(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107430084 A
(43)申请公布日 2017.12.01

(21)申请号 201680013155.6

(22)申请日 2016.03.02

(30)优先权数据
102015102945.6 2015.03.02 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.09.14

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2016/054360 2016.03.02

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2016/139218 DE 2016.09.09

(71)申请人 埃奎塞普特斯集团有限公司
地址 德国阿尔贝尔根

(72)发明人 拉尔斯·H·韦格纳

(74)专利代理机构 上海顺华专利代理有限责任公司 31203
代理人 陆林辉

(51)Int.Cl.
G01N 27/333(2006.01)
G01N 27/30(2006.01)
G01N 33/18(2006.01)

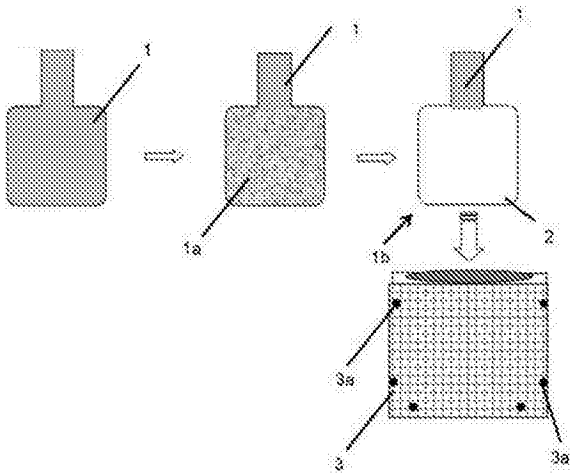
权利要求书1页 说明书8页 附图8页

(54)发明名称

磷酸盐电极和测定磷酸盐浓度的方法

(57)摘要

本发明涉及磷酸盐电极，是具有基体(1)的磷酸盐电极和至少在基体的部分设置的第一涂层(1a)，其中基体包含元素钴，第一涂层(1a)包含磷酸钴，其中至少部分地将第二涂层(1b)施加到基体和/或第一涂层上，其中第二涂层结合质子和/或释放氢氧化物。本发明还涉及一种用磷酸盐电极确定磷酸盐浓度的方法。



CN 107430084 A

1.磷酸盐电极，至少在基体(1)的部分上形成具有基体(1)和第一涂层(1a)的磷酸盐电极，其中所述基体(1)包括基本钴和所述第一涂层(1a)包括磷酸钴，其特征在于，提供基体(1)和/或第一涂层(1a)的至少一部分具有结合质子和/或释放氢氧根离子的第二涂层(1b)。

2.根据权利要求1所述的磷酸盐电极，其特征在于，第二涂层(1b)在25℃在50ml的0.1mM KCl溶液中将pH值设置在7.5和9之间。

3.根据权利要求1所述的磷酸盐电极，其特征在于，所述第二涂层(1b)包括固体缓冲体系。

4.根据前述权利要求中任一项所述的磷酸盐电极，其特征在于，所述第二涂层(1b)包含硼硅酸盐玻璃，微胶囊和/或官能化载体材料。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的磷酸盐电极，其特征在于，所述第二涂层(1b)包括硼硅酸盐玻璃。

6.根据前述权利要求中任一项所述的磷酸盐电极，其特征在于，至少一个气体供给管线(4)设置有至少一个开口(5)，其中所述至少一个开口(5)布置成使得当气体被引入到气体供给管线(4)中时，气体从至少一个开口(5)逸出并流过基体(1)。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的磷酸盐电极用于测定水处理和/或污水处理厂的活性污泥中的磷酸盐浓度的用途。

8.一种用磷酸盐电极测定含水分析物中的磷酸盐浓度的方法，其特征在于，在确定磷酸盐浓度之前将磷酸盐电极浸入调节溶液中，直到磷酸盐电极放出不是磷酸盐电极的测量信号随时间变化，其中将干扰离子和磷酸盐加入到调节溶液中。

9.根据权利要求8所述的方法，其特征在于，所述调节溶液的pH在5和9之间。

10.根据权利要求8或9所述的方法，其特征在于，磷酸盐浓度的确定在恒定的气体分压下进行。

磷酸盐电极和测定磷酸盐浓度的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及具有基体的磷酸盐电极和至少在基体的部分上设置的第一涂层，其中基体包含元素钴，第一涂层包括磷酸钴。本发明还包括用磷酸盐电极测定磷酸盐浓度的方法。

背景技术

[0002] 在环境分析中，含水样品的磷酸盐浓度的测量非常重要。水的磷酸盐含量为衡量富营养化程度，即水中的养分积累。在污水处理厂中，需要精确监测磷酸盐浓度，特别是活性污水池以及污水中的浓度，以便通过控制曝气阶段来保持植物的磷酸盐排放量尽可能低，如有必要，通过降水方式实现。

[0003] 适用于污水处理厂的分析过程包括简单的处理和高可靠性，成本最低的要求。满足这些标准并且可以直接用于连续测量活性污泥中的磷酸盐而不进一步样品制备的磷酸盐电极尚不可用。

