

DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2025.60078

基于微流控纸基装置快速检测 5 种金属离子

陈然兵¹ 刘毅² 罗小³ 李丛蕾⁴ 张淑仁¹ 陈铭³

(1. 湖南省产商品评审中心, 湖南 长沙 410118; 2. 长沙市农业技术推广中心, 湖南 长沙 410100;
3. 湖南省产商品质量检验研究院, 湖南 长沙 410007; 4. 湖南云天检测有限公司, 湖南 株洲 412000)

摘要: [目的] 设计一种微流控纸基装置, 探究其对汞、铅、铝、铁、铜离子的定性检测能力及对实际样品的检测能力。[方法] 通过组合玫红三羧酸铵 (ATA)、双硫脲 (DZ)、二苯偶氮碳酰肼 (DPC)、二乙基二硫代氨基甲酸钠 (DDTC) 和铬黑 T (EBT) 5 种络合试剂与掩蔽剂构建微流控纸基装置, 并结合反应前后的欧氏距离 (ED) 对反应进行追踪。[结果] 目标金属离子与纸基装置快速 (10 s) 响应可产生明显色变。在其他常见金属离子的干扰下, 该装置仍表现出较好的选择性。该纸基具有在实际样品 (自来水、茶、果汁) 中检测的能力。[结论] 该方法制备简单、便携、响应快速, 可实现对汞、铅、铝、铁、铜离子的定性检测。

关键词: 金属离子; 微流控纸基装置; 络合试剂

A microfluidic paper-based device for rapid detection of five metal ions

CHEN Ranbing¹ LIU Yi² LUO Xiao³ LI Conglei⁴ ZHANG Shuren¹ CHEN Ming³

(1. Hunan Province Product Evaluation Center, Changsha, Hunan 410118, China; 2. Changsha Agricultural Technology Extension Center, Changsha, Hunan 410100, China; 3. Hunan Provincial Institute of Product and Goods Quality Inspection, Changsha, Hunan 410007, China; 4. Hunan New Sky Testing Services Technology Co., Ltd., Zhuzhou, Hunan 412000, China)

Abstract: [Objective] To design a microfluidic paper-based device and explore its qualitative detection capabilities for mercury, lead, aluminum, iron, and copper ions, as well as its detection capabilities in actual samples. [Methods] This study constructs a microfluidic paper-based device by combining five complexing reagents [ammonium aurintricarboxylate (ATA), dithizone (DZ), diphenylcarbazide (DPC), sodium diethyldithiocarbamate (DDTC), and eriochrome black T (EBT)] with masking agents. The reaction is tracked based on the Euclidean distance (ED) before and after the reaction. [Results] The target metal ions can cause obvious color changes in the paper-based device within a rapid response time of 10 s. Even in the presence of other common metal ions, this device still shows good selectivity. The paper-based device has the ability to detect in actual samples such as tap water, tea, and juice. [Conclusion] This device is characterized by simple preparation, portability, and a fast response. It can be used for qualitative detection of mercury, lead, aluminum, iron, and copper ions.

Keywords: metal ion; microfluidic paper-based device; complexing reagents

随着全球经济的快速发展, 环境问题日益凸显。其中, 金属元素污染因其突出的危害性而备受关注。金属污染物通常难以通过生物降解, 易在环境中持续累积, 并最终通过食物链进入人体, 引发多种严重疾病, 对公共健康构成重大威胁^[1]。例如, 摄入 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 等金属离

子可能导致神经系统损伤、发育障碍及心血管疾病^[2-7]; Fe^{3+} 在诸多生物过程中不可或缺, 但其体内浓度的失衡均会诱发多种病理变化, 包括糖尿病、骨关节炎、神经退行性疾病、肝病、帕金森病和阿尔茨海默病等^[8]。此外, 作为地壳中丰度最高的金属元素, 铝被广泛应用于铝制餐具、

基金项目: 湖南省自然科学基金项目 (编号: 2025JJ80238)

通信作者: 陈铭 (1999—), 女, 湖南省产商品质量检验研究院检验员, 硕士。E-mail: 1971949528@qq.com

收稿日期: 2025-02-11 改回日期: 2025-05-25

引用格式: 陈然兵, 刘毅, 罗小, 等. 基于微流控纸基装置快速检测 5 种金属离子[J]. 食品与机械, 2025, 41(6): 75-80.

