

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2026.01.010

基于酞菁钴强化的便携式高氯酸盐传感器性能

吴英法^{1,2}, 肖嘉鑫^{1,2}, 伍洋涛^{1,2}, 卜令君^{1,2}, 祝淑敏^{1,2}

(1. 湖南大学土木工程学院 水安全保障技术及应用湖南省工程研究中心, 湖南 长沙 410082; 2. 湖南大学 建筑安全与节能教育部重点实验室, 湖南 长沙 410082)

摘要: 以二氯磷四苯基卟啉氯化物(PCl_2TPP)作为离子选择载体,通过添加酞菁钴(CoPc)和碳纳米管(CNT),成功制备了复合材料 CoPc@ISM/CNT 。该复合材料对高氯酸盐表现出较高的灵敏度和选择性,检测线性范围为 $4.5\times 10^{-7}\sim 0.1\text{ mol/L}$,检测限为 $0.3\text{ }\mu\text{mol/L}$ 。 CoPc 的添加增强了对高氯酸盐的检出效果, CNT 则极大提高了电流响应。通过进一步设计复合电极、结合定量分析软件,研发了一种便携式高氯酸盐传感器。对实际水样进行测试,该传感器的回收率在 $98.5\%\sim 106.9\%$ 之间,可实现对水中高氯酸盐的实地监测。

关键词: 高氯酸盐; 离子选择电极; 酞菁钴; 便携式传感器

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2026)01-0058-06

Performance of a Portable Perchlorate Sensor Enhanced by Cobalt Phthalocyanine

WU Yingfa^{1,2}, XIAO Jiabin^{1,2}, WU Yangtao^{1,2}, BU Lingjun^{1,2}, ZHU Shumin^{1,2}

(1. Hunan Engineering Research Center of Water Security Technology and Application, College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. Key Laboratory of Building Safety and Energy Efficiency <Ministry of Education>, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: This study successfully synthesized a composite material, CoPc@ISM/CNT , using dichlorophosphorus tetraphenylporphyrin chloride (PCl_2TPP) as an ion-selective carrier, with the addition of cobalt phthalocyanine (CoPc) and carbon nanotubes (CNT). This composite material exhibited high sensitivity and selectivity toward perchlorate, with a linear detection range of $4.5\times 10^{-7}\text{ mol/L}$ to 0.1 mol/L and a detection limit of $0.3\text{ }\mu\text{mol/L}$. The addition of CoPc enhanced the detection of perchlorate, while CNT significantly improved the current response. By further designing a composite electrode and integrating it with quantitative analysis software, a portable perchlorate sensor was developed. Tests on real water samples demonstrated that the sensor achieved recovery rates between 98.5% and 106.9% , enabling on-site monitoring of perchlorate in water.

Keywords: perchlorate; ion-selective electrode; cobalt phthalocyanine; portable sensor

近年来,随着火药使用量的增加,高氯酸盐需求 量升高^[1]。高氯酸盐的大量使用导致环境污染加

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52470005); 湖南省自然科学基金资助优青项目(2025JJ40047)

通信作者: 祝淑敏 E-mail: zshuminwater@163.com

剧,对生态系统和人类健康具有潜在威胁^[2-3]。为此,我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)中新增高氯酸盐限值为70 $\mu\text{g/L}$ 。极低的限值给高氯酸盐的快速检测带来了巨大挑战。

现有的高氯酸盐检测方法包括离子色谱法、拉曼光谱法和色谱-质谱联用技术等。这些方法虽然检测限低,但设备庞大、操作复杂、耗时较长,难以满足突发污染和野外现场检测需求。相比之下,便携式离子选择电极(ISE)因其微型化、快速响应和优异的重现性,在现场检测中具有很大优势^[4]。该技术通过膜界面产生的能斯特电势响应,建立浓度与电信号定量关系,已被广泛用于离子检测^[5]。然而,现有基于聚氯乙烯(PVC)膜的离子选择膜(ISM)传感电极^[6]在高氯酸盐检测中精度与选择性不足,难以满足复杂背景条件下的精准检测需求。

