

特约专栏

印刷电子技术在生物传感器中的应用

李祥高, 吴 宪, 王世荣

(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘 要: 生物传感技术是生物学、化学、物理学和信息科学等的交叉学科, 已发展成为一个十分活跃的研究领域。生物传感器经过 50 年的发展, 开始在医学、制药、环境监测、国防和安全等许多领域得到应用。印刷电子技术是将现代印刷技术与微电子技术相结合来制造电子器件的前沿技术, 是实现大批量制备生物传感器的最佳方法之一。介绍了生物传感器的研究历程、器件的结构、类型及传感机理, 重点总结了应用于不同生物传感器的纳米导电材料、介体物质、印刷油墨和作用原理的研究进展, 以及丝网印刷、喷墨打印、微接触印刷及卷对卷印刷等技术在制作生物传感器方面各自的优势和特点。

关键词: 印刷电子; 生物传感器; 导电油墨; 丝网印刷

中图分类号: TG 146.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2014)03-0156-07

Application of Printing Electronic Technology in Biosensors

LI Xianggao, WU Xian, WANG Shirong

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Biological sensing technology has become a very active research field because it is a new interdisciplinary about biology, chemistry, physics and information science and technology. Biosensor has been widely used in many areas such as medical science, pharmacy, environmental monitoring, defense and security after half a century of development. Printing electronics technology is a frontier technology of the hybrid of modern printing technology and microelectronic technique, and is one of the best manners to fabricate biological sensors in industry scale. In this paper, the research progress of biosensor and its structure, type and sensing mechanism is introduced, the electrically conductive nano-materials, mediators, printing ink and action principle are summarized in different biosensors, especially the application advantages and characteristics of screen printing, ink-jet printing, micro-contact printing and roll-to-roll printing in the preparation of biosensors.

Key words: printed electronics; biosensor; electrically conductive printing ink; screen printing

1 前 言

IUPAC (国际纯粹与应用化学联合会)对生物传感器的定义是:生物传感器是一个独立的集成器件,能够使用生物识别元素(生化受体)在空间上与传感器直接接触,从而提供定量或半定量的分析信息^[1]。化学分析法由于其操作复杂、周期长,不能满足各种实际应用需要。20 世纪 60 年代,由于酶分析法的专一性强、灵敏度高、操作方便等优点开始取代一些化学分析方法。1962 年 Clark 教授首次提出了酶传感器的概念,1975 年

Springs Instruments 制作了第一批商业化的生物传感器^[2]。传统酶电极的制作方法繁琐、成本昂贵、不适宜大规模商业化生产。1984 年,英国学者 Cass 等人^[3]建立了介体酶电极方法,以戊二醛为化学介体取代分子氧作为酶促反应的电子受体,以此为基础,1987 年美国 MediSene 公司开发出印刷酶电极,用于血糖检测。这标志着电子印刷技术应用于规模生产生物传感器成为可能。

生物传感器逐步应用于我们生活的许多领域,包括发酵工程、医学诊断、制药工程、食品工程、环境监测等。对生物传感器的制作工艺也进行了更为广泛的探索,其中印刷电子技术被认为是工业化规模生产生物传感器的优选技术路线之一。目前,约 50% 的一次性葡萄糖传感器采用丝网印刷技术生产^[4]。表 1 列出了葡萄糖传感器的几种不同制备工艺。由表 1 可见喷墨和丝网印刷技术都可用于制备灵敏度高、检测限低、线性范围

收稿日期: 2014-02-19

基金项目: 教育部高等学校博士学科点专项科研基金(20130032110026); 天津市科技支撑计划重点项目(11ZCKFGX01700)

第一作者及通讯作者: 李祥高, 男, 1962 年生, 教授, 博士生导师, Email: lixianggao@tju.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.03.05