Citation: CHEN Ranbing, LIU Yi, LUO Xiao, et al. A microfluidic paper-based device for rapid detection of five metal ions[J]. Food & Machinery, 2025, 41(6): 75-80.

食品包装等产品。但铝具有显著的生物毒性,过量摄入会扰乱中枢神经系统功能,导致机体代谢紊乱,进而引发多种健康问题^[9]。

常见的金属离子检测方法有原子吸收光谱法、X射线荧光光谱法、离子色谱法、拉曼光谱法^[10-13]等,这些方法具有高灵敏度的优势,但往往受限于仪器设备与操作技术,难以应用于现场即时检测。比色传感器因在现场高通量检测金属方面展现出巨大潜力,已成为实验室测试与工业应用中的重要手段之一^[14]。Xia等^[15]开发了一种用于Pb²⁺检测的智能手机辅助分析比色传感器,克服了传统比色法检测铅离子时灵敏度和准确性不高的难题,测得Pb²⁺检测限(LOD)为2.2 μg/L。Yang等^[16]合成了一种新型荧光探针Por-SA,并将其开发为荧光化学传感器,用于高选择性识别DMSO(二甲基亚砷)/H₂O(体积比8:2)溶液中的Hg²⁺,检测限低至17.3 μmol/L。比色法摆脱了大型仪器的限制,即使是非专业人员也可以轻松完成检测,但目前仍存在一些挑战,如传统的合成方法复杂、成本高、效率低,对环境和人类有害;合成制备后,得到的传感材料通常以溶液状态保存,稳定性较差等。

近年来,微流控纸基技术发展迅速,尤其是在分析检测领域的运用^[17]。微流控纸基装置是一种微型实验室分析系统,利用纸基板取代微流体系统的传统基板,如硅、石英、玻璃和其他聚合物,通过在表面构建亲水/疏水通道和分析单元,样品在芯片上执行自驱动流动和相应反应,实现预处理、分离、纯化、传感和检测的目标^[18-19]。该技术可以实现方便简单、灵活、低成本和便携的样品分析,建立包含富集、分离和检测等功能的纸上微型实验室分析系统,可达到多种目标物分析检测的目的,同时为现场实时检测提供了便利。

研究拟设计一种基于络合显色试剂的微流控纸基装置,用于水体中Pb²⁺、Cu²⁺、Hg²⁺、Fe³⁺和Al³⁺的即时检测。该装置的核心策略在于利用掩蔽剂选择性抑制干扰离子,从而实现特定络合显色试剂对单一目标金属离子的特异性响应。5种特异的络合显色剂分别与对应的目标离子反应,产生特征性的比色信号,据此可定性判别水样

中目标金属离子的存在及其种类,以期为便捷化的现场检测提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

电子分析天平:FA1004型,上海天平仪器厂;

超纯水仪:1020B型,德国Millipore公司;

超声波清洗器:KQ-500DE型,中国昆山超声仪器有限公司;

佳能单反相机:750D型,佳能(中国)有限公司;

高速离心机:XU-TD4型,上海析牛莱伯仪器有限公司;

二苯偶氮碳酰肼(DPC):纯度≥60%,罗恩化学试剂有限公司;

二乙基二硫代氨基甲酸钠(DDTC):纯度≥98%,上海麦克林生化科技股份有限公司;

玫红三羧酸铵(ATA):分析纯,罗恩化学试剂有限公司;

双硫脲(DZ):纯度≥98%,罗恩化学试剂有限公司;

铬黑T(EBT):精细试剂纯,罗恩化学试剂有限公司。

1.2 试验方法

纸基微流体的主要原理是将纸基团划分为亲水性通道和疏水屏障两个区域。试验主要通过将蜡在纸基表面均匀涂覆疏水性蜡来划分亲水、疏水区域,起到控制液体流向的作用,如图1所示。按照设计图通过激光雕刻获得印章模块,将蜡加热使其更容易附着在印章表面,快速将覆有蜡的印章按压在空白滤纸上,等待蜡凝固后得到具有相应通道的纸基微流控装置。将5种络合试剂分别滴加在检测区和对照区,干燥。在纸基中心加样区滴加待测物溶液,溶液顺着通道流向检测区,通过观察检测区的颜色变化来区分金属离子。

