

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017102004

王晓青, 孙楫舟, 佟建华, 等. 磁溅射纸基电极-方波脉冲检测铜离子[J]. 环境化学, 2018, 37(4): 897-901.

WANG Xiaoqing, SUN Jizhou, TONG Jianhua, et al. Paper-based electrode chip fabricated with magnetron sputtering for Cu(II) detection by SWV[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(4): 897-901.

## 磁溅射纸基电极-方波脉冲检测铜离子\*

王晓青<sup>1,2</sup> 孙楫舟<sup>1\*\*</sup> 佟建华<sup>1</sup> 关昕<sup>1</sup> 边超<sup>1\*\*</sup> 夏善红<sup>1</sup>

(1. 中国科学院电子学研究所传感技术联合国家重点实验室, 北京, 100190; 2. 中国科学院大学, 北京, 100190)

**摘 要** 近年来,水污染事件频繁发生,重金属离子如铜离子等因水污染可经食物链威胁人类健康,因此开展重金属离子监测具有十分重要的意义.阳极溶出伏安法准确度高,操作简单,检测设备便于微型化,适于重金属离子的现场快速检测.本文以硝酸纤维素膜为基底,采用磁控溅射技术制备的纸基金传感电极,具有比表面积大,电极表面微结构丰富等优势,无需进行敏感膜修饰,在电化学分析过程中能够实现高灵敏检测.采用方波脉冲伏安法测试了芯片对 Cu<sup>2+</sup> 的响应特性,在 5—1000 μg·L<sup>-1</sup> 范围内线性相关性良好,检测下限为 2 μg·L<sup>-1</sup>.

**关键词** 纸基传感电极, 磁控溅射, 方波脉冲法, Cu<sup>2+</sup>.

## Paper-based electrode chip fabricated with magnetron sputtering for Cu(II) detection by SWV

WANG Xiaoqing<sup>1,2</sup> SUN Jizhou<sup>1\*\*</sup> TONG Jianhua<sup>1</sup> GUAN Xin<sup>1</sup>  
BIAN Chao<sup>1\*\*</sup> XIA Shanhong<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Transducer Technology, Institute of Electronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100190, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100190, China)

**Abstract:** Water pollution incidents happen frequently in recent years. Heavy metal ions can be absorbed by the human body through the food chain and threaten the health of human beings. It is of great practical significance to monitor heavy metal ions. Anodic stripping method is one of the suitable methods for on-site heavy metal ions monitoring, because of its high accuracy and easy operation. In this paper, paper-based sensing electrode chip was fabricated on nitrocellulose blotting membrane by magnetron sputtering technology. This electrode has three-dimensional surface microstructure, which is beneficial to achieve high sensitivity detection without film modification. Using this paper-based sensing electrode for Cu<sup>2+</sup> detection by Square Wave Voltammetry (SWV), good linear relationship was displayed in the range of 5—1000 μg·L<sup>-1</sup> with the limit of detection of 2 μg·L<sup>-1</sup>.

**Keywords:** paper-based sensing electrode, magnetron sputtering, square wave voltammetry, Cu<sup>2+</sup>.

Cu<sup>2+</sup> 重金属离子检测的国标方法<sup>[1-3]</sup> 为原子光谱法、质谱法、紫外-可见分光光度法等,这些方法具

2017 年 10 月 20 日收稿 (Received: October 20, 2017).

\* 国家自然科学基金 (61401433, 61671433) 和 973 项目 (2015CB352100) 资助.

**Supported by** the National Natural Science Foundation of China (61401433, 61671433) and National Basic Research Program of China (2015CB352100).