宽的传感器。

图1是近20年来有关研究印刷电子技术制作生物传感器发表的SCI收录论文数量。在2005年以后,尤其是丝网印刷技术应用于生物传感器制备的

研究呈快速发展态势,而喷墨印刷技术的应用则相对缓慢,这是由于喷墨印刷技术对功能油墨的性能要求很高,其技术特点更适于个性、现场和小批量的制作。

表1 不同工艺制作的葡萄糖生物传感器

Table 1 Glucose biosensor in different processes

Type	Production process	Main material	Sensitivity	Linear range	Detection limit	Ref
Electrochemical biosensor	Inkjet printing	PEDOT; PSS, Cu	$6.43 \mu\text{A} \text{m}^{-1} \text{cm}^{-2}$	$\sim 60 \text{ mm}$	—	[5]
Electrochemical biosensor	Screen printing	Cu nanoparticles modified SPCEs	$46.76 \mu\text{A} \text{m}^{-1} \text{cm}^{-2}$	$28 \mu\text{m} \sim 8.4 \text{ mm}$	$7 \mu\text{m}$	[6]
Electrochemical biosensor	Non-printing	Glassy carbon electrode	—	$0.05 \sim 4.5 \mu\text{m}$	$10 \mu\text{m}$	[7]
Semiconductor biosensors	Non-printing	Nanoparticles modified gate	—	—	5 nm	[8]

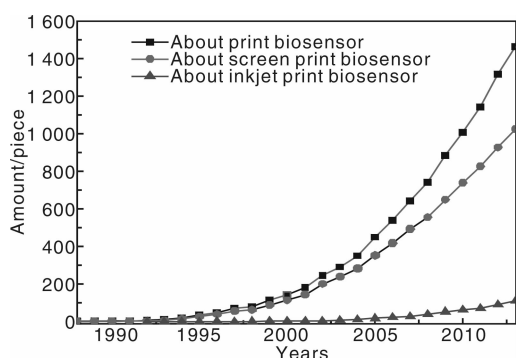


图1 SCI收录的有关电子印刷制作生物传感器的论文数量与年份的关系曲线

Fig. 1 Relationship curves between electrically printed biosensor article number included in SCI and years

2 生物传感器的结构及工作原理

生物传感器由3部分组成:能与目标分析物形成敏感和特定交互作用的受体;用于检测和量化目标分析物和受体特殊相互作用的换能器;用于连接受体和换能器的界面层^[9]。依据不同的技术方法可以对生物传感器进行不同分类。依据生物传感器的结构不同,可以将生物传感器主要分为电化学生物传感器和半导体生物传感器。用于检测 H_2O_2 的电化学生物传感器通过将酶固定在金属电极上制作而成,结构示意图如图2^[10]。用于检测蛋白质的半导体生物传感器的结构示意图和实物照片如图3^[11]。电化学生物传感器和半导体生物传感器的区别是,前者通过在导电电极基底上进行生物识别组分的修饰制作而成,后者则是通过在场效应晶体管基底上修饰生物识别组分制作而成。

生物传感器的传感机理是基于生物识别组分和目标分子之间相互作用时电荷转移实现的。转移的电荷会通过导电介质传输到换能器并被转换为可以识别的信号,

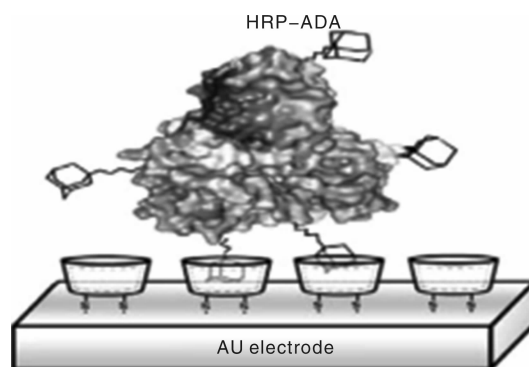


图2 电化学生物传感器结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of electrochemical biosensor

