使得干燥后的Nafion薄膜厚度有效降低从而阻抗减小.图2(C)及其插图显示了ZIF-8-Nafion/ITO随电化学扫速变化的CV图和 $I_{\text{pa}}$ 及 $I_{\text{pc}}$ 与扫速平方根 $v^{1/2}$ 的线性关系,说明氧化还原物质在电极表面的反应是受扩散控制的.图2(D)展示了ZIF-8-Nafion/ITO和Nafion/ITO电极对 $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ 及 $\text{Hg}^{2+}$ 的微分脉冲伏安法(DPV)响应,ZIF-8-Nafion/ITO修饰电极对 $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ 及 $\text{Hg}^{2+}$ 的 $I_{\text{pa}}$ 分别为 $40.5$ ,  $55.0$ 及 $26.4\text{ }\mu\text{A}$ 而Nafion/ITO电极仅为 $20.4$ ,  $22.0$ 和 $7.64\text{ }\mu\text{A}$ .ZIF-8-Nafion/ITO中ZIF-8材料具有大的比表面积,能够通过金属与N和O原子间的静电交换作用实现对低浓度金属离子(浓度 $<250\text{ mg/L}$ 时)的表面吸附<sup>[29]</sup>.



**Fig. 2** CV curves of ZIF-8-Nafion/ITO(a) and Nafion/ITO(b) electrodes in  $5\text{ mmol/L}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  solution (A), and the associated Nyquist curves(B), scan rate-dependent CV and the peak current vs.  $v^{1/2}$  with  $v$  from 0.5, 0.3, 0.1, 0.05, 0.03 to 0.01 V/s(C), DPV responses of ZIF-8-Nafion/ITO(a) and Nafion/ITO(b) electrodes to 0.010 mmol/L  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$  in NaAc-HAc buffer(pH=4.5)(D) (C) Inset shows the linear relation of  $I_{\text{pa}}$ ,  $I_{\text{pc}}$  vs.  $v^{1/2}$ ; (D) effective working area of the electrode surface was  $0.25\text{ cm}^2$  and Ag/AgCl electrode and Pt wire were used as reference and counter electrode, respectively.

### 2.3 基于微流控通道电化学传感器的工作原理

为了考察 MOF 多孔材料、微流控技术及电化学方法结合对重金属检测的优越性, 设计了以 ZIF-8 MOF 材料修饰的 ITO 玻璃作为工作电极的微流控通道电化学池结果如图 3 所示. 首先用光刻硅片的方法制备相关的微流控通道硅片模板, 将 PDMS 预聚物浇筑在硅片模板上并烘干使 PDMS 聚合硬化为 PDMS 微流控通道, 在通道一端打孔 3 mm 做电化学池并在两端分别接上硅胶导管作为微流控通道的上部[图 3(A)]. 采用 ZIF-8-Nafion 溶液修饰 ITO 电极的工作区域作为微流控电化学池的下部, 随后把 PDMS 微流控通道模板组装到工作电极表面, 即制成含有三电极系统微型电化学池的微流控芯片[图 3(B)及本文支持信息图 S4(C)~(E)]. 微流控技术能够连续不断地泵取容器中的溶液进入芯片中心的电化学池中, 并保持电极表面溶液的更新, 可以模拟搅动状态下的恒电压金属离子沉积技术, 对金属离子在电极表面的富集沉积以及电极的稳定性是有利的; 同时 ZIF-8 多孔材料能够有效地吸附金属离子, 因而制备的微流控电化学池可以用来实时、高灵敏地监测流动溶液中重金属离子的浓度[图 3(C)].