\*\* 通讯联系人, Tel: 010-58887187, E-mail: sunjizhou628@163.com, cbian@mail.ie.ac.cn

**Corresponding author,** Tel: 010-58887187, E-mail: sunjizhou628@163.com, cbian@mail.ie.ac.cn

有灵敏度高,选择性强等优势,但是设备复杂,分析成本高,维护管理困难,适用范围受限.阳极溶出伏安法<sup>[4]</sup>在电化学分析中应用较广,准确度高,操作方便,适于设备的微型化.工作电极是电化学分析中的核心,目前,传统的工作电极多为固态电极,通常采用敏感膜修饰等方法提高灵敏度和特异性.如周等<sup>[5]</sup>采用  $\text{Bi}^{3+}$  修饰玻碳电极(GC)电极,同时测定  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ ;Zhu 等<sup>[6]</sup>通过制备复合电化学聚合吡咯和多壁碳纳米管作为敏感材料,修饰柱状金电极,提高对  $\text{Pb}^{2+}$  的检测性能.2007 年以来,纸基传感器不断发展<sup>[7]</sup>.许多研究者将纸基传感器应用于重金属离子检测<sup>[8-11]</sup>,如 Feng 等<sup>[12]</sup>通过化学改性,在纸基材料上构造亲疏水区域,形成传感器阵列,根据比色法,定性分析  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  等重金属离子.

常见的纸基传感器的制备方法有<sup>[13-15]</sup>:蜡印技术、喷墨打印技术、丝网印刷技术等,操作十分简单,但是这些方法制备得到的纸基电极为厚膜电极,纸基材料自身的立体结构未被利用,与固态材料做基底时形貌相似.本文以硝酸纤维素膜(NC膜)为基底材料,采用磁控溅射技术制备纸基金传感电极,在保持纸基材料空间结构的基础上,在其上溅射纳米金 Au 薄膜.相较于传统电化学电极,电极表面呈现规则的立体纤维结构,具有更大的比表面积.微观下,纸基金传感电极相当于三维电极,有利于提高检测灵敏度.

## 1 实验部分(Experimental section)

### 1.1 实验设备与试剂

超高真空磁控溅射设备(中国),S-4800 型冷场发射扫描电子显微镜(日本),Reference 600 型电化学分析仪(美国),全自动内校天平(德国),数字式 pH 检测仪(上海雷磁公司),数字万用表,数显游标卡尺等.

0.45  $\mu\text{m}$  硝酸纤维素膜(GE 医疗集团),五水硫酸铜、无水乙酸钠、冰醋酸、氯化钾、铁氰化钾、亚铁氰化钾(西陇化工股份有限公司),95%浓硫酸(北京试剂厂).所有化学试剂级别为分析纯,实验用水为去离子水,实验在室温下完成.

### 1.2 纸基传感芯片的设计与制备

采用机械加工技术制作掩模板(自定义溅射图形),应用磁控溅射技术沉积纳米金,制备集成工作电极、对电极和参比电极的纸基传感芯片.设置磁控溅射参数(校准后,磁控溅射仪溅射速率为  $100 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ ),溅射厚度为  $750 \text{ \AA}$  的金薄膜.

通过涂蜡进行疏水处理,在片上形成有效的亲/疏水区域,控制电极的有效工作区域.在预留参比电极处均匀涂覆  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  浆,热固化 10 min 后形成纸基简易参比电极.制备封装完毕的纸基传感芯片如图 1 所示.

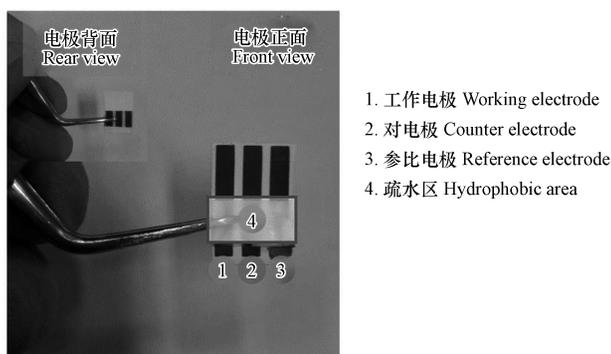


图 1 纸基传感芯片实物图

Fig.1 Image of paper-based electrode chip

### 1.3 溶液配制与检测方法

实验所用缓冲溶液为  $\text{pH}=4.50$  的醋酸-醋酸钠溶液,并用该缓冲溶液稀释  $\text{Cu}^{2+}$  标液,得到不同浓度的测试样液后,采用方波脉冲法(SWV)测定其响应曲线.