[0004] 在实践中，已知光度测定方法，然而，磷酸盐含量只能在各个样品中以高技术性的努力来确定。在线测量磷酸盐浓度，例如在活化污泥中，是不可能的。因此，迄今为止所使用的分析仅仅足够地满足了具有高可靠性和低成本的简单快速处理的所述标准。

[0005] 以前提到的方法的替代方法是具有离子选择性电极的电位测量，其已经在污水处理厂中常规地用于测定硝酸盐和铵浓度。

[0006] 离子选择性电极产生特定于在电极周围的介质中确定的离子的浓度的电压。在对具有已知磷酸盐浓度的培养基进行校准之后，可以基于测量的电位值(例如废水样品)来确定未知水溶液的磷酸盐含量。

[0007] 然而，离子选择性电极的未解决的问题是交叉敏感性。在这种情况下，电极的电位或电压变化是由其他离子(所谓的干扰离子)引起的。只要电压信号不再依赖于要确定的离子的浓度(也称为分析物离子)，它也受到干扰离子的浓度的影响。

[0008] 此外，不仅干扰离子而且气体也可能通过与电极表面的反应导致电压变化。由于在对气体的横向敏感性的情况下，通常可能发生气体潜在特性扰动上游的反应以形成相应的阴离子，因此其基本机制与交叉的情况相同干扰离子的敏感性。

[0009] 用于降低离子选择性电极交叉敏感性的专业措施包括使用离子选择膜和复杂参考测量，其中已知干扰离子的诱导电位变化用作不同浓度的参考信号。

[0010] 然而，这些措施迄今为止在离子选择性磷酸盐电极中是不成功的。一方面，参考测量非常复杂，因此在日常测量操作中缺乏使用离子选择性磷酸盐电极的实际解决方案。另一方面，离子选择膜是非常昂贵的，并且迄今为止对于磷酸根离子没有足够的选择性。此外，离子选择性膜具有较低的长期稳定性，并且已被发现易于细菌降解。

[0011] DE 10 2009 051 169 A1描述了一种磷酸盐电极，其具有钴基基体和其上设置的包含钴的磷酸盐的涂层。已经发现该电极易受干扰离子的影响，导致其他阴离子，例如氯化物或硝酸盐，在电极表面处被相对特异地吸收，从而引起电极半电池的电位变化，这就是为

什么该电极必须对实际应用进行改进，例如连续测量废水中的磷酸盐浓度。

[0012] Chen,Z.L.,Grierson,P.,Adams,MA,"Direct determination of phosphate in in soil extraction by potentiometric flow injection using a cobalt wire electrode",Analytica Chimica Acta 363,192-197,1998描述了一种具有钴体，在测量条件下沉积有$Co_3(PO_4)_2$。这引起对参比电极的潜在变化。另外，在5.0以上的pH值下，由于钴表面上形成$Co(OH)_2$，使磷酸盐析出变得困难，所以磷酸盐的测定只能在pH值下进行小于5.0。

发明内容

[0013] 因此，本发明的目的是提供磷酸盐电极和确定磷酸盐浓度的方法，其具有极低的交叉敏感性，特别是允许在宽范围的pH值中测定磷酸盐浓度。

[0014] 本发明的目的在于解决本发明，其特征在于磷酸盐电极设置有至少在基体的部分上的基体和第一涂层。基体包括元素钴，特别是碱性体由至少90重量%，优选至少95重量%的钴组成。也可以使用钴合金。第一涂层包括磷酸钴，特别是$Co_3(PO_4)_2$，$CoHPO_4$或$Co(H_2PO_4)_2$，优选$CoHPO_4$。另外，在基体和/或第一涂层的至少一部分上提供结合质子和/或释放氢氧根离子的第二涂层。

[0015] 第二涂层基本上用于确保磷酸盐电极表面上恒定的碱性pH值。根据本发明，已经发现这是足够的，因为用磷酸盐电极测量的电压变化是由电极表面上的反应引起的。可以通过将磷酸盐电极浸入小体积例如50ml中性或弱缓冲溶液，特别是高度稀释的KCl溶液(例如0.1×10^{-3}mol/L)中来检查表面上的基本pH值)，pH增加至至少7.5。总的来说，通过调节碱性pH值，可减少磷酸盐电极与钴基碱体的交叉敏感性。

[0016] 令人惊讶的是，在基本环境中，磷酸盐电极的其它阴离子的交叉敏感性显着降低。至少在基体和/或第一涂层的部分上提供的第二涂层还在不同的分析物(即，其磷酸盐浓度将被确定的溶液中)具有不同的体积并且至少维持在磷酸盐电极周围的基本环境测量周期。这样可以避免昂贵的取样，调整样品中的pH值和随后的测量。此外，可以进行在分析物中的磷酸盐浓度的在线测定。

[0017] 由于氢氧根离子的释放或质子的结合发生在基体或其表面附近或涂层表面附近，所以根据本发明的磷酸盐电极也可以用于确定大量的磷酸盐浓度，例如超过1000L。