金属酞菁是以 $\pi-\pi$ 超分子自组装形成的一类二维大环共轭结构化合物,具有极高的电子转移能力^[7]。其中,酞菁钴(CoPc)在具有高电导性的同时,还能通过特定的金属-配体相互作用控制不同阴离子与其中心离子轴向连接,增强与高氯酸盐间的相互作用^[8],有利于实现对高氯酸盐的富集。多壁碳纳米管(CNT)是一种性能优良的电极修饰材料,具有较大的比表面积、优异的导电性能和良好的生物相容性^[9]。将CNT作为固体转导层,将酞菁钴富集在高氯酸盐ISM层上,能够提高电极基质与ISM间的离子和电子传导能力,降低电极内阻,进而提高对高氯酸盐的检测性能^[10]。鉴于此,笔者提出了一种基于CoPc@ISM/CNT复合材料的高氯酸盐传感器设计策略,利用二氯磷四苯基吡啶氯化物(PCl_2TPP)作为离子载体,采用CoPc富集高氯酸盐,CNT作为转导层增强电化学响应。在此基础上,设计了高氯酸盐复合传感电极,并结合离子计与分析软件构建了便携式传感器。该传感器具有高精度和良好选择性,并通过水样测试验证了其实用性,为水中痕量高氯酸盐的检测提供了新的技术方案。

1 材料与方法

1.1 实验材料与试剂

聚氯乙烯、邻苯二甲基二丁酯(DBP)、四辛基氯化铵(TOAC)、酞菁钴、四氢呋喃(THF)、CNT、NaCl、NaAc、NaBrO₃、NaBr、Na₂CO₃、NaNO₃、NaClO₄、NaClO₃、NaClO购于阿拉丁公司;PCl₂TPP购自无锡市风乘生

物科技有限公司;玻碳电极(GC)、Ag/AgCl参比电极、便携式离子计(PXBJ-287L)购自上海仪电科学仪器股份有限公司。所有溶液均采用超纯水配制。

1.2 CoPc@ISM/CNT复合材料的制备

CoPc@ISM溶液的配制:将35 mg PVC、58.8 μL DBP、1 mg TOAC、1 mg PCl₂TPP、7 mg CoPc溶解于1 mL THF溶剂中,搅拌12 h,制备得到ISM溶液。

CoPc@ISM/CNT复合材料的制备:取5 mg CNT分散于1 mL THF中,超声处理30 min,取适量(6~8 μL)滴涂到玻碳电极表面制备得到CNT电极。再将适量(6~8 μL)离子选择膜溶液滴涂在CNT电极表面,待溶剂挥发后,在1 mmol/L高氯酸盐溶液中活化24 h,即完成CoPc@ISM/CNT复合材料的制备。

1.3 便携式高氯酸盐传感器的构建

将CoPc@ISM/CNT复合材料作为电极修饰材料开发了高氯酸盐复合传感电极,如图1(a)和(b)所示;同时,结合离子计和分析软件,构建了一套便携式、高精度的高氯酸盐传感器,如图1(c)所示。

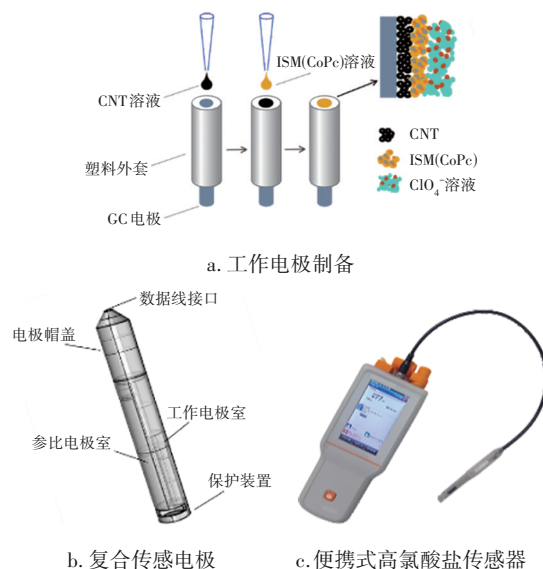


图1 便携式高氯酸盐传感器的构建

Fig.1 Construction of portable perchlorate sensing device

当复合传感电极浸入含高氯酸根离子的溶液中时,工作电极上的离子选择膜只允许高氯酸根离子渗透进入膜相,而其他离子则被有效屏蔽在膜外。由于待测离子在膜/溶液界面上的电荷分布,离子选择膜与水相之间形成了显著的电势差异。该相间电位的变化通过与高精度Ag/AgCl参比电极的对比,能够精确反映溶液中高氯酸根离子的浓度。