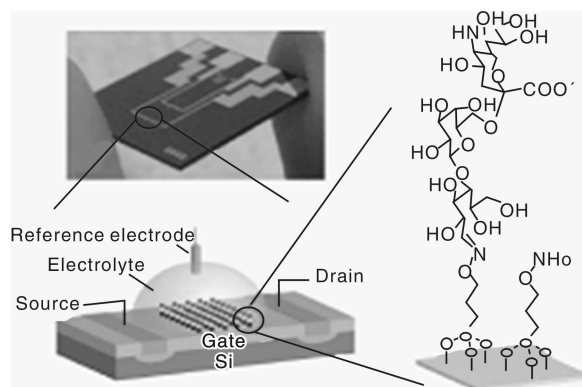


图3 半导体生物传感器结构示意图和实物照片

Fig. 3 Structural schematic diagram and object photos for semiconductor biosensor

从而进行定量或半定量的检测。通过不同浓度目标分子和所对应的信息的关系,计算模拟出浓度和输出信息(如电流、电压、电阻等)之间的代数关系式,从而实现未知浓度目标分子的检测。

3 印刷电子制作生物传感器使用的油墨

利用印刷技术制作生物传感器的一个重要内容是研

究导电油墨,以便在基底上通过印刷形成电极,进而生成具有信号响应性的功能层。油墨的组成也是决定传感器性能的一个重要因素,如油墨复合材料的种类(如石墨纳米粒子、碳纳米管、金纳米粒子)、装载方式,印刷工艺和固化条件等,都会强烈地影响电子转移反应和电极整体分析的结果和性能^[12]。介体物质的加入,如铁蓝^[12-13]、铁氰化物^[14]、绿脓菌素^[15]、酞菁钴^[16]、甲基紫罗碱^[17]等能在生物活性材料和目标分子作用的过程中起到类似放大器的作用,从而提高生物传感器的性能,其作用原理如图 4^[18]。用酶作为生物活性材料时,如脱氢酶需要辅酶或辅基,若从酶蛋白中移除辅助成分,则酶会失去催化活性。

含碳油墨 由导电性优异的碳黑或石墨(碳纳米管)、反应活性物质、分散介质及其添加剂组成,目前主要是研究适合丝网印刷的油墨。制作丝网印刷石

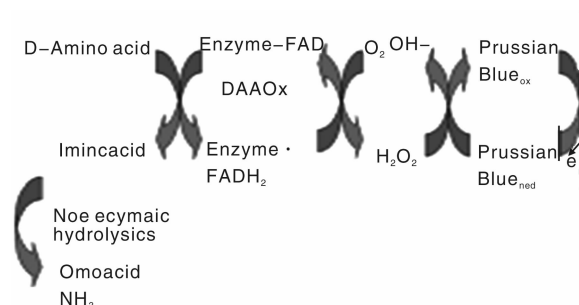


图 4 Prussian Blue(铁蓝)作为中介物生物传感器传感机理

Fig. 4 Sensing mechanism of prussian Blueas as mediator in biosensor

墨电极(SPCE)时,需要在油墨中加入聚合物胶黏剂提高成膜性和附着力;用溶剂调节粘度以适应印刷和控制电极厚度等。目前多使用含碳导电性油墨印刷制作工作电极和对电极。表 2 是一些典型的 SPCE 电极用作生物传感器的例子。

表 2 SPCE 用作生物传感器实例

Table 2 Examples of SPCE used as biosensors

Electrode	Mediator	Biometric components	Substrate	Linear range	Detection limit	Ref
SPCE	Tetrathiafulval-ene(TTF)	Gluconate dehydrogenase	Gluconic acid	9. 0 ~ 131. 4 μm	—	[19]
SPCE	Poly(ethylenei-mine)	—	H ₂ O ₂	0. 01 ~ 5 mm	0. 22 μm	[20]
SPCE	Ferrocenemethanol	Amidinohydrolase	Creatinine	5 ~ 1 000 μm	2. 4 μm	[21]

