

# 一种基于钴的丝网印刷磷酸盐传感器研究

朱磊<sup>1</sup>,周小红<sup>2</sup>,施汉昌<sup>1\*</sup> (1.清华大学环境科学与工程系,环境模拟与污染控制国家重点联合实验室,北京100084; 2.浙江清华长三角研究院,浙江 嘉兴 314006)

**摘要:** 采用丝网印刷技术制备用于水中磷酸盐检测的传感器,其中,掺有钴粉的碳浆为工作电极,银/氯化银浆为参比电极.在 25℃下,对于用 pH 为 4.0 邻苯二甲酸氢钾(KHP)缓冲溶液配制的浓度梯度为  $1 \times 10^{-5} \sim 0.1 \text{ mol/L}$  的  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  溶液,钴碳比为 1:7 磷酸盐丝网印刷电极有良好的能斯特响应,响应斜率为  $-41.63 \text{ mV/decade}$ ,检测限为  $5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ ,响应时间为 60s,稳定性较好.丝网印刷电极的重现性很好,测量同一溶液,同一钴碳比的丝网印刷电极的相对误差小于 1%,不同钴碳比的丝网印刷电极的相对误差小于 3.5%.

**关键词:** 磷酸盐传感器; 钴粉; 丝网印刷; 电位测量法

中图分类号: X132 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2010)10-1344-05

**A disposable cobalt-based phosphate sensor based on screen printing technology.** ZHU Lei<sup>1</sup>, ZHOU Xiao-hong<sup>2</sup>, SHI Han-chang<sup>1\*</sup> (1.State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2.Yangtze Delta Region Institute of Tsinghua University, Jiaxing 314006, China). *China Environmental Science*, 2010,30(10): 1344~1348

**Abstract:** A cobalt-based phosphate sensor was successfully fabricated by using the screen printing technology for the determination of phosphate concentration in the aqueous solution. The disposable sensor consisted of fully integrated cobalt (Co) electrode, which was a layer of carbon conductive ink (C) physically doped with Co powder, and Ag/AgCl reference electrode. At 25℃ and the Co/C ratio of 1:7, the cobalt-based phosphate sensor showed strong stability and phosphate-selective potential response was in the range of  $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  to  $10^{-1} \text{ mol/L}$ , yielding a detection limit of  $5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$  and a slope of  $-41.63 \text{ mV/decade}$  in acidic solution (pH 4.0, potassium hydrogen phthalate buffer) for  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . The response time of the screen-printed electrode was about 60s. The proposed screen printed sensor also exhibited significant reproducibility with a small repeated sensing deviation (i.e. relative standard deviation (R.S.D.) < 1%) on a single sensor and a small electrode-to-electrode deviation (i.e. R.S.D. < 3.5%).

**Key words:** phosphate sensor; cobalt powder; screen printing; potentiometry

在磷酸盐的检测上,离子选择性电极(ISE)是常用的一种手段.近来,随着电分析技术的发展,磷酸盐离子选择性电极的开发有了很大的进展.1995年,Xiao等<sup>[1]</sup>首先提出金属钴作为敏感材料,在酸性条件下,对  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  满足能斯特(Nernst)响应.1996年,Meruva等<sup>[2]</sup>对该响应机理进一步分析后认为,金属钴对  $\text{PO}_4^{3-}$  的响应取决于溶液的 pH 值、离子强度、缓冲溶液和搅拌速率,并提出混合响应电势的机理,即首先在金属钴表面形成氧化钴,然后在不同 pH 值条件下,氧化钴与溶液中的  $\text{PO}_4^{3-}$  反应生成磷酸钴,沉淀在电极表面,通过测定响应电势的大小间接获得溶液中  $\text{PO}_4^{3-}$  的浓度值.但是,钴棒电极的响应受水中溶解氧的

影响较大,检测限较高.