1.4 材料表征

利用X射线衍射仪(XRD)、傅里叶红外光谱仪(FITR)和电子扫描电镜(SEM)分析CoPc@ISM/CNT复合材料的成分和结构;利用BET比表面测试(麦克SAP2460)对比分析含有和不含酞菁钴时复合材料的比表面积及孔隙大小;利用电化学工作站的循环伏安法(CV)、电化学阻抗谱(EIS)、线性扫描伏安法(LSV)对不同传感电极进行电化学表征。

2 结果与分析

2.1 CoPc@ISM/CNT复合材料表征

采用SEM分析CoPc@ISM/CNT的形貌特征,结果见图2。图2(a)显示,复合材料表面光滑,表明CoPc的引入未影响材料的微观形貌。图2(b)显示,ISM均匀覆盖在CNT表面,清晰的双层结构证明了复合材料的成功制备。通过XRD进一步分析复合材料的组成和相结构,结果见图2(c)。CoPc@ISM/CNT在 44.9° 、 65.3° 和 78.2° 处出现的特征峰证明了ISM的成功合成^[11],在 7.1° 、 9.3° 、 12.7° 和 18.3° 处的特征衍射峰证明了CoPc的成功负载^[12]。

通过FTIR分析传感电极修饰材料中基团的分布情况,结果如图2(d)所示。与ISM/CNT相比,CoPc@ISM/CNT在 1720 cm^{-1} 处出现了较强且更窄的吸收峰,这归属于CoPc分子中C=N双键的伸缩振动;同时,在 $1280\sim 1070\text{ cm}^{-1}$ 区域出现的较宽吸收峰则表明C—N单键的存在,这进一步证明了CoPc在复合材料中的有效负载^[13]。

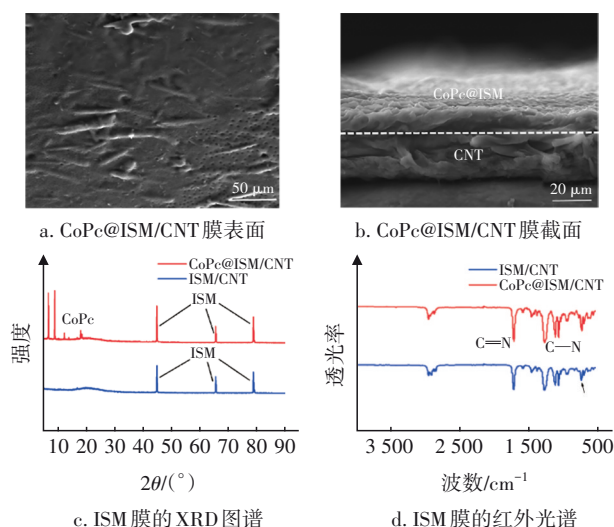


图2 CoPc@ISM/CNT复合材料表征

Fig.2 Characterization of CoPc@ISM/CNT composite material

另外,采用BET技术分析不同材料的比表面积和孔径分布。与ISM/CNT相比,CoPc@ISM/CNT的比表面积显著增加(从 $44.84\text{ m}^2/\text{g}$ 增至 $87.94\text{ m}^2/\text{g}$),这主要归因于CoPc@ISM内丰富的介孔结构。比表面积增长近1倍有利于促进目标离子在材料表面的富集。通过Barrett-Joyner-Halenda(BJH)法进一步分析,结果发现,掺杂CoPc使材料的平均孔径由 1.58 nm 增加至 2.93 nm ,这可以增加材料内部的离子迁移率。