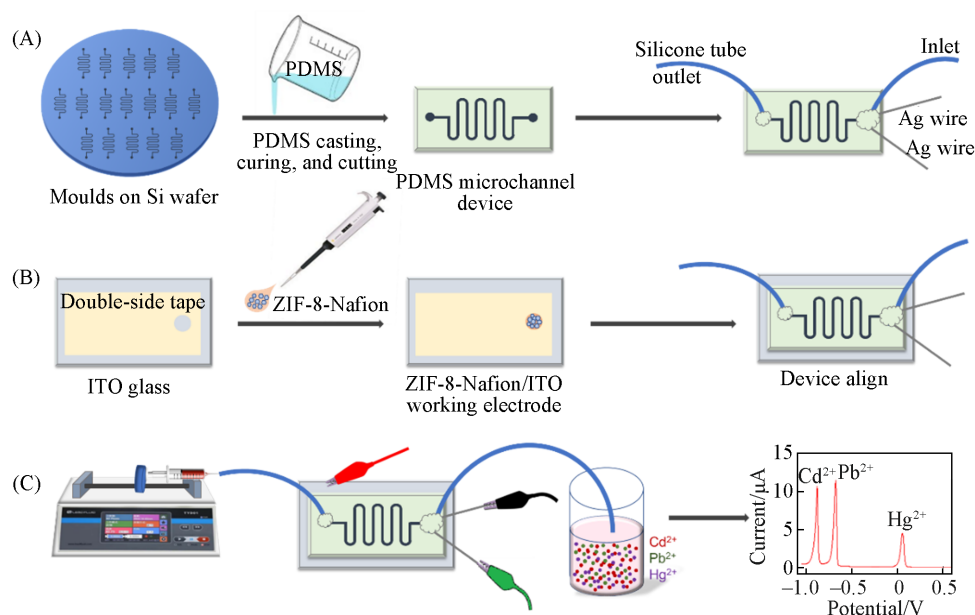


Fig. 3 Schematic illustration of the fabrication of PDMS microfluidic channel(A), the PDMS device with ZIF-8-Nafion/ITO working electrode and Ag reference and counter electrodes(B), and using of syringe and pump for microfluidic-control determination of metal ions(C)

### 2.4 微流控通道的性能验证

微流控通道的硅片模板实物图如图 S2(A)所示, 其拓印的 PDMS 通道宽度为 300 μm[图 S4(B)]. 采用具有可逆氧化还原反应的  $K_3Fe(CN)_6$  和  $K_4Fe(CN)_6$  混合溶液对微流控电化学池[图 4(A)]进行了电化学可行性验证. 采用微流泵控制注射器真空吸微流控通道尾端的硅胶管使  $K_3Fe(CN)_6$  和  $K_4Fe(CN)_6$