1.2.1 实际样品处理 将构建的微流控纸基装置应用于自来水、茶、果汁样品的检测。自来水取自实验室;茶通过某毛尖茶叶浸泡过滤得到;果汁通过将榨取的葡萄汁超声处理5 min,再将离心后的上层清液稀释10倍得到。将实际样品过滤后得到待测液,保存备用。

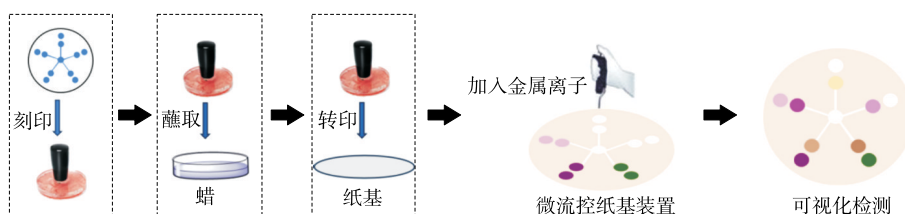


图1 微流控纸基装置示意图

Figure 1 Schematic diagram of the microfluidic paper-based device

1.2.2 数据处理

(1) 欧氏距离测定:根据试验图像获得颜色空间值(RGB),通过反应前后图像的差异来确定颜色变化。

$$\Delta R = |R - R_0|, \quad (1)$$

$$\Delta G = |G - G_0|, \quad (2)$$

$$\Delta B = |B - B_0|, \quad (3)$$

式中:

R_0, G_0, B_0 ——反应前的图像;

R, G, B ——反应后的图像(分别为红色、绿色和蓝色);

$\Delta R, \Delta G, \Delta B$ ——反应前后图像颜色的差异。

络合试剂对金属离子的视觉响应通过整体颜色变化来追踪,按式(4)计算总欧氏距离(ED)。

$$ED = \sqrt{\sum \Delta R^2 + \sum \Delta G^2 + \sum \Delta B^2}. \quad (4)$$

(2) 比色数据分析:通过相机拍摄记录微流控纸基

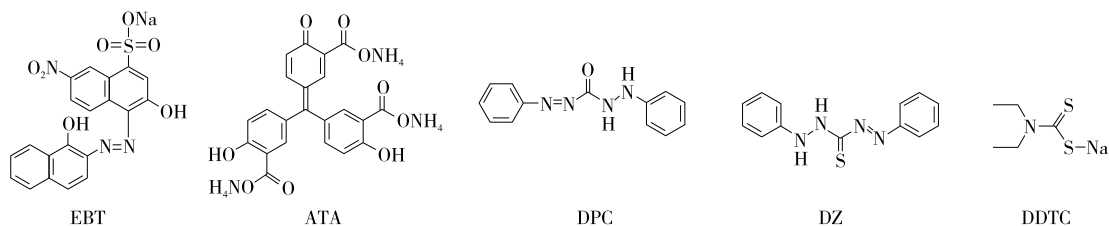


图2 5种络合试剂的化学结构

Figure 2 Structures of five complexing reagents

为实现便携式现场检测,设计一种由加样单元、分析单元及对照单元构成的圆形微流控纸基装置(图3)。该装置通过蜡印技术构建亲水/疏水区域以精确控制液体流向,并将优化的络合显色剂—掩蔽剂复合体系负载于纸基表面。相较于传统比色装置基底(如硅片或聚合物芯片),纸基材料展现出显著优势:①作为可再生资源,其原料易得、成本低廉;②具备优异的生物相容性、可自然降解特性及环境友好性,利于使用后无害化处理;③依托纤维毛细作用可实现无外力驱动液体自发输运;④良好的柔性与可裁剪性支持按需定制化设计。基于以上特性,试验将络合试剂与纸基平台集成,系统评估其对5种金属离子的现场检测能力。