纳米粒子复合油墨 纳米粒子常作为电极的修饰材料,用于生物传感器中形成良好的固-固界面对接触。基于纳米材料修饰的传感技术可以提高响应灵敏度,通过在场效应晶体管上的集成,实现非破坏方式的无标记、实时检测^[22]。粒子的性质依赖于粒子的大小、粒子的间距、有机保护壳的性质、粒子的形状等^[23]。

表 3 给出了以 Cu、碳纳米管、聚合物等修饰的生物传感器的典型例子。最近几年研究的热点之一是利用导电聚合物 PEDOT(聚 3, 4-二氧乙撑噻吩)制备电极。通过在聚合物中掺杂如石墨烯^[30]、金纳米粒子^[31]等能显著地提高电极的灵敏度。这是由于 PEDOT 本身具有良好的导电性,再与这些导电粒子形成复合物后进一步改善了导电能力,等效于扩大了电极的有效表面积,增

加了与目标分子接触的机会。Michal Wagner 等人^[32]将乙二醇、季铵盐、PEDOT 和聚苯乙烯磺酸盐(PSS)组成的油墨用喷墨印刷的方式覆盖在玻碳电极表面,在水中浸泡 60 d 后,电极表面仍能保持良好的吸附性。另外,磁性纳米粒子也是近年研究的热门领域。通过多种磁性纳米粒子的同时修饰还可以实现一种电极对多种物质的检测。Longinotti 等人将有催化活性的酶固定在超顺磁的氧化铁纳米粒子上,通过磁场的作用实现将活性酶吸附或移出电极表面,实现了一个工作电极对多种物质的检测^[33]。Bettazzi 等人通过将包覆酶的磁性粒子吸附在丝网印刷的电极阵列表面,实现了同时检测 8 个样品,可以显著降低分析时间^[34]。

Ag/AgCl 油墨 常用作参比电极的有 Ag/AgCl 电极、

表 3 纳米粒子修饰的生物传感器

Table 3 Nanoparticles biosensor

Structure	Modifier	Substrate	Biometric components	Linear range	Detection limit	Ref
Carbon electrode	Fe ₃ O ₄	H ₂ O ₂	Horseradish peroxidase	2. 0 × 10 ⁻⁵ ~ 7. 5 × 10 ⁻³ mol/L	1. 2 × 10 ⁻⁵ mol/L	[24]
Glassy carbon electrode	Carbon nanotube	Microcystins	Plastic antibodies	7. 24 × 10 ⁻¹⁰ ~ 1. 28 × 10 ⁻⁹ m	< 1 nm	[25]
Carbon electrode	Cu nanopartical	Vanadiumion	Alkaline phosphatase	—	3. 9 ± 0. 4 μm	[26]
Ag electrode	CuO nanopartical	Glucose	—	0. 05 ~ 18. 45 mm	~ 0. 5 μm	[27]
Carbon electrode	Carbon nanotube	Glucose	Glucose oxidase	0. 125 ~ 7 nm	0. 98 μm	[28]
Carbon electrode	Au、 PEDOT; PSS	Triglyceride	Lipase, glycerol kinase	~ 531 mg/dL	7. 88 mg/dL	[29]

饱和甘汞电极和标准氢电极。只有 Ag/AgCl 电极适于丝网印刷制作。因此, Ag/AgCl 油墨常作为三电极体系中参比电极的印刷油墨。

4 印刷电子技术在生物传感器方面的应用

丝网印刷是印刷电子技术制作生物传感器的成功范例,是商业化大规模生产一次性电极的最主要技术。丝网印刷电极(SPEs)具有制作成本低、操作简单、生产速度快等特点^[35]。根据丝网印刷机结构的不同,分平床型、间歇滚筒型和旋转型,决定一个传感器性能的通常是使用的油墨,不同结构的传感器使用的油墨有很大的区别。