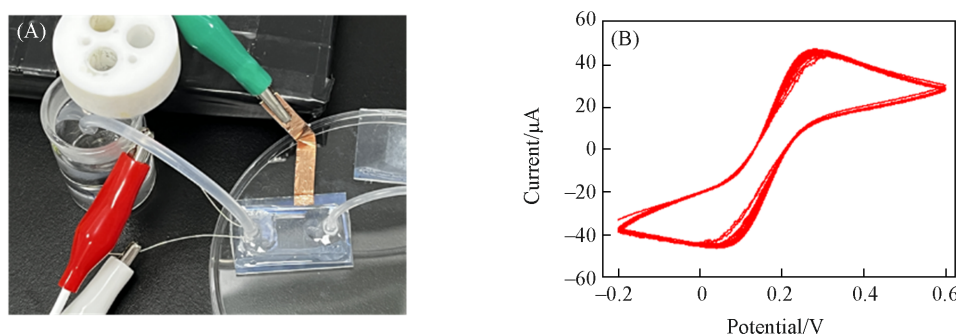
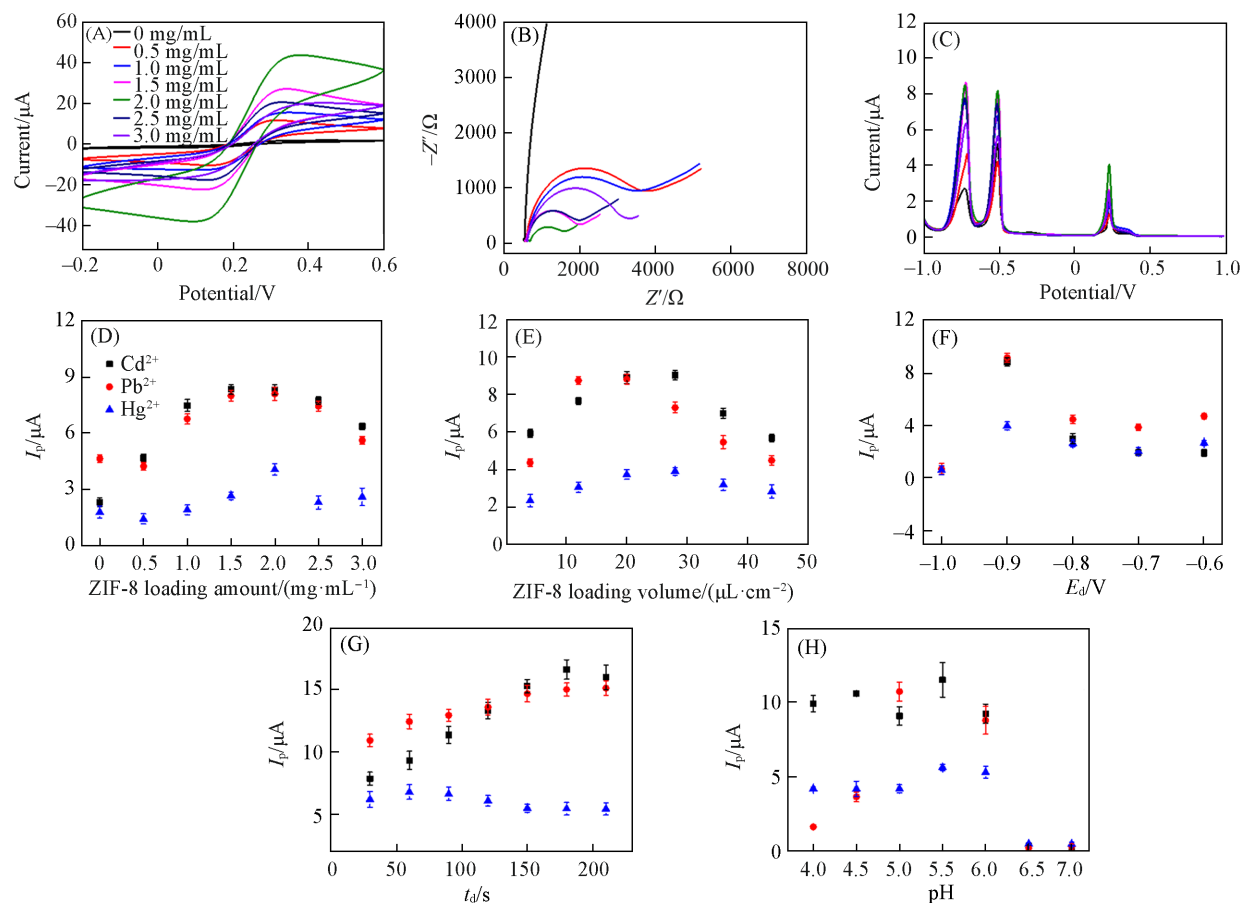


Fig. 4 Photo of PDMS microfluidic device on an ITO electrode(A), and CV characterization(100 cycles) of the ZIF-8-Nafion/ITO incorporated PDMS microfluidic chip using 5 mmol/L  $[Fe(CN)_6]^{3+/4-}$  solution(B)

混合溶液流入电化学池并同时采用循环伏安法(CV)测试. 如图4(B)所示, 在溶液流动的状态下  $K_3Fe(CN)_6$  和  $K_4Fe(CN)_6$  探针在微流控电化学池中的氧化还原峰分别在 0.270 和 0.058 V, 展现出良好、可逆且稳定的(连续扫描 100 圈)氧化还原性质. 以上结果证明微流控电化学池在待测溶液流动的状态下展现出良好的电化学性能, 并能稳定控制流速在  $30 \mu\text{L}/\text{min}$  工作 1 h 以上.