2.2 传感电极电化学表征

不同材料的电化学表征如图3所示。

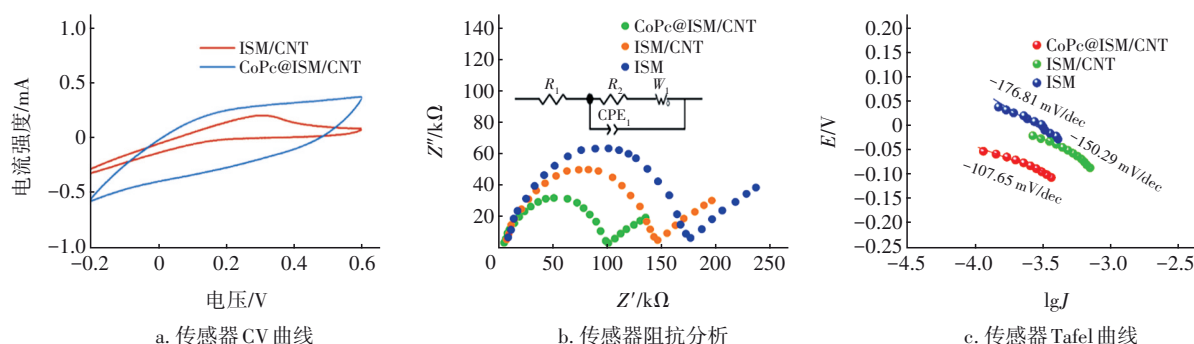


图3 不同材料的电化学表征

Fig.3 Electrochemical characterization of different materials

通过CV法测试不同材料的电化学性能,结果如图3(a)所示。相较于ISM/CNT,CoPc@ISM/CNT的峰值电流强度显著增大,表明CoPc的引入增强了材料的电子迁移率,从而改善了电化学性能。通过EIS测试不同材料的电导特性,结果如图3(b)所示,

EIS图中的半圆直径代表了材料电阻的大小。可知,CoPc@ISM/CNT的电荷转移电阻(R_{ct})为 $102.3\text{ k}\Omega$,显著低于ISM/CNT的 $149.5\text{ k}\Omega$ 和ISM的 $178.6\text{ k}\Omega$,表明CNT的引入有效构建了导电通道,促进了电子转移。图3(c)展示了不同传感电极的Tafel曲

线(J 为电流密度, mA/cm^2)。Tafel斜率作为电极反应动力学的表征,斜率绝对值减小表明催化活性增强。CoPc@ISM/CNT 传感电极的 Tafel 斜率为 $-107.65 \text{ mV}/\text{dec}$, 相对于其他电极材料 (ISM、ISM/CNT) 明显减小, 表明 CoPc 的引入可能提高了电极的电催化性能。这可能是 CoPc 的中心金属离子通过选择性配位增强了与高氯酸盐的相互作用, 从而促进了离子-电子的高效转换。

2.3 ISM 材料组分含量占比优化

根据传感电极性能(拟合曲线的决定系数 R^2 和能斯特斜率)变化开展 ISM 材料不同组分(离子载体、离子交换剂和增塑剂)优化实验, 结果见图4。

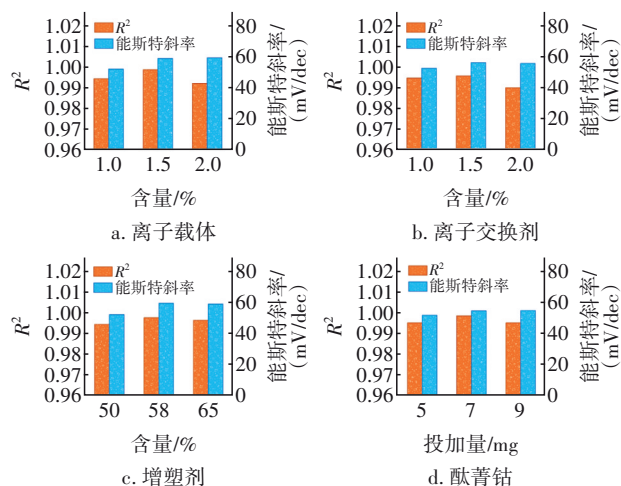


图4 ISM材料不同组分对传感电极性能的影响

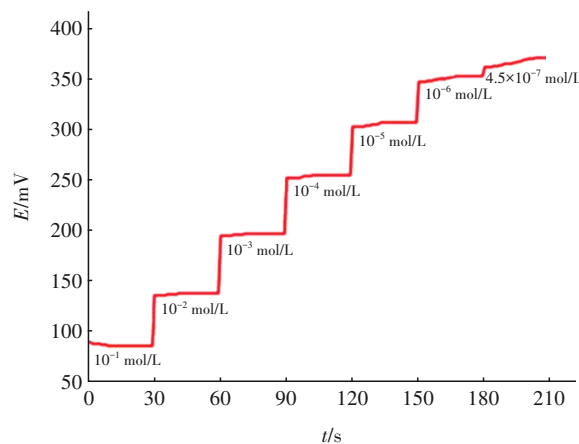
Fig.4 Effect of different components of ISM material on performance of sensor electrode