丝网印刷电极以丝网印版作模具,具有良好的电化学性能和相对简单的制作工艺,制作的电极大小可以改变,可以微型化和集成化,一致性好,成本低廉,易于大规模生产<sup>[3-20]</sup>.本研究采用一种掺钴的丝网印刷电极,测定水样中的磷酸盐浓度.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与设备

试剂:所有的试剂均为分析纯,使用的是去离

收稿日期: 2010-02-02

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(Y5080009)

\* 责任作者, 教授, hanchang@mail.tsinghua.edu.cn

子水.标准溶液为用 0.025mol/L 的邻苯二甲酸氢钾(KHP)缓冲溶液配制的不同浓度的  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  溶液,并加入少量的 KOH 使其 pH 值为 4.0.

作为参比电极的银/氯化银浆,购于美国杜邦公司 DuPont,产品号为 5876;银浆,用于导电轨道,购于 Acheson 公司;碳浆为日本 Jujo 公司的 JELCON CH-1;绝缘层的 JECLON 绝缘油墨,采购自上海敏太公司.钴粉(直径小于 150 目,99.98%)购于美国 Sigma-Aldrich,其余化学试剂购于北京化学试剂公司.

实验设备:MT-500M 精密马达印刷机,电化学测试均使用上海辰华公司生产的电化学工作站(CHI 660),饱和银/氯化银参比电极,购于北京博远祥德科学仪器有限公司,丝网印刷网版(上海敏太公司加工制作).

## 1.2 电极的制备

采用单底聚酯基片(PET,购于河北乐凯公司)做基片,以丝网印刷工艺在基片上制作对磷酸盐具有选择性响应的钴工作电极和银/氯化银浆的参比电极;以及在钴工作电极和参比电极上印刷绝缘油墨层以形成印刷钴传感器.掺钴的碳浆电极和参比电极为直径 1.5mm 的圆盘电极,印刷碳浆作为引线端子,银导电轨道连接工作电极和引线碳电极.电极的制备共需要 6 块丝网印刷网版.

制作丝网印刷电极的基本流程: PET 薄膜上印刷掺有 KCl 粉末的绝缘浆料,在 100℃的烘箱中烘 15min;用 Ag/AgCl 浆料印制参比电极,在 120℃的烘箱中烘 10min;在参比电极表面印刷一层掺有 KCl 粉末的绝缘浆料,并在 100℃的烘箱中烘 15min;用掺有钴粉的导电碳浆印制工作电极,在 120℃的烘箱中烘 10min;用 Ag 浆印制银导电轨道,在 120℃的烘箱中烘 10min;用导电碳浆印制接线端,并在 120℃的烘箱中烘 10min;最后,印刷蓝色油墨作为绝缘层,在 100℃的烘箱中烘 15min;烘好后,用裁纸刀切割.

## 1.3 实验方法

本研究以 0.025 mol/L 的 KHP 缓冲溶液为溶剂,配制浓度梯度为  $1 \times 10^{-6} \sim 0.1 \text{ mol/L}$  的  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  溶液,首先考察了 4 种掺钴量(即 Co/C 比为 1:7,1:8,1:9 和 1:19)条件下的电极 Nernst 响应情

况,其中不同 Co/C 比的电极数各为 20 根,从而确定最佳 Co/C 比;再考察掺钴丝网印刷电极对  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  溶液的动态响应能力,检测下限,稳定性以及重现性.

电极测量前,溶液先进行电磁搅拌,混合均匀;测量时,停止搅拌,以防止电磁搅拌对电极测量电位的影响.所有电极电位的测量实验均在 25℃下进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 掺钴量对电极性能的影响

碳浆中的掺钴量对钴电极的性能有重要影响.图 1a 显示了不同 Co/C 比电极测量电压的平均值和偏差,图 1b 反映了不同 Co/C 比电极的标定曲线.