## 2.5 条件优化及线性关系

电化学实验的参数条件显著影响金属离子的电流响应, 因此对 ZIF-8 的载量、ZIF-8-Nafion 溶液的滴涂量、缓冲液 pH 值、沉积电位( $E_d$ )和时间( $t_d$ )等进行了优化. 图 5(A)~(D) 展示了 ZIF-8 在 0.5% Nafion 乙醇溶液中的载量优化(0~3.0 mg/mL)结果. 从图 5(A) 可以看出,  $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$  的氧化还原电流先随着 ZIF-8 载量的增加而增大, 当 ZIF-8 载量为 2.0 mg/mL 时最大. 随后, 随着 ZIF-8 载量的增加, 氧化还原信号开始下降. 该 CV 的响应趋势与 EIS 得出的薄膜电阻[图 5(B)] 的趋势一致, 说明其氧化还原信号的改变主要是由 ZIF-8-Nafion 修饰层的电阻改变引起的. 采用不同 ZIF-8 载量的修饰电极对含有 0.010 mmol/L  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  及  $Hg^{2+}$  的醋酸-醋酸钠溶液(pH=4.5) 进行检测, 发现其金属离子的溶出峰电流  $I_p$ [图 5(C) 和 (D)] 呈现相同趋势, 即在 ZIF-8 载量为 2.0 mg/mL 时其峰电流最高. 需要注意的是, 当 ZIF-8 载量为 0 时(此时电极表面为纯 Nafion 膜),  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  及  $Hg^{2+}$  的响应信号分别为 2.3, 4.7 和 1.7  $\mu\text{A}$ , 说明金属离子可以在纯 Nafion 膜上沉积, 但是 ZIF-8 的适当引入能够增加金属离子的沉积.



**Fig. 5** CV curves of ZIF-8-Nafion/ITO electrodes with different ZIF-8 loading concentrations(0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, and 3.0 mg/mL in 0.5% Nafion ethanolic solution) in 5 mmol/L  $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$  solution (A), the associated Nyquist curves from EIS measurement(the full curve of Nafion film is shown in Supplementary Information Fig. S5)(B), the DPV responses of above mentioned ZIF-8-Nafion/ITO electrodes to 0.010 mmol/L  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  in NaAc-HAc buffer(pH=4.5)(C), the associated  $I_p$  vs. ZIF-8 loading amount(D),  $I_p$  vs. ZIF-8 loading volume(E),  $E_d$ (F),  $t_d$ (G), and pH(H) optimization results. The same curve colors and symbols in the different panels indicate the same loading concentration or ions. The error bars indicate the standard deviation from three separated measurements.

由图5(E)可见,当滴涂量为 $28\ \mu\text{L}/\text{cm}^2$ 时 $I_p$ 响应最高(相应的DPV曲线见本文支持信息中图S6). ZIF-8具有多纳米孔隙的构造<sup>[6-8]</sup>,对金属离子具有良好的吸附作用,能够实现金属离子在其表面的富集<sup>[9-11]</sup>,因此当ZIF-8滴涂量从 $4\ \mu\text{L}/\text{cm}^2$ 增加到 $28\ \mu\text{L}/\text{cm}^2$ 时, $I_p$ 逐步增加.随着ZIF-8-Nafion滴涂量的继续增加,其复合膜的电阻作用显著提高,使得电极的导电性降低, $I_p$ 也随之降低.从图5(F)可以看出,在 $E_d=-0.9\ \text{V}$ 时 $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ 及 $\text{Hg}^{2+}$ 的 $I_p$ 最高.较低的 $I_p$ 有助于保证金属离子在电极表面沉积,因此当 $E_d$ 从 $-0.6\ \text{V}$ 降低到 $-0.9\ \text{V}$ 时金属离子的 $I_p$ 不断增加.但是当 $E_d$ 降低到 $-1.0\ \text{V}$ 时,ITO电极中的 $\text{SnO}$ 和 $\text{SnO}_2$ 被沉积和溶出(图S6中相应的DPV曲线可以看到很强的 $\text{Sn}^{2+}$ 溶出峰).沉积时间( $t_d$ )对金属离子的沉积量同样有影响, $t_d$ 过短不利于金属离子的充分沉积,而太长则影响测量的时间和效率.从图5(G)可以看出, $t_d$ 对 $\text{Cd}^{2+}$ 和 $\text{Pb}^{2+}$ 的影响较大而对 $\text{Hg}^{2+}$ 的影响较小,故选择 $120\ \text{s}$ 作为最佳 $t_d$ .缓冲液pH值对ITO电极的稳定性、金属离子的水解和沉淀有显著的影响,pH值较低将使ITO的氧化锡发生溶解,而较高则金属离子会发生水解沉淀而导致信号下降,由图5(H)可知,pH=5.5为金属离子检测的最佳值.