2.2 金属离子的检测

通过在纸基表面构建亲水/疏水通道、加样区、检测区、对照区,样品在纸基上执行自驱动流动和相应反应,实现传感和检测的目的。为了便于展示该纸基装置的检测方式,在高浓度条件下演示了络合试剂在纸基装置上的液体流向控制与检测,结果如图4所示。由图4可知,在纸基装置中心加样区加入待测液体后,液体会随着预先设计好的通道流向检测区域与显色剂反应,该过程反

装置反应前后的颜色变化图像,通过Photoshop提取比色单元的RGB值,通过欧氏距离计算实现对5种金属离子的定量检测。

2 结果与分析

2.1 微流控纸基装置设计与制备

相较于单一指示剂体系,多检测单元阵列通过各单元与特定目标物反应产生的特征显色响应,可实现对多种金属离子的同步识别与区分。但现有传感阵列常因传感元件材料复杂而面临规模化应用受限的挑战。因此,试验提出基于常见络合显色剂构建新型检测体系:通过引入掩蔽剂抑制干扰离子,建立络合试剂与目标金属离子(Al^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+})的一对一特异性识别模式,最终实现5种金属离子的精准判别。经筛选,选择ATA、DZ、DPC、DDTC和EBT 5种络合指示剂(图2)构建比色阵列以实现 Al^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 的检测。

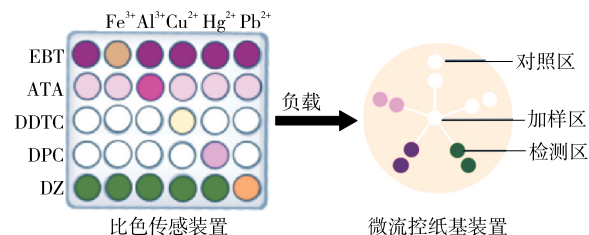


图3 纸基装置设计示意图

Figure 3 Design schematic diagram of the paper-based device

应迅速,10 s内可完成反应。等待纸基装置上水印干燥消失后,可以通过检测区与对照区的颜色对比判别金属离子的存在以及种类。

负载了络合显色剂的纸基装置如图5所示,自上到下顺时针依次为ATA、DDTC、DPC、DZ和EBT试剂。由图5可知,纸基与金属离子反应前后有明显的颜色变化,表明可以同时检测5种金属离子,且结果可直接通过肉眼观察得到。

为定量评估装置对5种金属离子(Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+})的检测选择性,采用总欧氏距离(ED)表征络