当离子载体含量为 1.5% 时, R^2 为 0.998, 能斯特斜率为 $57.02 \text{ mV}/\text{dec}$, 接近理论值, 表现最佳; 当离子载体含量增至 2.0% 时, 能斯特斜率降至 $56.99 \text{ mV}/\text{dec}$, 性能略有下降。这可能是由于适量载体能有效促进与高氯酸根离子的结合, 少量和过量的载体则可能削弱与其他组分的协同效应, 进而影响材料的整体性能^[14]。在离子交换剂的占比优化中, 过低含量的交换剂 ($<1.5\%$) 不能与其他组分充分溶解, 限制了其性能; 而过量的交换剂会抑制其他组分的功能, 从而导致性能下降^[14]。同样, 对于增塑剂而言, 当其含量较低时 ($<58\%$), 膜内组分相容性不足, 而含量较高时则因黏性增加导致组分结块不均, 进而影响性能^[14]。除此之外, 本研究还对酞菁钴的投加量进行了优化, 当酞菁钴投加量为 7 mg 时, 线性效果最好; 与载体一样, 过量的酞菁钴可能

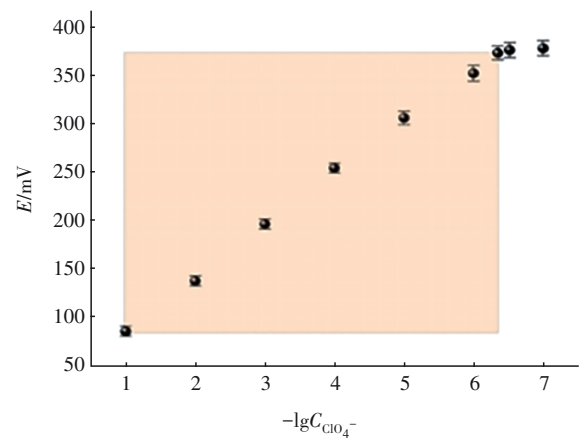
会削弱与其他组分的协同效应。综上所述, 选择 1.5% 的离子载体、1.5% 的离子交换剂、58% 的增塑剂、7 mg 的酞菁钴作为离子选择膜溶液的最优制备参数, 用于后续实验。

2.4 便携式高氯酸盐传感器效果评价

所制备的便携式高氯酸盐传感器对不同浓度高氯酸盐的检测效果如图5所示。电极表面电势随高氯酸盐浓度的增加而降低, 且与浓度的对数呈负相关。电极的响应在 $4.5 \times 10^{-7} \sim 0.1 \text{ mol/L}$ 范围内对高氯酸盐浓度变化存在线性关系, 拟合方程如下: $y = -54.33 \lg C_{\text{ClO}_4^-} + 31.49$, R^2 为 0.998 7, 根据国际应用化学联合会 (IUPAC) 规定的方法^[15], 确定检测限为 $0.3 \mu\text{mol/L}$ 。同时, 电极较快的响应速度 ($<4 \text{ s}$) 为传感器在实际环境中的应用奠定了基础。



a. 传感器电位响应曲线



b. 传感器电势响应线性范围

图5 传感器对高氯酸盐的检测效果

Fig.5 Effectiveness of sensor for detection of perchlorate

离子选择性是评价电极抗干扰能力的关键指标。通过测试 9 种常见干扰离子 (Cl^- 、 Ac^- 、 SO_4^{2-} 、 BrO_3^- 、 Br^- 、 CO_3^{2-} 、 ClO_3^- 、 NO_3^- 、 ClO^-), 评估便携式高氯

酸盐传感器的选择性。结果表明,传感器对高氯酸根离子的电势变化显著大于其他离子,且干扰离子的影响保持在20%以内,证明该传感器对高氯酸根离子具有优异的选择性。

表1为不同高氯酸盐检测方法的性能比较。可以看出,本研究开发的传感器在线性范围和响应时间方面均具有显著优势,未来有望为水中高氯酸盐的检测提供技术支持。

表1 几种高氯酸盐测定方法的性能对比

Tab.1 Performance comparison of several perchlorate determination methods

检测方法	材料	线性范围/(mol/L)	检测时间	参考文献
表面增强拉曼散射法	Cystamine@AuNP	$6.5 \times 10^{-7} \sim 0.1$	>10 min	[16]
比色法	MB@AuNP	$5.77 \times 10^{-5} \sim 7.69 \times 10^{-4}$	15 min	[17]
聚集诱导发光法	AIE probes	$5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3}$	5 s	[18]
电化学法		$10^{-6} \sim 0.061$		[19]
电化学法	CoPc@ISM/CNT	$4.5 \times 10^{-7} \sim 0.1$	4 s	本研究