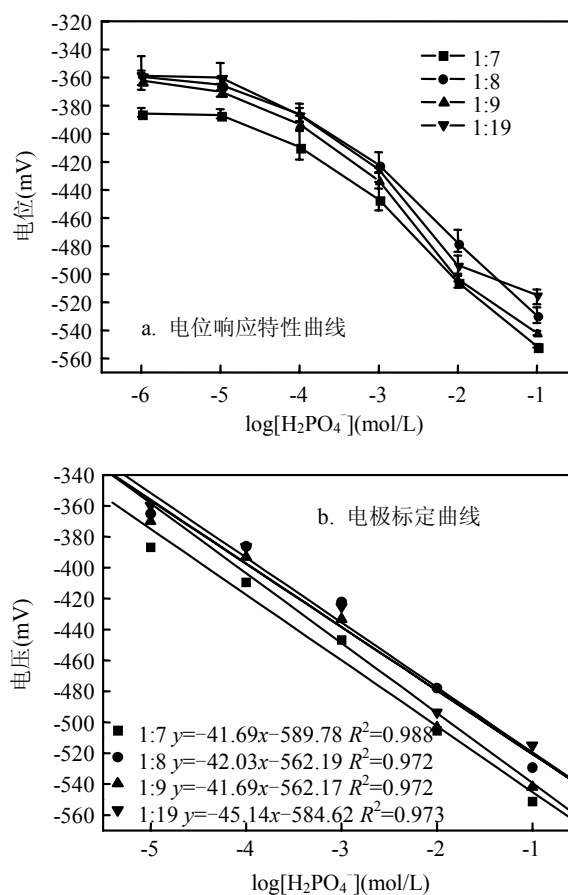


图 1 不同 Co/C 比制备的磷酸盐电极的电位响应特性和标定曲线

Fig.1 Potentiometric response and calibration curve of the phosphate sensors with different ratios of cobalt power and carbon conductive ink

由图1可知,磷酸盐电极在高Co/C比条件下有更灵敏的响应及较低的检测下限.在Co/C比1:7的条件下, $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 浓度为 $10^{-5}\sim 10^{-1}\text{mol/L}$ 范围电极的平均响应斜率为 $-41.69\text{ mV/decade}$ ,因而在本实验中,所有电极特性均由Co/C比1:7的电极测量获得.

## 2.2 电极的电动势(EMF)动态响应曲线及检测下限

本研究中,掺钴的丝网印刷电极在使用前,必须先先在 $0.025\text{mol/L}$ 的KHP缓冲溶液中浸泡15min,从而在电极表面形成一层氧化钴的敏感膜;而后再将电极浸泡在 $10^{-4}\text{mol/L}$ 的 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 溶液中,直至工作电极与饱和银/氯化银参比电极之间的电位稳定.上述阶段为电极活化阶段,活化后电极获得对 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 的敏感性<sup>[4]</sup>.

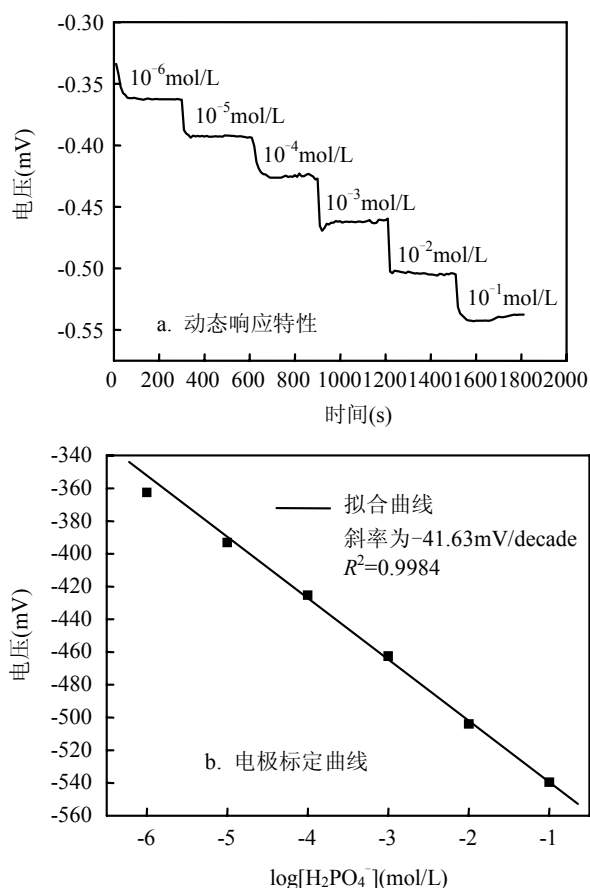


图2 不同 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 浓度下(pH 4.0)掺钴磷酸盐电极的动态响应特性和标定曲线