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 纸基传感器电极芯片形貌表征

采用 S-4800 扫描电镜分别对纸基材料 (NC 膜) 及制备完成的纸基金传感电极进行微观形貌表征, 如图 2 所示。

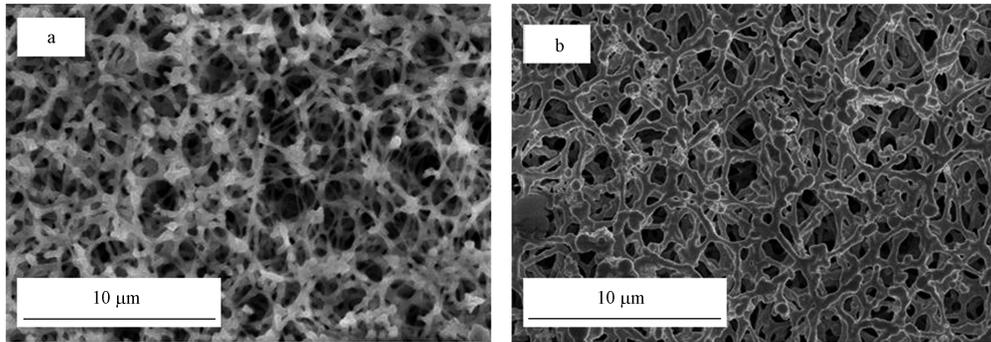


图 2 纸基材料(a)及纸基传感电极(b)的 SEM 表征图

Fig.2 SEM images of (a) NC-paper, (b) Au sputtered on NC-paper

由图 2 可知, 微观上, NC 膜呈规则的立体纤维网状结构, 导电性差, 纤维表面平滑; 在 NC 膜上溅射 Au 后, 导电性增强, 纤维表面变得粗糙, 但基本保持原有空间结构, 金颗粒在纤维表面附着。

### 2.2 纸基工作电极电化学特性测试

分别用商用柱状金电极和制备好的纸基金电极作为工作电极, 测试它们在  $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  铁氰化钾-亚铁氰化钾溶液中的电化学特性, 结果如图 3 所示。其中, 用商用金电极作工作电极时, 扫描速度设置为  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 为表征纸基工作电极的特性, 测试了不同扫描速度对氧化还原峰电流的影响, 扫描速度依次为: 16、25、50、64、81、100  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

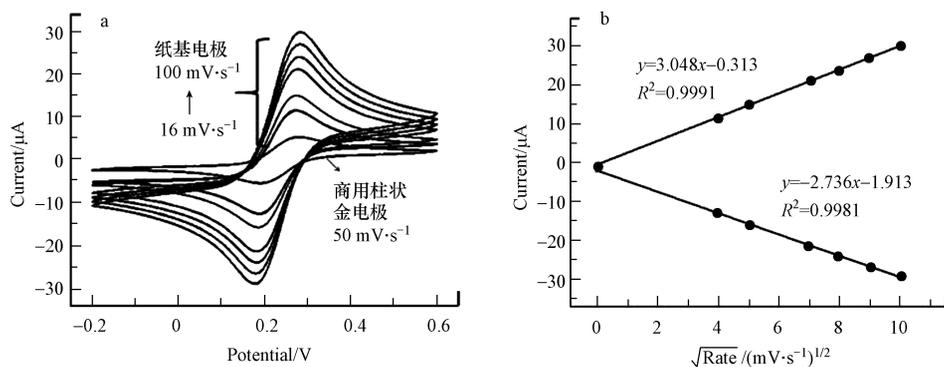


图 3 (a) 商用金电极 ( $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) 和纸基工作电极 (不同扫描速度) 在  $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  溶液中的循环伏安曲线及 (b) 纸基电极氧化还原峰电流与扫描速度平方根的关系图