对自来水、湘江水以及湖南某烟花工厂废水样品进行加标检测实验,以评估便携式高氯酸盐传感器的实用性和检测精确性,结果如表2所示。

表2 实际水样中高氯酸盐加标检测结果($n=3$)

Tab.2 Detection and spike recovery results of perchlorate in real water samples ($n=3$)

项目	ClO_4^- 投加量/(mg/L)	离子色谱法检测结果/(mg/L)	便携式高氯酸盐传感器	
			检测结果/(mg/L)	加标回收率/%
自来水	0	0.046	0.051	
	0.7	0.763	0.798	106.7 ± 4.3
	1.0	1.073	1.108	105.7 ± 3.0
	5.0	5.085	4.989	98.8 ± 2.0
湘江水	0	0.051	0.056	
	0.7	0.772	0.804	106.9 ± 3.9
	1.0	1.075	1.053	99.7 ± 2.7
	5.0	5.090	5.199	102.9 ± 2.1
某烟花工厂废水	0	314.93	316.24	
	10	324.46	326.09	98.5 ± 2.0
	50	366.63	367.23	102.0 ± 2.0
	100	416.86	414.92	98.7 ± 3.6

由表2可知,传感器的检测结果与离子色谱法接近,这证明了传感器的检测精确性。同时,高氯

酸盐的加标回收率范围为98.5%~106.9%,表明该便携式传感器具有优良的稳定性与可靠性。

3 结论

① 以二氯磷四苯基卟啉氯化物作为离子选择载体,添加CoPc富集高氯酸盐,添加CNT作为转导层增强电化学响应,成功制备了一种高性能复合材料CoPc@ISM/CNT。在此基础上,设计了高氯酸盐复合传感电极,并结合离子计与分析软件研发出一种便携式高氯酸盐传感器。

② 通过SEM、XRD、FTIR、BET和电化学方法对CoPc@ISM/CNT复合材料进行表征,证明了CNT和CoPc的引入能够显著提升材料的电催化性能和离子富集能力。

③ 基于高氯酸盐离子选择改性膜的传感电极对高氯酸盐具有良好的灵敏度和选择性,高氯酸盐的检测线性范围为 $4.5 \times 10^{-7} \sim 0.1$ mol/L,检测限为 $0.3 \mu\text{mol/L}$ 。

④ 便携式高氯酸盐传感器具有较好的检测效果,对实际水样中高氯酸盐的加标回收率为98.5%~106.9%,与离子色谱法的检测结果接近。

参考文献:

- [1] FANG C, NAIDU R. A review of perchlorate contamination: analysis and remediation strategies [J]. Chemosphere, 2023: 139562.
- [2] 高宝玉,宋雯,姚广平,等.环境中高氯酸盐的来源、水污染现状与处理工艺研究进展[J].山东大学学报(工学版),2020,50(5):107-117.
GAO B Y, SONG W, YAO G P, et al. Research advance in the source, water pollution status and treatment processes of perchlorate [J]. Journal of Shandong University (Engineering Science), 2020, 50 (5): 107-117 (in Chinese).
- [3] SERRANO-NASCIMENTO C, NUNES M T. Perchlorate, nitrate, and thiocyanate: environmental relevant NIS-inhibitors pollutants and their impact on thyroid function and human health [J]. Frontiers in Endocrinology, 2022, 13: 995503.
- [4] BARANWAL J, BARSE B, GATTO G, et al. Electrochemical sensors and their applications: a review [J]. Chemosensors, 2022, 10(9): 363.
- [5] WARDAK C, MORAWSKA K, PIETRZAK K. New materials used for the development of anion-selective