在最佳的检测条件下,通过对不同浓度的重金属离子进行检测发现,在 $0.1\sim 100\ \mu\text{mol}/\text{L}$ 的浓度( $c$ ,  $\mu\text{mol}$ )范围内微流控传感器的 $I_p$ 与 $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ 及 $\text{Hg}^{2+}$ 的浓度呈现良好的线性关系(图6),其线性回归方程分别为

$$I_p(\mu\text{A})=-0.08564+0.5959c, R^2=0.9935(\text{Cd}^{2+}) \quad (1)$$

$$I_p(\mu\text{A})=0.03946+0.4590c, R^2=0.9981(\text{Pb}^{2+}) \quad (2)$$

$$I_p(\mu\text{A})=0.06641+0.2113c, R^2=0.9802(\text{Hg}^{2+}) \quad (3)$$

$\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ 及 $\text{Hg}^{2+}$ 的检出限分别为 $0.055$ ,  $0.0025$ 及 $0.0016\ \mu\text{mol}/\text{L}$ ( $S/N=3$ ).该法的检出限低于重金属污染管控标准( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ 及 $\text{Hg}^{2+}$ 的要求分别为 $2.7$ ,  $103.6$ 和 $6.5\ \mu\text{mol}/\text{L}$ ),所以该传感器的灵敏度满足检测要求<sup>[30]</sup>.

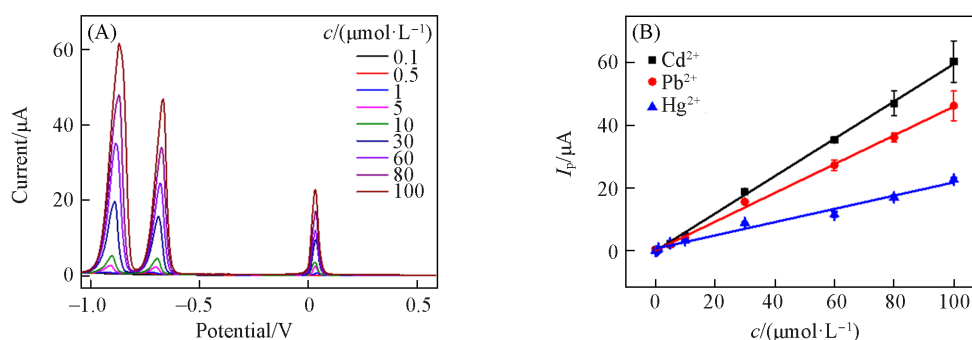


Fig. 6 DPV responses of different concentrations of  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$  using ZIF-8-Nafion/ITO-based PDMS microfluidic devices(A) and the corresponding  $I_p$  vs.  $c$  with straight lines of linear fit of the scatters(B)

(B) The error bars in Panel b indicate the standard deviation from three separated measurements.

## 2.6 微流控传感器的检测性能

采用 $200\ \mu\text{mol}/\text{L}$ 的 $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^{-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 及 $\text{NO}_3^{-}$ 考察了干扰离子对传感器检测信号的影响.如图7(A)和(B)所示,3种金属离子的 $I_p$ 值基本保持不变, $I_p$ 相对标准偏差(RSD)均低于 $6.0\%$ ,说明电极具有良好的抗干扰能力.测定了6个独立微流控电化学池对金属离子的DPV(图S7,见本文支持信息)和 $I_p$ 值[图7(C)],发现不同电极之间的重现性良好(3种离子 $I_p$ 值的RSD $<10\%$ ).为探究微流控器件流动状态对重金属离子检测的影响,首先在微流控电化学池溶液静止的条件下连续进行金属离子测定,发现 $I_p$ 值随着扫描圈数的增加而递减(图S8,见本文支持信息),说明小电化学池(体积为 $28.3\ \mu\text{L}$ )中溶液的静止状态不利于金属离子的沉积.而在溶液流动的状态下,对同一支传感器进行连续富集和DPV扫描5次[图7(D)],3种离子 $I_p$ 的RSD值 $<3.0\%$ ,说明流动的溶液有利于电极表面溶液的更新,提高了电极的稳定性;对同一传感器进行连续15天的测试[隔天一测,图7(E)],其第15天的 $I_p$ 值仍然分别保留了首次检测值的 $90\%$ ,  $92\%$ 和 $97\%$ ,证明了传感器具有良好的

稳定性. 传感器的再生性能对实时检测不同浓度的重金属离子具有重要作用. 通过对同一微流控电化学池连续实时测试 5, 20 和 10  $\mu\text{mol/L}$  的流动溶液, 发现传感器在测量 20  $\mu\text{mol/L}$  高浓度溶液之后对 10  $\mu\text{mol/L}$  的低浓度溶液还具有准确的响应[图 7(F)], 证明该类型传感器具有良好的再生性能, 可用于实时监测重金属离子浓度的变化.