4.1 丝网印刷设备的结构及工作原理

丝网印刷的工艺过程如图5所示^[36]。将加载在图形化的网版上的油墨用刮板刮过,油墨就会被涂覆到基底上没有被丝网覆盖的部分,然后对已涂在基底上的油墨进行热处理固化,就完成了一次丝网印刷的过程。丝网是决定印刷电极的形状、厚度的主要因素,油墨品质会影响印刷薄膜的均匀性,从而对传感器性能产生影响。由于生物识别组分通常是酶、抗体、DNA等具有生物活性的物质,对温度比较敏感,在较高的温度下会失去活性,所以热处理的温度和生物识别组分的耐热性决定了生物识别组分连接到导电物上的温度要合适。

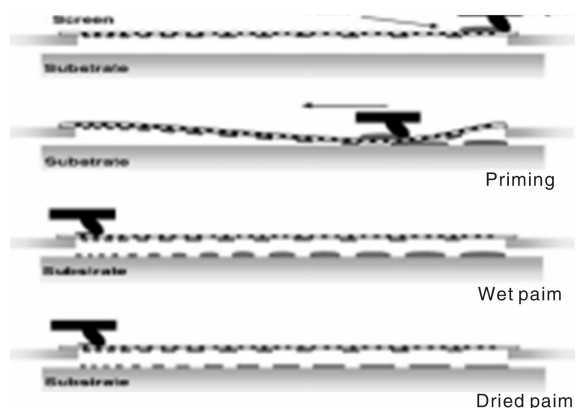


图5 丝网印刷过程示意图

Fig. 5 Schematic diagram of screen printing process

4.2 丝网印刷技术在生物传感器方面的应用

4.2.1 电化学生物传感器

电化学生物传感器是以电化学传感器作为基础电极与生物活性材料作用组成的生物传感器,简称生物电极。通常是用导电油墨采用丝网印刷技术制得基础电极,然后再与生物活性材料如酶、抗体、DNA、RNA等结合制成生物传感器。也可以用直接混合生物活性材料与油墨的方式、通过丝网印刷制备传感器,用于环境

和食品分析^[37]。

常见的电化学生物传感器包括工作电极、对电极和参比电极三电极体系。三电极体系的器件成本较低,且设计过程简单,但是电流会改变所包含的化学物质的活性而改变参比电极电压^[38]。

4.2.2 半导体生物传感器

半导体生物传感器又称作生物场效应晶体管。丝网印刷制作的生物场效应晶体管具有高灵敏性、优异的生物相容性和灵活性等优点,是理想的高性能一次性生物传感器^[39]。但是其结构尺寸通常较小,印刷难度较大,目前印刷电子技术在这种生物传感器制作方面的研究报道较少,但这是一类很有发展前景的传感器。

4.3 喷墨印刷技术在生物传感器方面的应用

喷墨印刷是一种非接触印刷,对基底材料的要求相对较低。喷墨印刷的优点是电极制作过程无需制版,可以通过计算机精确控制来印刷复杂图案的电极,具有成本低、制作简便、分辨率高、快速、重现性好、灵活、无触点、废墨量少等优点^[40]。与丝网印刷技术相比,喷墨印刷可以精确地控制电极涂层的厚度、选择电极构型的自由度大、更可以制作个性化图案的印刷电极。缺点是制作大面积电极没有优势。Petri Ihalainen等^[41]研究了喷墨印刷技术在普通纸上印刷Au电极,在电极表面形成生物组分识别层,成功制备了纸基生物传感器。Weng等人^[42]通过喷墨印刷在电极表面沉积PPy(聚吡咯)纳米粒子和选择透过性乙基纤维素薄膜保护层对电极进一步优化,在4℃下干燥贮藏30d后仍能保持初始灵敏度的90%以上。

喷墨印刷最突出的优点是油墨的利用率高。因此,在传感器的基础研究和原型器件制作阶段,采用喷墨印刷技术是合适的,尤其是油墨成本高时喷墨印刷技术制备传感器就更具有优势。