- electrodes—a review [J]. *Materials*, 2023, 16 (17): 5779.
- [6] HERMANTO D, SISWANTA D, MUDASIR M, et al. Design and synthesis of the polyvinyl chloride (PVC) membrane for Fe (Ⅲ) ion selective electrode (ISE) based on ester modified humic acid (EHA) as an ionophore [J]. *Journal of Applied Research and Technology*, 2022, 20(6): 631–637.
- [7] 于霞, 王垚, 郝瑜, 等. 酞菁钴功能化钒取代多金属氧酸盐催化剂的合成及氧化脱硫性能 [J]. *东北师大学报(自然科学版)*, 2024, 56(1): 101–106.
- YU X, WANG Y, XI Y, et al. Synthesis and oxidative desulfurization of cobalt phthalocyanine functionalized vanadium substituted polyoxometalate catalysts [J]. *Journal of Northeast Normal University (Natural Science Edition)*, 2024, 56(1): 101–106 (in Chinese).
- [8] ABBAS M N, RADWAN A L A, BÜHLMANN P, et al. Solid-contact perchlorate sensor with nanomolar detection limit based on cobalt phthalocyanine ionophores covalently attached to polyacrylamide [J]. *American Journal of Analytical Chemistry*, 2011, 2(7): 820–831.
- [9] 晚豪, 康天放, 鲁理平. 基于多壁碳纳米管修饰电极的臭氧传感器研究 [J]. *化学研究与应用*, 2023, 35 (11): 2635–2642.
- WAN H, KANG T F, LU L P. Ozone sensor based on multi-wall carbon nanotube modified electrode [J]. *Chemical Research and Application*, 2023, 35 (11): 2635–2642 (in Chinese).
- [10] HU J, STEIN A, BÜHLMANN P. Rational design of all-solid-state ion-selective electrodes and reference electrodes [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2016, 76: 102–114.
- [11] RAHMAN N, KHAN S. Experimental design approach in the optimization of potentiometric method for lansoprazole determination using lansoprazole-tungstate based ion-selective electrode [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(29): 9351–9361.
- [12] XIAO Y, ZHANG L, PENG F, et al. Fabrication of a cobalt phthalocyanine free-standing film on an ionic liquid surface for memory device applications [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(10): 5344–5349.
- [13] MARINESCU C, ALI M B, HAMDI A, et al. Cobalt phthalocyanine-supported reduced graphene oxide: a highly efficient catalyst for heterogeneous activation of peroxymonosulfate for rhodamine B and pentachlorophenol degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 336: 465–475.
- [14] 雒建中, 柏源, 韦飞, 等. 基于PVC基体的铵离子敏感膜制备及性能表征 [J]. *电力科技与环保*, 2024, 40(4): 416–426.
- LUO J Z, BAI Y, WEI F, et al. Preparation and performance characterization of ammonium ion sensitive membrane based on PVC substrate [J]. *Electric Power Technology and Environmental Protection*, 2024, 40 (4): 416–426 (in Chinese).
- [15] GANJALI M R, POURJAVID M R, REZAPOUR M, et al. Novel samarium (Ⅲ) selective membrane sensor based on glipizid [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2003, 89(1/2): 21–26.
- [16] MOSIER-BOSS P A. Recent developments in perchlorate detection [C]//GU B, COATES J D. *Perchlorate: Environmental Occurrence, Interactions and Treatment*. Boston, MA: Springer, 2006: 111–152.
- [17] KESKIN B, ÜZER A, APAK R. Colorimetric sensing of ammonium perchlorate using methylene blue-modified gold nanoparticles [J]. *Talanta*, 2020, 206: 120240.
- [18] XIAO F, LI Y, LI J, et al. A family of oligo (*p*-phenylenevinylene) derivative aggregation-induced emission probes: ultrasensitive, rapid, and anti-interfering fluorescent sensing of perchlorate via precise alkyl chain length modulation [J]. *Aggregate*, 2023, 4 (2): e260.
- [19] BABAEI M, ALIZADEH N. Highly selective perchlorate coated-wire electrode (CWE) based on an electrosynthesized dixanthylum dye and its application in water samples [J]. *Chemical Review and Letters*, 2022, 5 (4): 241–249.
-
- 作者简介: 吴英法(2000—), 男, 海南万宁人, 硕士研究生, 研究方向为水质净化与污水污染控制。
E-mail: 3159316079@qq.com
收稿日期: 2024-12-18
修回日期: 2025-04-03

(编辑: 刘贵春)