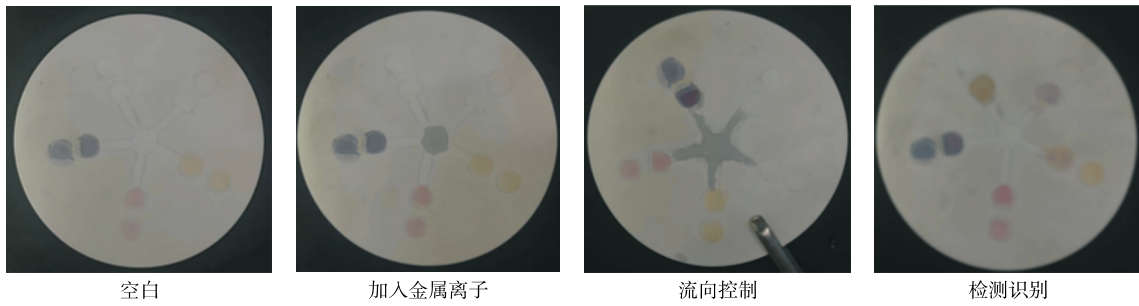


图 4 微流控纸基装置检测模式

Figure 4 Detection mode of the microfluidic paper-based device

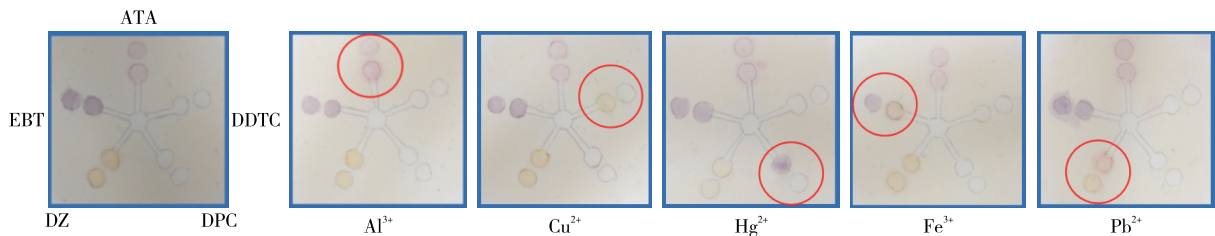


图 5 纸基与 5 种金属离子反应的颜色变化

Figure 5 Color changes upon reaction of paper with five metal ions

合显色剂与目标离子反应的整体颜色变化。通过装置与待测的 5 种金属离子以及其他常见干扰金属离子 (Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+}) 的反应考察其选择性。通常情况下,络合比色试剂容易与多种金属离子发生显色反应,因此需要通过添加屏蔽剂,实现对单一金属离子的特异性识别。

在 ATA 检测铝离子过程中,通常容易受到 Fe^{3+} 的干扰,可通过加入抗坏血酸与盐酸羟胺的方法屏蔽 Fe^{3+} 的干扰。其中屏蔽剂为 50 g/L 抗坏血酸、25 g/L 盐酸羟胺各 1 mL。各离子对 DDTC 体系的干扰较小,在加入柠檬酸铵 (25 g/L, 1 mL) 后可以达到对 Cu^{2+} 较好的选择性检测。由于 DZ 与常见重金属均会络合显色,因此通过添加一些掩蔽剂,掩蔽大多数金属离子的干扰,达到检测 Pb^{2+} 的目的,加入氨性盐酸羟胺 (25 g/L, 1 mL) 及柠檬酸铵 (25 g/L, 1 mL) 混合液可以防止其他金属离子的干扰,且使溶液 pH 值保持在弱碱性,使其反应具有针对性。EBT 也易与常见金属离子发生络合反应,通常可通过添加 EDTA 和柠檬酸钠 (25 g/L, 1 mL) 进行简单掩蔽,达到对 Fe^{3+} 的特异性检测。

基于反应后显色区 RGB 值计算的 ED 分布如图 6 所示。由图 6 可知,在掩蔽剂存在条件下,5 组络合试剂体系均表现出对特定目标离子的强响应信号,而对非目标离子的交叉响应显著降低,证实了该装置可实现金属离子的一对一特异性识别。

灵敏度是评估该纸基装置应用价值的一项重要指

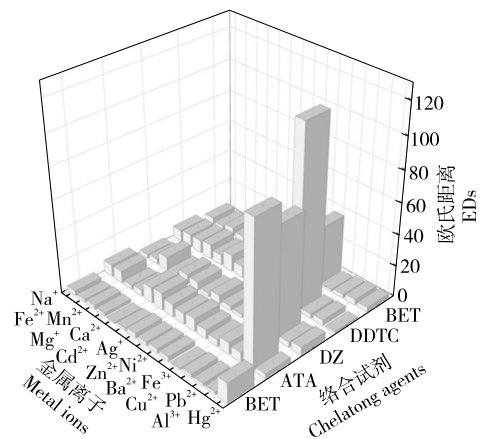


图 6 5 种络合试剂与不同金属离子反应后的 ED

Figure 6 ED after the reactions of five complexing reagents with different metal ions

标,中国对于生活饮用水及环境中一些常见金属的国标规定限量见表 1。

由图 7 可知,当金属离子浓度为 $1 \mu mol/L$ 时,该装置对待测离子仍有明显的色变响应,其中 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 3 种离子的检出限满足 GB 5749—2022 中的限量要求,对于 Pb^{2+} 的检出限满足 GB 5084—2021 的要求。而该装置对 Hg^{2+} 离子的检测能力与国标要求仍存在一定的差距。