4.4 其他电子印刷技术在生物传感器方面的应用

其他可用于生物传感器制作的印刷技术还包括微接触印刷(Micro-Contact Printing)和卷对卷印刷技术(Roll-to-Roll Printing)。微接触印刷快速简单且操作条件要求不苛刻,但是印刷的尺寸较小,油墨的扩散对印刷电极的质量影响很大。卷对卷印刷包括柔性版印刷、凹版印刷和纳米压印。

4.4.1 微接触印刷技术

微接触印刷技术是先通过光学或电子束光刻得到电极模板,压模材料的化学前体在模板中固化,聚合成型后从模板中脱离,便得到了微接触印刷所要求的压模,常用材料是PDMS(聚二甲基硅氧烷)。微接触印刷是制

作微型生物传感器的一种有效印刷技术, 工作原理如图 6 所示^[43]。Volcke 等人^[44] 在生物传感器的制作过程中采用微接触印刷技术可方便的将蛋白质从 Si 表面转

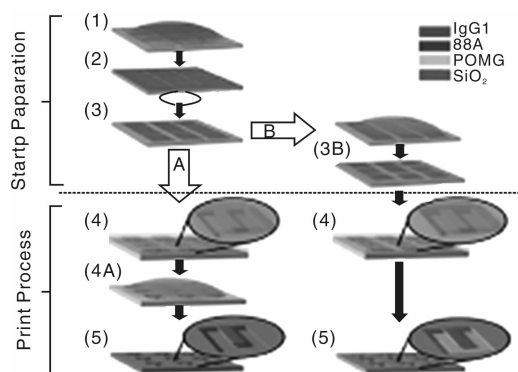


图 6 使用 PDMS 印章功能化纳米机电系统的过程

Fig. 6 Process of functionalized with PDMS stamp nano-electromechanical systems

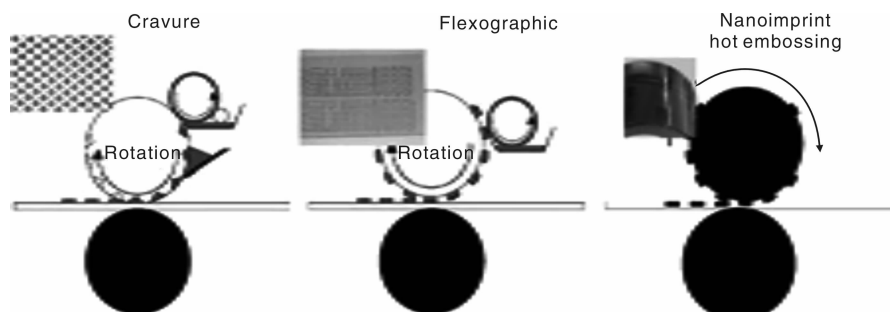


图 7 卷对卷式的凹版印刷、柔性版印刷、纳米压印过程示意图

Fig. 7 Schematic diagram of gravure printing, flexographic printing, nanoimprint process for roll-to-roll type

5 结 语

随着人们对生活质量和生命健康的日益关注, 环境、卫生、食品等安全问题越来越受到重视。生物传感器将在这些领域得到更广泛的应用, 具有良好的市场前景^[48]。生物传感器正快速向微型化、多功能化和低成本化的方向发展, 因此, 全丝网印刷制作生物传感器的实现为生物传感器的自动化生产开辟了新的途径。同时, 无线传感器和无线网络工程的提出为生物传感器的发展开拓了新的方向。