Fig.3 (a) Cyclic voltammograms in  $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  solution of Au electrode at  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  and paper-based working electrode at different rates; (b) paper-based working electrode's relationship between the redox peak current and the square root of scan rates

由图 3a 可知, (1) 扫描速度相同时, 纸基金电极作工作电极时, 峰电流大于商用金电极的峰电流。计算单位面积峰电流可得:

$$I_{\text{Paper-Au}} = 7.31 \mu\text{A} \cdot \text{mm}^{-2} \quad I_{\text{Au}} = 6.85 \mu\text{A} \cdot \text{mm}^{-2}$$

由此可知, 纸基工作电极单位面积电流响应值大于商用柱状金电极, 灵敏度较高; 纸基工作电极: 随着扫描速度的增加, 氧化还原峰电流逐渐增大; 正向扫描和负向扫描: 峰电流值变化趋势保持一致。

分析扫描速度与峰电流的关系,由图 3b 可知,氧化还原峰电流与扫描速度的平方根呈正比,说明电极表面反应过程受扩散控制,满足所需电化学检测特性的要求。

### 2.3 纸基金传感电极芯片对 $\text{Cu}^{2+}$ 的电化学响应

配制不同浓度的  $\text{Cu}^{2+}$  标准样液,采用方波脉冲法测试纸基传感对  $\text{Cu}^{2+}$  的电化学响应,已知  $\text{Cu}^{2+}$  的氧化还原电位为 0.3 V。

检测步骤如下:(1)清洗.电位 1 V,时间 90 s;(2)富集.电位 -0.2 V,时间 120 s;(3)扫描.电位 -0.2 V—+0.6 V,频率 25 Hz,脉冲高度 25 mV,扫描步进 5 mV。

实验测试了 5—1000  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Cu}^{2+}$  的响应结果,绘制电化学响应曲线并分析浓度与峰电流的线性关系,如图 4 所示,其中, $\text{Cu}^{2+}$  浓度从下至上依次为 5、13、25、50、85、200、500、100  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

分析可知,随着溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  浓度的增加,响应电流逐渐增大。5—200  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内,线性方程: $y=0.0174x+1.0219$ ,线性相关性系数为 0.9932,线性关系良好,检测下限为 2  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。200—1000  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内,线性方程: $y=0.0107x+2.7184$ ,线性相关性系数为 0.9886。GB3838—2002 地表水环境质量标准中,规定 I 类水中  $\text{Cu}^{2+}$  浓度小于 10  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,该纸基传感电极满足  $\text{Cu}^{2+}$  测试需求。

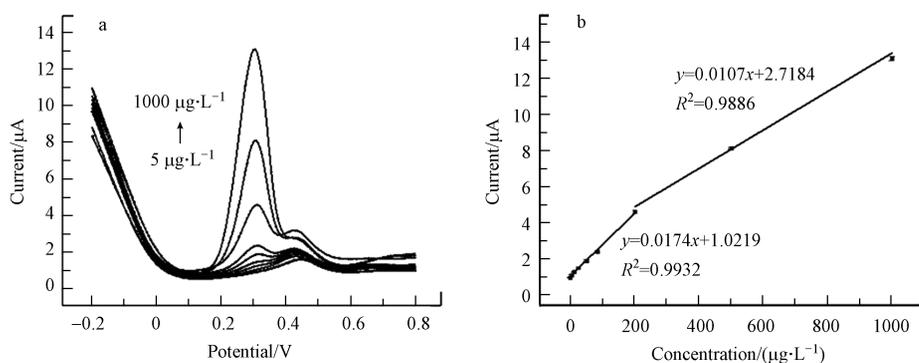


图 4 纸基传感芯片对  $\text{Cu}^{2+}$  的电化学响应图 (a) 及线性关系 (b)