Fig.2 Potentiometric response of the phosphate sensor in different concentrations of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  at pH 4.0: dynamic measurement and calibration curve in the range of  $1\times 10^{-5}\sim 0.1\text{mol/L H}_2\text{PO}_4^-$

图2a为掺钴电极对不同梯度 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 标液的EMF动态响应曲线,电极电位在约60s的时间内达到稳定.由图2a所绘制标准线性曲线如图2b所示.可以看出在 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 浓度为 $1\times 10^{-5}\sim 0.1\text{mol/L}$ 范围内,电极对 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 具有Nernst响应,响应斜率为 $-41.63\text{mV/decade}$ ,检测下限为 $5\times 10^{-6}\text{mol/L}$ .

大部分情况下<sup>[11-13]</sup>,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 被认为是钴电极响应最为灵敏的离子.电极对梯度溶液的响应斜率越大,表明电极的敏感性越强.在Xiao等<sup>[1]</sup>的研究中,钴棒对 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 的响应斜率为 $-55\text{mV/decade}$ .将钴棒电极与流动注射分析结合,De Marco等<sup>[5]</sup>获得的对 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 的响应斜率为 $-58.7\text{mV/decade}$ ; Parra等<sup>[6]</sup>获得的对 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 的响应斜率为 $-47\text{mV/decade}$ .对于微机电系统(MEMS)工艺制备的芯片式钴传感器,获得的对 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 的响应斜率约为 $-32.5\text{mV/decade}$ .本实验中电极对 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 的响应斜率为 $-41.63\text{mV/decade}$ ,具有良好的灵敏性.

此外,研究还考察了掺钴丝网印刷电极对 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 溶液响应信号的稳定性.图3为30min时间内电极对 $10^{-4}\text{mol/L KH}_2\text{PO}_4(\text{pH}4.0)$ 溶液的响应情况,电极电压的波动幅度在 $1\text{mV}$ 左右.与Zou等<sup>[6]</sup>报道的芯片式传感器相比较,电极信号稳定性相当,且能够满足一次性电极的需求.

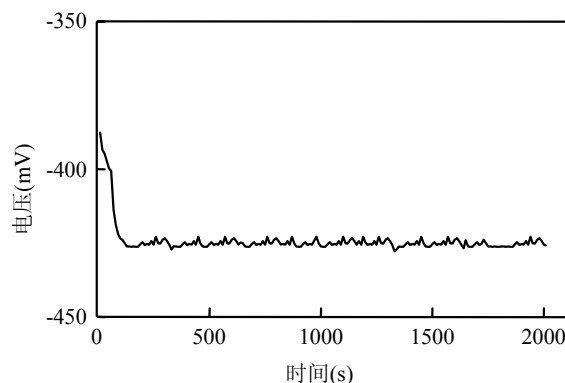


图3 磷酸盐电极在 $10^{-4}\text{mol/L KH}_2\text{PO}_4(\text{pH}4.0)$ 溶液中的长期电位响应特性

Fig.3 Long-term potentiometric response of the phosphate sensor in  $10^{-4}\text{mol/L KH}_2\text{PO}_4$  at pH4.0

## 2.3 电极的重现性

对于批量化生产,特别是一次性电极的批量

化生产而言,电极性能具有良好的可重复性是非常重要的因素<sup>[10]</sup>.电极的重现性通过 2 个指标考察,一是电极重复测量同一种溶液时的电位响应差异性,及不同电极对同一种溶液的电位响应差异性考察.

图 4 为采用 3 根 Co/C 比 1:7 的电极分别测量  $10^{-5}$  mol/L  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  标准溶液 10 次获得的测量值的比较.由图 4 可知,电极在 10 次测量过程中具有良好的重复性,10 次测量中获得的平均值分别为  $(-392.83 \pm 3.87)$  mV、 $(-394.3 \pm 1.46)$  mV、 $(-401.99 \pm 1.53)$  mV,相对标准偏差(R.S.D.)分别是 0.99%、0.37%、0.38%.实验结果与报道过的钴棒测量的重现性能相比具有优势(3.0% R.S.D.<sup>[7]</sup>, 3.8% R.S.D.<sup>[8]</sup>),并且略优于芯片式磷酸盐传感器的重现性能(0.6% R.S.D.<sup>[6]</sup>).