参考文献 References

- [1] Ahmet K, Esma A, Yeliz K. *Biosensors and Their Principles* [EB/OL]. (2008)[2014]. www.intechopen.com.
- [2] Iqbal M A, Gupta S G, Hussaini S S. A Review on Electrochemical Biosensors: Principles and Applications [J]. *Advances in Bioresearch*, 2012, 3(4): 158–164.
- [3] Cass A E G, Davis G, Francis G D, et al. Ferrocene-mediated enzyme electrode for amperometric determination of glucose [J]. *Analytical Chemistry*, 1984, 56(4): 667–671.
- [4] Anthony P F T. Biosensors: Sense and Sensibility [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42: 3 184–3 196.
- [5] Setti L, Fraloni-Morgera A, Ballarin B, et al. An Amperometric Glucose Biosensor Prototype Fabricated by Thermal Inkjet Printing [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2005, 20(10): 2 019–2 026.
- [6] Liu H C, Tsai C C, Wang G J. Glucose Biosensors Based on a Gold Nanodendrite Modified Screen-Printed Electrode [J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(21): 215 101.
- [7] Nasri Z, Shams E. A Glucose Biosensor Based on Direct Electron Transfer of Glucose Oxidase Immobilized onto Glassy Carbon Electrode Modified with Nitrophenyl Diazonium Salt [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 112: 640–647.
- [8] Tang H, Yan F, Lin P, et al. Highly Sensitive Glucose Biosensors Based on Organic Electrochemical Transistors Using Platinum Gate Electrodes Modified with Enzyme and Nanomaterials [J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(12): 2 264–2 272.
- [9] Chappell P H. Making Sense of Artificial Hands [J]. *J Med Eng Technol*, 2011, 35(1): 1–18.