Fig.4 (a) Electrochemical response of  $\text{Cu}^{2+}$  on paper-based electrode chip by SWV;  
(b) Linear relationship of paper-based electrode chip for  $\text{Cu}^{2+}$

### 2.4 实验参数优化

采用方波脉冲法检测  $\text{Cu}^{2+}$  时,实验参数的设置会对实验结果产生影响,本文分别对富集时间、富集电位、溶液 pH 等 3 个参数进行了优化实验。结果表明:(1)富集时间越长,响应电流越大,但是当富集时间达到 120 s 时,继续延长富集时间,涨幅十分缓慢。为减少检测时间,采用富集时间为 120 s;(2)设置富集电压分别是 -0.4、-0.3、-0.2、-0.1 V,考察富集电位对峰电流的影响。经实验可知,当富集电位为 -0.2 V 时, $\text{Cu}^{2+}$  响应电流值最大。因此,选用 -0.2 V 电位进行富集;(3)改变缓冲溶液的 pH,分析峰电流值。当 pH 值过小时, $\text{H}^+$  浓度较高,容易发生析氢反应;而 pH 值过大时,重金属离子易水解。经测试,缓冲溶液 pH 4.5 左右时,测试结果较好,因此选用 pH=4.5 的 HAC-NaAC 溶液作为缓冲溶液。

### 2.5 干扰实验

实验分别测试了  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  以及水中常见的阴离子 ( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ ) 等干扰物对  $\text{Cu}^{2+}$  检测的影响。 $\text{Cu}^{2+}$  浓度为 100  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,加入干扰离子 ( $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ ),检测结果如表 1 所示。

通过分析加入干扰离子前后氧化还原峰电流的百分比,判定其他离子对检测结果的影响,若电流偏差小于  $\pm 10\%$ ,说明影响较小。从表 1 可知, $\text{Pb}^{2+}$  的影响较大,分析原因认为  $\text{Pb}^{2+}$  极易在电极表面附着,进而影响了  $\text{Cu}^{2+}$  的富集效果,所以加入  $\text{Pb}^{2+}$  后,响应电流减小。而其他几种干扰离子被加入后,干扰影响较小。

表 1 干扰离子对纸基传感电极芯片性能的影响

Table 1 Effect of interference ions on the performance of paper-based electrode chip

| 干扰离子<br>Interference ions                               | 浓度<br>Concentration/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | 电流比<br>Percentage of current/% |
|---|--|--------------------------------|
| $\text{Zn}^{2+}$  | 100  | 107.62 $\pm$ 5.11              |
|   | 500  | 104.16 $\pm$ 6.65              |
| $\text{Cd}^{2+}$  | 100  | 103.46 $\pm$ 9.97              |
|   | 500  | 99.59 $\pm$ 7.38               |
| $\text{Pb}^{2+}$  | 100  | 86.17 $\pm$ 6.15               |
|   | 250  | 84.23 $\pm$ 7.44               |
| $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ | $10^5$ 、 $10^5$ 、 $5\times 10^4$                       | 92.42 $\pm$ 4.19               |

### 3 结论 (Conclusion)

相比于同等尺寸的平面固态电极,采用磁控溅射技术制备的纸基金电极能够有效利用纸基的立体纤维结构,增大电极的工作面积,无需进行电极表面敏感膜修饰即可提高电流响应。基于方波脉冲法检测水中  $\text{Cu}^{2+}$  浓度,实验结果表明,应用本文研制的纸基传感电极芯片检测  $\text{Cu}^{2+}$ ,灵敏度高,测量范围宽,检测下限低,检测范围满足 GB3838—2002 地表水环境质量标准 (I 类水:  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的要求,有助于推动重金属离子现场快速检测技术的进一步发展。