不同传感器对同一测量溶液的差异可通过图 1a 获得.由图 1a 可知,不同 Co/C 比的 20 根电极对  $10^{-5} \sim 10^{-1}$  mol/L 标准溶液的测量差异性为 1.2% R.S.D.~3.5% R.S.D.,其中 Co/C 比 1:7 电极的测量差异性范围为 2.7% R.S.D.,性能略低于芯片式磷酸盐传感器(2.5% R.S.D.<sup>[5]</sup>).

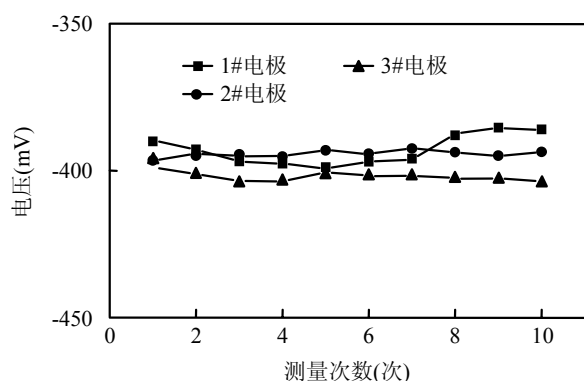


图 4 3 根同一类型电极对  $10^{-5}$  mol/L  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  溶液的 10 次重复测量值

Fig.4 Potential responses to 10-time repeated detections of  $10^{-5}$  mol/L  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  to three phosphate sensors of the same type

### 3 结论

3.1 本研究提出了一种新的基于钴的磷酸盐丝网印刷电化学传感器结构和制备方法,在基片上

印刷掺杂钴粉的导电碳浆,制备对磷酸盐具有选择性响应的工作电极;在基片上印刷银/氯化银浆层,并在银/氯化银浆层上印刷掺杂氯化钾粉末的绝缘油墨层,制备参比电极.最后在工作电极和参比电极之上印刷绝缘油墨层以形成丝网印刷钴传感器.

3.2 本实验条件下优化后的 Co/C 比为 1:7,在  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  浓度为  $1 \times 10^{-5} \sim 0.1$  mol/L 范围内,电极对  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  具有 Nernst 响应,斜率为  $-41.63$  mV/decade,检测下限为  $5 \times 10^{-6}$  mol/L,线性度为  $R^2=99.84\%$ .用相同传感器对磷酸盐标准溶液进行 10 次测量,R.S.D.为 0.37%~0.99%;用 20 根传感器对不同浓度磷酸盐标准溶液进行测量,测量差异为 1.2% R.S.D~3.5% R.S.D..

### 参考文献:

- [1] Xiao Dan, Yuan H-Y, Li J, et al. Surface-modified cobalt-based sensor as a phosphate-sensitive electrode [J]. Analytical Chemistry, 1995,67:288-291.
- [2] Ravi K Meruva, Mark E Meyerhoff. Mixed potential response mechanism of cobalt electrodes toward inorganic phosphate [J]. Analytical Chemistry, 1996,68:2022-2026.
- [3] Zheng Dehai, Zheng Junming, Shen Qing. Technics on Screen-preening [M]. Beijing: Printing Industry Press, 2000:1-2.
- [4] Woo Hyoung Lee, Youngwoo Seo, Paul L Bishop. Characteristics of a cobalt-based phosphate microelectrode for in situ monitoring of phosphate and its biological application [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2009,137:121-128.
- [5] De Marco R, Pejic B, Chen Z. Flow injection potentiometric determination of phosphate in waste waters and fertilizers using a cobalt wire ion-selective electrode [J]. Analyst, 1998,123:1635-1640.
- [6] Parra A, Ramon M, Alonso J, et al. Flow injection potentiometric system for the simultaneous determination of inositol phosphates and phosphate: phosphorus nutritional evaluation on seeds and grains [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53:7644-7648.
- [7] Zou Z, Han J, Jang A, et al. A disposable on-chip phosphate sensor with planar cobalt microelectrodes on polymer substrate [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2007,22:1902-1907.
- [8] Chen Z, De Marco R, Alexander P W. Flow-injection potentiometric detection of phosphates using a metallic cobalt wire ion-selective electrode [J]. Analytical Communications, 1997,34:93-95.