- [10] Camacho C, Matfas J C, Chico B, *et al.* Amperometric Biosensor for Hydrogen Peroxide, Using Supramolecularly Immobilized Horseradish Peroxidase on the β -Cyclodextrin-Coated Gold Electrode [J]. *Electroanalysis*, 2007, 19(24): 2538–2542.
- [11] Hideshima S, Hinou H, Ebihara D, *et al.* Attomolar Detection of Influenza A Virus Hemagglutinin Human H1 and Avian H5 Using Glycan-Blotted Field Effect Transistor Biosensor [J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(12): 5641–5644.
- [12] Keow C M, Bakar F A, Salleh A B, *et al.* Screen-Printed Histamine Biosensors Fabricated from the Entrapment of Diamine Oxidase in a Photocured Poly (HEMA) Film [J]. *Int J Electrochem Sci*, 2012, 7: 4702–4715.
- [13] Piermarini S, Volpe G, Esti M, *et al.* Real Time Monitoring of Alcoholic Fermentation with Low-Cost Amperometric Biosensors [J]. *Food Chemistry*, 2011, 127(2): 749–754.
- [14] Lee S, Fang H, Chen W. Amperometric Glucose Biosensor Based on Screen-Printed Carbon Electrodes Mediated with Hexacyanoferrate-Chitosan Oligomers Mixture [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2006, 117(1): 236–243.
- [15] Ohfuji K, Sato N, Hamada-Sato N, *et al.* Construction of a Glucose Sensor Based on a Screen-Printed Electrode and a Novel Mediator Pyocyanin from *Pseudomonas Aeruginosa* [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2004, 19(10): 1237–1244.
- [16] Pemberton R M, Cox T, Tuffin R, *et al.* Microfabricated Glucose Biosensor for Culture Well Operation [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2013, 42: 668–677.
- [17] Albanese D, Matteo D M, Alessio C. Screen Printed Biosensors for Detection of Nitrates in Drinking Water [J]. *Computer Aided Chemical Engineering*, 2010, 28: 283–288.
- [18] Weislo M, Compagnone D, Trojanowicz M. Enantioselective Screen-Printed Amperometric Biosensor for the Determination of d-Amino Acids [J]. *Bioelectrochemistry*, 2007, 71(1): 91–98.
- [19] Román L D T, Alonso-Lomillo M A, Domínguez-Renedo O, *et al.* GADH Screen-Printed Biosensor for Gluconic Acid Determination in Wine Samples [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 192: 56–59.
- [20] Hirst N A, Hazelwood L D, Jayne D G, *et al.* An Amperometric Lactate Biosensor Using H_2O_2 Reduction via a Prussian Blue Impregnated Poly (Ethyleneimine) Surface on Screen Printed Carbon Electrodes to Detect Anastomotic Leak and Sepsis [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 186: 674–680.
- [21] Chen P, Peng Y, He M, *et al.* Sensitive Electrochemical Detection of Creatinine at Disposable Screen-Printed Carbon Electrode Mixed with Ferrocenemethanol [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2013(8): 8931–8939.
- [22] Liu S, Guo X. Carbon Nanomaterials Field-Effect-Transistor-Based Biosensors [J]. *NPG Asia Materials*, 2012, 4(8): e23.
- [23] Ilkhani H, Arvand M, Ganjali M R, *et al.* Nanostructured Screen Printed Graphite Electrode for the Development of a Novel Electrochemical Genosensor [J]. *Electroanalysis*, 2013, 25(2): 507–514.
- [24] Yang X, Xiao F B, Lin H W, *et al.* A Novel H_2O_2 Biosensor Based on Fe_3O_4 -Au Magnetic Nanoparticles Coated Horseradish Peroxidase and Graphene Sheets-Nafion Film Modified Screen-Printed Carbon Electrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 109: 750–755.
- [25] Queirós R B, Guedes A, Marques P V S, *et al.* Recycling Old Screen-Printed Electrodes with Newly Designed Plastic Antibodies on the Wall of Carbon Nanotubes as Sensory Element for in situ Detection of Bacterial Toxins in Water [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 189: 21–29.
- [26] Alvarado-Gómez A L, Alonso-Lomillo M A, Domínguez-Renedo O, *et al.* Vanadium Determination in Water Using Alkaline Phosphatase Based Screen-Printed Carbon Electrodes Modified with Gold Nanoparticles [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013, 693: 51–55.
- [27] Ahmad R, Vaseem M, Tripathy N, *et al.* Wide Linear-Range Detecting Nonenzymatic Glucose Biosensor Based on CuO Nanoparticles Inkjet-Printed on Electrodes [J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(21): 10448–10454.
- [28] Ekabutr P, Chailapakul O, Supaphol P. Modification of Disposable Screen-Printed Carbon Electrode Surfaces with Conductive Electrospun Nanofibers for Biosensor Applications [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 3885–3893.
- [29] Phongphut A, Sriprachuabwong C, Wisitsoraat A, *et al.* A Disposable Amperometric Biosensor Based on Inkjet-Printed Au/PEDOT-PSS Nanocomposite for Triglyceride Determination [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 178: 501–507.
- [30] Karuwan C, Sriprachuabwong C, Wisitsoraat A, *et al.* Inkjet-Printed Graphene-Poly (3, 4-Ethylenedioxythiophene): Poly (Styrene-Sulfonate) Modified on Screen Printed Carbon Electrode for Electrochemical Sensing of Salbutamol [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 161(1): 549–555.
- [31] Phongphut A, Sriprachuabwong C, Wisitsoraat A, *et al.* A Disposable Amperometric Biosensor Based on Inkjet-Printed Au/PEDOT-PSS Nanocomposite for Triglyceride Determination [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 178: 501–507.
- [32] Wagner M, Lisak G, Ivaska A, *et al.* Durable PEDOT: PSS Films Obtained from Modified Water-Based Inks for Electrochemical Sensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 181: 694–701.
- [33] Longinotti G, Lloret P, Ybarra G, *et al.* Screen-Printed Electrochemical Biosensors Based on Magnetic Core-Shell Nanoparticles [EB/OL]. (2008)[2014]. www.google.com.
- [34] Bettazzi F, Enayati L, Sánchez I C, *et al.* Electrochemical Bioassay for the Detection of TNF- α Using Magnetic Beads and Dis-