### 参考文献 (References)

- [1] YUAN J, GAPONIK N, EYCHMÜLLER A. Application of polymer quantum dot-enzyme hybrids in the biosensor development and test paper fabrication[J]. Analytical Chemistry, 2012, 84(11): 5047-5052.
- [2] CHAI X L, CHANG X J, HU Z, et al. Solid phase extraction of trace Hg(II) on silica gel modified with 2-(2-oxoethyl) hydrazine carbothioamide and determination by ICP-AES[J]. Talanta, 2010, 82(5): 1791-1796.
- [3] WU H, WANG X C, LIU B, et al. Simultaneous speciation of inorganic arsenic and antimony in water samples by hydride generation-double channel atomic fluorescence spectrometry with on-line solid-phase extraction using single-walled carbon nanotubes micro-column[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2011, 66(1): 74-80.
- [4] 王晋芬, 边超, 佟建华, 等. 基于纳米金修饰的两种无汞型重金属微传感器的对比研究[J]. 分析化学, 2012, 40(12): 1791-1796.
- [5] WANG J F, BIAN C, TONG J H, et al. Comparison of mercury-free microsensors based on gold nanoparticles for heavy metals detection[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2012, 40(12): 1791-1796 (in Chinese).
- [6] 周建红. 纳米金属氧化物修饰电极的制备及其在环境分析中的应用[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- [7] ZHOU J H. Fabrication of modified electrodes and its application in environmental determination with nanostructured metal oxides[D]. Changsha: Central South University, 2011 (in Chinese).
- [8] ZHU X X, TONG J H, BIAN C, et al. The polypyrrole/multiwalled carbon nanotube modified Au microelectrode for sensitive electrochemical detection of trace levels of  $\text{Pb}^{2+}$ [J]. Micromachines, 2017, 8(3): 86.
- [9] MARTINEZ A W, PHILLIPS S T, CARRILHO E, et al. Simple telemedicine for developing regions: Camera phones and paper-based microfluidic devices for real-time, off-site diagnosis[J]. Analytical Chemistry, 2008, 80(10): 3699-3707.
- [10] LÓPEZ MARZO A M, PONS J, BLAKE D A, et al. All-integrated and highly sensitive paper based device with sample treatment platform for  $\text{Cd}^{2+}$  immunodetection in drinking/tap waters[J]. Analytical Chemistry, 2013, 85(7): 3532-3538.
- [11] FENG L, LI X, LI H, et al. Enhancement of sensitivity of paper-based sensor array for the identification of heavy-metal ions[J]. Analytica Chimica Acta, 2013, 780: 74-80.
- [12] CATE D M, DUNGCHAI W, CUNNINGHAM J C, et al. Simple, distance-based measurement for paper analytical devices[J]. Lab on A Chip, 2013, 13(12): 2397-2404.
- [13] JIANG D L, JI J, AN L, et al. Mast cell-based electrochemical biosensor for quantification of the major shrimp allergen Pen a 1 (tropomyosin)[J]. Biosensors & Bioelectronics, 2013, 50(24): 150-156.
- [14] FENG L, LI H, NIU L Y, et al. A fluorometric paper-based sensor array for the discrimination of heavy-metal ions[J]. Talanta, 2013, 108(8): 103-108.
- [15] ABE K, KOTERA K, SUZUKI K, et al. Inkjet-printed paperfluidic immuno-chemical sensing device[J]. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 2010, 398(2): 885-893.
- [16] SWERIN A, MIRA I. Ink-jettable paper-based sensor for charged macromolecules and surfactants[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2014, 195(5): 389-395.
- [17] WANG S W, GE L, ZHANG Y, et al. Battery-triggered microfluidic paper-based multiplex electrochemiluminescence immunodevice based on potential-resolution strategy[J]. Lab on A Chip, 2012, 12(21): 4489-4498.