- [9] De Marco R, Phan C. Determination of phosphate in hydroponic nutrient solutions using flow injection potentiometry and a cobalt-wire phosphate ion-selective electrode [J]. *Talanta*, 2003, 60(6):1215–1221.
- [10] Sten O Engblom. The phosphate sensor [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 1998,13:981–994.
- [11] Aliex P, Meritxell R, Julia A, et al. Urea and thiourea based efficient colorimetric sensor for oxanions [J]. *Food Chem.*, 2005,53: 7644–7648.
- [12] Jin-Hwan Lee, Woo Hyoung Lee, P L Bishop, et al.Characteristics of a cobalt phosphate microelectrode for in situ monitoring of phosphate and its biological application[J]. *J. Micromech. Microeng.*, 2009,19,025022(6pp).
- [13] Roger C H, Kwan H F L, Phoebe Y T H. A screen-printed biosensor using pyruvate oxidase for rapid determination of phosphate in synthetic wastewater [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2005,66:377–383.
- [14] Lukasz Tymecki, Elzbieta Zwierkowska, Robert Koncki. Screen-printed reference electrodes for potentiometric measurements [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004,526:3–11.
- [15] Buklmann B. Determination of inorganic phosphate by flow injection method in the sulfocarbamide system [J]. *Analytical Chemistry*, 1997,7:219–223.
- [16] Paul P, James L. A systematic approach for testing the phosphate ions [J]. *Water Research*, 1994,3:268–271.
- [17] Kirk K L, Mcavoy B B. A novel electrode for determining the phosphate ions in natural water [J]. *Analytical Chemistry*, 1991,6:234–239.
- [18] Liu D, Chen W C, He D L, et al. A PVC membrane electrode sensing phosphate ion based on binuclear organotin [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 1996,17:1528–1531.
- [19] Glazier S A, Arnold M A. Progress in phosphate-selective electrode development [J]. *Analytical Letters*, 1989,22:1075–1088.
- [20] David B Land, Sylvan M Edmonds. Designing a novel phosphate sensor [J]. *Mikrochim ACTA*, 1996,6:1013–1024.

**致谢：**本实验的电极制作工作由浙江长三角研究院的钟平方、贾玉玲协助完成,在此表示感谢。

**作者简介：**朱 磊(1986–),男,河南信阳市人,清华大学环境科学与工程系硕士研究生,主要从事环境电化学方面的研究。

## 饮用水加氯消毒的潜在威胁

自二战以来,加氯消毒一直是确保供水水质的重要环节,但目前,加氯消毒在杀灭细菌和病毒方面的效果已逐渐弱化.浓度极低的化学污染物在消毒过程中所产生的副产品会导致饮用水加氯消毒效果变差.

活性游离氯(FAC)解决方案经常被视为 1 个黑箱,活性氯化物质在接近中性 pH 值时,通常可视为次氯酸(HOCl)的稀溶液.作为 1 种重要的活性氯化物质,含有一氧化二氯( $\text{Cl}_2\text{O}$ )的溶液,在典型的饮用水和废水处理过程中并非是普通溶液.

饮用水中含有微量污染物,例如,2002 年有  $360\times 10^4\text{kg}$  的除草剂(二甲酚草胺)被施用到了美国的农田里.研究人员指出,在每次实验中,原本在原水中的二甲酚草胺经过氯化过程后会消失,其消失的时间与氯化二甲酚草胺出现的时间一致.但 HOCl 与 FAC 的活性组成之间的模型与数据却不相符.

水溶液能吸收少量的余氯,即 FAC 的 1 种吸收途径,这可以精确地计算出其对于某特定分子所产生的反应,但事实并非如此.虽然一氧化二氯是 FAC 的 1 种存在形式,但大部分研究者在较低的浓度水平下忽视甚至没有意识到一氧化二氯的存在.如果你希望尽量减少消毒过程中所产生的副产品,就必须彻底了解氯化反应的基本原理.

苏敬华 译自《Environmental Science and Technology》, 1:3203, (2010)