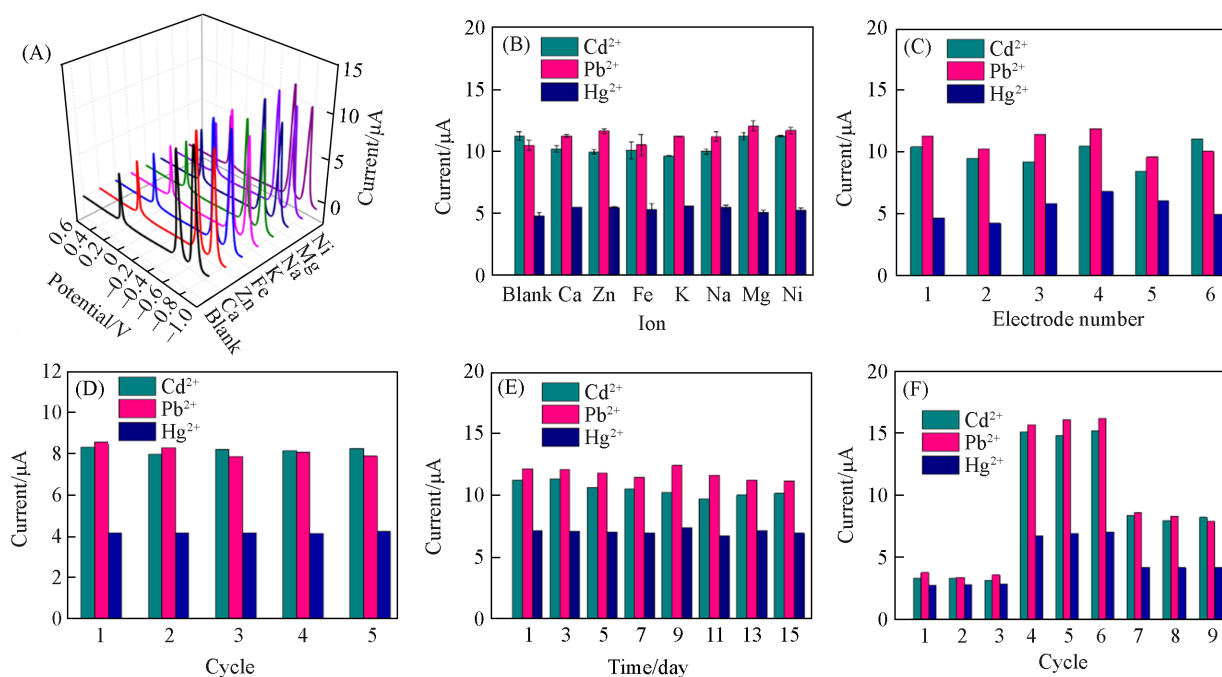


Fig. 7 DPV responses(A) and  $I_p$  of the as-fabricated devices to 10  $\mu\text{mol/L}$   $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$  with interfering ions(B),  $I_p$  of 6 separated PDMS devices(C),  $I_p$  of the 5 continuous cycles(D),  $I_p$  of determination using a PDMS device for 15 d with 1 d interval(E), and  $I_p$  of the real time determination of 5, 20, and 10  $\mu\text{mol/L}$   $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$  in buffer solutions(F)

采用微流控传感器对湖水、土壤和实验室污水样品进行检测. 通过对空白缓冲溶液的测定发现, 湖水样品含有 0.705  $\mu\text{mol/L}$   $\text{Pb}^{2+}$  和 0.133  $\mu\text{mol/L}$   $\text{Hg}^{2+}$ . 不同浓度(5, 20 和 50  $\mu\text{mol/L}$ )的加标检测结果和加标回收率如表 1 所示(实验室污水样品检测结果列于表 S2, 见本文支持信息). 加标回收率在 91.4%~108% 之间, 证明该微流控电化学平台具有良好的实际样品检测能力, 具有广泛的应用前景.