2.3 微流控纸基装置在实际样品中的应用

选取自来水、茶和果汁为实际样品,在实际样品中分别加入 5 种金属离子 ($2 \mu mol/L$) 后滴加在纸基装置的加

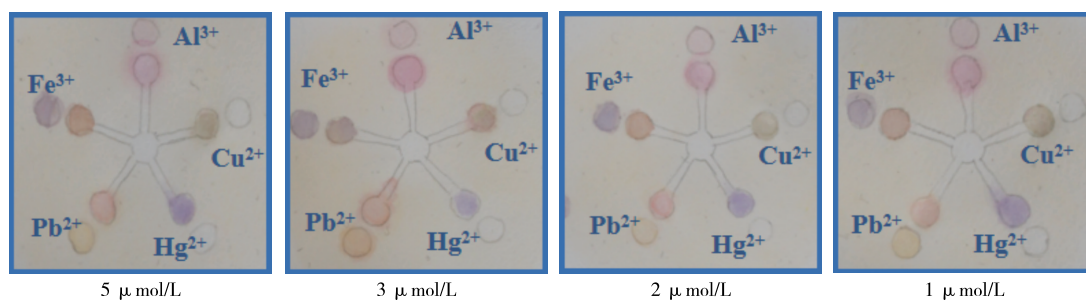


图7 低浓度下纸基装置对金属离子的检测能力

Figure 7 Detection capability of the paper-based device for metal ions at low concentrations

表1 部分金属国标限量

Table 1 Standards for some metal residues

金属类别	适应范围	限量/(mol·L ⁻¹)	国标
铅	生活饮用水	4.8×10^{-8}	GB 5749—2022
	农业用水区	1.0×10^{-6}	GB 5084—2021
汞	生活饮用水	5.0×10^{-9}	GB 5749—2022
铁	生活饮用水	5.4×10^{-6}	GB 5749—2022
铜	生活饮用水	1.5×10^{-5}	GB 5749—2022
铝	生活饮用水	7.4×10^{-6}	GB 5749—2022

样区,观察反应前后纸基上的颜色变化,结果如图8所示。由图8可知,在实际样品检测中,纸基装置仍可以实现对5种金属离子的同时检测,表明试验制备的纸基装置具有检测复杂基质中样品的能力。

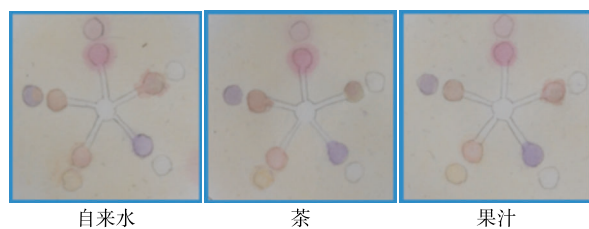


图8 纸基装置在实际样品中的检测

Figure 8 Detection of the paper-based device in actual samples

3 结论

以纸基为载体,络合试剂与掩蔽剂共同作用选择性抑制干扰离子为基础,构建了一种微流控纸基装置,实现了各显色剂对目标金属离子的一对一特异性响应。结果表明,该装置具有成本低、制备简单、原料易获得、响应快速(10 s)、选择性好等优势,且能够实现在实际样品(自来水、茶、果汁)中对金属离子的检测。但目前仍存在检出限达不到国标要求的弊端,后续应致力于融合新技术、新

材料、新思路,在现有的基础上提升检测灵敏度。

参考文献

- [1] XU L, DAI H P, SKUZA L, et al. Integrated survey on the heavy metal distribution, sources and risk assessment of soil in a commonly developed industrial area[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022, 236: 113462.
- [2] UGULU I, KHAN Z I, BIBI S, et al. Evaluation of the effects of wastewater irrigation on heavy metal accumulation in vegetables and human health in the cauliflower example[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2024, 112(3): 44.
- [3] KILIÇ ALTUN S, PAKSOY N, AYDEMIR M E. Comprehensive risk assessment of lead concentrations in chicken, quail, and duck egg albumen and yolk using Monte Carlo simulations[J]. *Food Chem Toxicol*, 2024, 193: 114987.
- [4] LIU Z P, WANG L, YAN M J, et al. Heavy metal synergistic pollution risk assessment in the soil-crop system of the Nanyang basin[J]. *Scientific Reports*, 2025, 15(1): 19937.
- [5] 汪霞丽, 言剑, 张丽, 等. 市售韭菜中农药残留及重金属污染状况[J]. *食品与机械*, 2022, 38(10): 76-81.
WANG X L, YAN J, ZHANG L, et al. Analysis of pesticide residues and heavy metal pollution in leek[J]. *Food & Machinery*, 2022, 38(10): 76-81.
- [6] 徐昊阳, 王冉冉, 姚帮本, 等. 便携式重金属电化学传感器研制及其在大米重金属检测中的应用[J]. *食品与机械*, 2024, 40(7): 37-42.
XU H Y, WANG R R, YAO B B, et al. Development of portable electrochemical sensor for heavy metals and application of detection of heavy metals lead and cadmium in rice[J]. *Food & Machinery*, 2024, 40(7): 37-42.
- [7] KHALIL S, ELNAGGAR A Y. Selective membrane sensor for aluminum determination in food products, real samples and standard alloys[J]. *Membranes*, 2021, 11(7): 504.
- [8] PARAMPARAMBATH S, OFLAZ K, GEETHA M, et al. A

- dual approach to detecting iron ions and analyzing water quality [J]. *Chemistry Africa*, 2025, 8(3): 1 115-1 126.
- [9] LI W T, ZHANG L M, JIANG N J, et al. Fabrication of orange fluorescent boron-doped graphene quantum dots for Al^{3+} ion detection[J]. *Molecules*, 2022, 27(19): 6 771.
- [10] WIJAYA A R, OHDE S, SHINJO R, et al. Geochemical fractions and modeling adsorption of heavy metals into contaminated river sediments in Japan and Thailand determined by sequential leaching technique using ICP-MS[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2019, 12(6): 780-799.
- [11] 王素利, 曹钧, 丁伟, 等. 基于低共熔溶剂的液液微萃取—石墨炉原子吸收光谱法测定牛奶中的镉[J]. *食品与机械*, 2023, 39(7): 68-72, 151.
- WANG S L, CAO J, DING W, et al. Determination of cadmium in milk samples using deep eutectic solvent based liquid-liquid microextraction-graphite furnace atomic absorption spectrometry system[J]. *Food & Machinery*, 2023, 39(7): 68-72, 151.
- [12] OMEJE K O, EZEMA B O, OKONKWO F, et al. Quantification of heavy metals and pesticide residues in widely consumed Nigerian food crops using atomic absorption spectroscopy (AAS) and gas chromatography (GC) [J]. *Toxins*, 2021, 13(12): 870.
- [13] 刘兰英, 吕新, 李莹, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定海带中镉含量的不确定度评定[J]. *食品与机械*, 2022, 38(5): 47-52.
- LIU L Y, LU X, LI Y, et al. Uncertainty evaluation of cadmium content in kelp (*Laminaria Japonica*) by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. *Food & Machinery*, 2022, 38(5): 47-52.
- [14] LI L, CIREN D X, CHEN Z B. Gold nanoparticles-based dual-channel colorimetric array sensors for discrimination of metal ions[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(12): 18 270-18 275.
- [15] XIA L, LUO F, NIU X J, et al. Facile colorimetric sensor using oxidase-like activity of octahedral Ag_2O particles for highly selective detection of Pb(II) in water[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 915: 170025.
- [16] YANG Y X, ZHANG W Y, FAN Y, et al. Porphyrin-based Schiff base fluorescent probe: mercuric ion recognition by naked eye colorimetric analysis and application of test strip detection[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2024, 1 312: 138506.
- [17] 刘林波, 蒋卓, 申旋旋, 等. 微流控系统中微泵和微阀的研究与挑战[J]. *食品与机械*, 2024, 40(2): 9-20, 27.
- LIU L B, JIANG Z, SHEN X X, et al. Research and challenges of micropumps and microvalves in microfluidic systems[J]. *Food & Machinery*, 2024, 40(2): 9-20, 27.
- [18] XIA L, LUO F, NIU X, et al. Facile colorimetric sensor using oxidase-like activity of octahedral Ag_2O particles for highly selective detection of Pb(II) in water[J]. *Sci Total Environ*, 2024, 915: 170025.
- [19] HOLMAN J B, SHI Z D, FADAHUNSI A A, et al. Advances on microfluidic paper-based electroanalytical devices[J]. *Biotechnology Advances*, 2023, 63: 108093.