Table 1 Determination of  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$  in lake water and soil

Sample	Added/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$		DPV detected/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$		Recovery(%)		AAS Detected/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	
			Lake	Soil	Lake	Soil	Lake	Soil
Blank	$\text{Cd}^{2+}$	0.0	—	—	—	—	—	—
	$\text{Pb}^{2+}$	0.0	0.705±0.070	0.482±0.041	—	—	0.725	0.286
	$\text{Hg}^{2+}$	0.0	0.133±0.045	0.071±0.033	—	—	0.121	0.062
1	$\text{Cd}^{2+}$	5.0	4.81±0.21	5.38±0.36	96.2	108	4.81	5.32
	$\text{Pb}^{2+}$	5.0	5.34±0.33	5.31±0.41	107	106	5.32	4.63
	$\text{Hg}^{2+}$	5.0	4.82±0.16	4.97±0.56	96.4	99.4	4.76	5.10
2	$\text{Cd}^{2+}$	20	18.7±0.2	21.3±1.4	93.6	106	20.4	21.4
	$\text{Pb}^{2+}$	20	18.3±0.5	19.2±0.8	91.4	96.0	20.7	18.9
	$\text{Hg}^{2+}$	20	19.9±1.0	19.4±0.3	99.9	97.1	19.8	19.6
3	$\text{Cd}^{2+}$	50	47.6±1.0	50.7±1.6	95.1	101	49.1	52.0
	$\text{Pb}^{2+}$	50	46.6±2.1	51.5±1.9	93.1	103	49.8	48.4
	$\text{Hg}^{2+}$	50	50.8±2.7	47.5±3.1	102	95.0	52.1	47.7

### 3 结 论

构建了基于 ZIF-8 MOF 基修饰 ITO 电极的微流控电化学检测传感器,并将其用于电化学同时检测  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  及  $\text{Hg}^{2+}$ 。基于具有大比表面积的丰富微孔 ZIF-8 材料吸收和固定多种重金属离子、微流控技术使得待测溶液大通量地通过活性工作电极表面以及电化学恒电位富集和溶出伏安法的多重优势,实现了同时对多种金属离子的高灵敏检测。该类传感器对  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  及  $\text{Hg}^{2+}$  在 0.1~100  $\mu\text{mol/L}$  的浓度范围内具有良好的检测性能,检出限分别为 0.055, 0.0025 及 0.0016  $\mu\text{mol/L}$  (S/N=3)。同时,研制的传感器体积小、样品需求量低、便于携带及实现现场实时快速监测,具有潜在的应用前景。

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20230395>。

感谢闽南师范大学化学化工与环境学院高凤副教授在实验过程的探讨与方案制定,为后续项目顺利进行提供了可行性。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Kumar A., Kumar A., M. M. S. C. P., Chaturvedi A. K., Shabnam A. A., Subrahmanyam G., Mondal R., Gupta D. K., Malyan S. K., Kumar S. S., Khan S. A., Yadav K. K., *Res. Public Health*, **2020**, *17*(7), 2179
- [ 2 ] Balali-Mood M., Naseri K., Tahergorabi Z., Khazdair M. R., Sadeghi M., *Front. Pharmacol.*, **2021**, *12*, 643972
- [ 3 ] Malik L. A., Bashir A., Qureshi A., Pandith A. H., *Environ. Chem. Lett.*, **2019**, *17*(4), 1495—1521
- [ 4 ] Lace A., Cleary J., *Chemosensors*, **2021**, *9*(4), 60
- [ 5 ] Ding Q., Li C., Wang H., Xu C., Kuang H., *Chem. Commun.*, **2021**, *57*(59), 7215—7231
- [ 6 ] Wang Q., Astruc D., *Chem. Rev.*, **2020**, *120*(2), 1438—1511
- [ 7 ] Baumann A. E., Burns D. A., Liu B., Thoi V. S., *Commun. Chem.*, **2019**, *2*(1), 86
- [ 8 ] Cerasale D. J., Ward D. C., Easun T. L., *Nat. Rev. Chem.*, **2022**, *6*(1), 9—30
- [ 9 ] Li K., Miwornunyuie N., Chen L., Huang J., Amaniampong P. S., Koomson D. A., Ewusi-Mensah D., Xue W., Li G., Lu H., *Sustainability*, **2021**, *13*(2), 984
- [ 10 ] Yang W., Cao M., *Sep. Purif. Technol.*, **2023**, *309*(15), 122957
- [ 11 ] Chu Y., Gao F., Gao F., Wang Q., *J. Electroanal. Chem.*, **2019**, *835*, 293—300
- [ 12 ] Liu Y., Sun L., Zhang H., Shang L., Zhao Y., *Chem. Rev.*, **2021**, *121*(13), 7468—7529
- [ 13 ] Ibrahim O. A., Navarro-Segarra M., Sadeghi P., Sabaté N., Esquivel J. P., Kjeang E., *Chem. Rev.*, **2022**, *122*(7), 7236—7266
- [ 14 ] Ortseifen V., Viefhues M., Wobbe L., Grünberger A., *Front. Bioeng. Biotechnol.*, **2020**, *8*, 589074
- [ 15 ] Zhao Q. M., Special Report on *in vitro* Diagnostics-Microfluidic Chip: a New Promising Platform with High Precision and Automation, *Equity Res. Rep.*, **2020**, *1*, 1—21 (赵巧敏, [体外诊断专题报告]微流控芯片:高精度+自动化的新蓝海. 证券研究报告, **2020**, *1*, 1—21)
- [ 16 ] Niculescu A. G., Chircov C., Bîrcă A. C., Grumezescu A. M., *Int. J. Mol. Sci.*, **2021**, *22*(4), 2011
- [ 17 ] Paratore F., Bacheva V., Bercovici M., Kaigala G. V., *Nat. Rev. Chem.*, **2022**, *6*(1), 70—80
- [ 18 ] Cui W., Ren Z., Song Y., Ren C. L., *Sens. Actuator A Phys.*, **2022**, *344*, 113733
- [ 19 ] Wang N., Kanhere E., Triantafyllou M. S., Miao J. M., *2015 Transducers-2015 18th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers)*, **2015**, 15362633
- [ 20 ] Channon R. B., Nguyen M. P., Scorzelli A. G., Henry E. M., Volckens J., Dandy D. S., Henry C. S., *Lab Chip*, **2018**, *18*(5), 793—802
- [ 21 ] Hong Y., Wu M., Chen G., Dai Z., Zhang Y., Chen G., Dong X., *ACS App. Mater. Interfaces*, **2016**, *8*(48), 32940—32947
- [ 22 ] Malekmohammadi M., Fatemi S., Razavian M., *Solid State Sci.*, **2019**, *91*, 108—112
- [ 23 ] Chen B., Bai F., Zhu Y., Xia Y., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2014**, *193*, 7—14
- [ 24 ] Binaeian E., Maleki S., Motaghedi N., Arjmandi M., *Sep. Sci. Technol.*, **2020**, *55*(15), 2713—2728
- [ 25 ] Myndrul V., Iatsunskiy I., Babayevska N., Jarek M., Jesionowski T., *Materials (Basel)*, **2022**, *15*(13), 4672
- [ 26 ] Yang L., Tang B., Wu P., *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3*(31), 15838—15842
- [ 27 ] Ma B., Zhang X., Deng X., Huang S., Xiao M., Wang S., Han D., Meng Y., *Polymers*, **2021**, *13*(23), 4210
- [ 28 ] Thiam H. S., Chia M. Y., Cheah Q. R., Koo C. C. H., Lai S. O., Chong K. C., *AIP Conf. Proc.*, **2017**, *1828*(1), 020007
- [ 29 ] Jiang L., *The Study of Adsorptive Properties of Metal Ions onto ZIF-8*, Beijing University of Chemical Technology, Beijing, **2016** (江璐, 咪唑酯金属-有机骨架材料 ZIF-8 吸附金属离子的研究. 北京: 北京化工大学, **2016**)
- [ 30 ] GB 15618-2018. *Soil Environment Quality Risk Control Standard for Soil Contamination of Agriculture Land*, Ministry of Ecology and Environment the People's Republic of China, **2018** (GB 15618-2018, 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准. 中华人民共和国生态环境部, **2018**)

(Ed.: N, K)