[0018] 在这种情况下，由于磷酸盐浓度的测定取决于电极表面的化学反应，所以环境中的碱性pH值在磷酸盐电极周围局部调整就足够了，因此，这些电极周围的局部测量条件很重要。特别有利的是，在实际分析物中可能存在不同的平均pH值，即通常为6.5至7.0，例如水处理设备的活性污泥。

[0019] 还已经发现，通过调节碱性pH值，可以相对于某些气体，特别是氧气的分压来降低钴基磷酸盐电极的交叉敏感性。在这种情况下，假设交叉敏感性，特别是氧被碱性pH降低，因为较少的质子可用于结合阴离子，其中通过与电极表面的氧化还原反应形成阴离子。

[0020] 优选地，如果第二涂层调节pH值在7.5和9之间，特别是在8和9之间，优选在8.2和9之间，特别是在8.6和9之间，在50ml非常稀的KCl溶液(例如0.1mM)在25℃下给出。精确度为±0.1。可以通过将适当结构的磷酸盐电极浸入25℃的1L去离子水中来简单地测试第二涂层的这种材料性质。已经表明，磷酸盐电极的其它阴离子的最低交叉敏感性是在指示的pH值范围内观察到，而相对于电极的磷酸盐的响应性，即灵敏度几乎不受影响。

[0021] 此外，优选的是，第二涂层包含特别是亲水和/或水可渗透的固体缓冲体系。缓冲系统(或仅缓冲液)是酸和相应的共轭碱的混合物，例如乙酸/乙酸酯混合物。缓冲剂的特征在于当加入酸或碱时pH值仅稍微改变。因此，缓冲液特别适用于设置磷酸盐电极周围的基本环境。特别优选的是，缓冲体系的酸的酸强度对应于由缓冲系统调节的pH值。

[0022] 由于在标准条件(即25℃和1bar绝对压力)下选择了固体缓冲系统，因此防止或至少使难溶于水溶液中通过对流去除缓冲液，这显着增加了磷酸盐电极。

[0023] 在特别优选的实施方案中，第二涂层包含硼硅酸盐玻璃。换句话说，硼硅酸盐玻璃用作固体缓冲体系。硼硅酸盐玻璃特别用作粉末，优选硼硅酸盐玻璃具有限定的晶粒尺寸，其中如果平均晶粒尺寸为18μm并且晶粒尺寸分布遵循高斯曲线是优选的。由于硼硅酸盐玻璃通常本身表现出碱性pH值，所以它们特别适用于本发明。如果将pH值调节至7.5至9,8和9,8.2,9和/或8.6和9之间的特别优选值，则可通过例如改变表面上的硼硅酸盐玻璃来实现。特别地，硼硅酸盐玻璃具有改性表面，由此实现了通过硼硅酸盐玻璃调节pH值。表面的改性例如可以包括将硼硅酸盐玻璃与碱性或酸性盐，例如乙酸钠或氯化铝的溶液混合，并对其进行温度处理。这导致盐与硼硅酸盐玻璃表面的结合。这种制备方法是已知的，例如，从DE 10 2011 011 884 A1。

[0024] 另一个优选实施方案提供了第二涂层包括已被适当地官能化以建立碱性pH值的载体材料。这种官能化可以通过例如官能团，特别是氨基亚烷基的化学偶联来实现。功能化载体材料的实例包括官能化硅胶，官能化的苯乙烯和/或官能化的聚苯乙烯。

[0025] 此外，优选第二涂层包含微胶囊。结果，也可以使用挥发性例如液体物质进行调整，以产生磷酸盐电极的基本环境，同时防止相应的子体太快地除去。在这种情况下，例如可以使用基体封装，由此使相应的物质与形成基质的物质均匀混合，从而实现均匀分布。通常，释放速率是由物质向环境的扩散或基质的降解速率决定的。

[0026] 在这个想法的进一步发展中，也可以从掺杂材料(例如掺杂有氨基的聚合物)自身制造微孔。特别地，胶囊材料本身因此可用作pH值的调节剂，而包封物质的性质和这些物质的释放速率使得附加适应性变得可能。这使得可以生产特别长效的微胶囊涂料。

[0027] 第二涂层可以结合到可附接到电极基体和/或第一涂层的滤纸中。为此，可以使用由纤维素制成的普通滤纸。然而，不可生物降解的滤纸是优选的，因为这些延长了电极的使用寿命。已经发现由玻璃纤维制成的滤纸是特别优选的。也可以使用不含粘合剂的滤纸。

[0028] 为了固定第二涂层，特别是微胶囊，过滤袋是合适的。这些过滤袋增加第二涂层的机械稳定性，而不会明显影响分析物的交换和用于磷酸盐测定的电极表面上的反应。如果使用由玻璃纤维制成的滤纸，则可以省略通过过滤袋的附加包装，因为这些滤纸已经具有高的机械稳定性。

[0029] 此外已经发现，有利的是另外提供至少一个连接到气体源的气体供应管线，其具有被分配给电极的至少一个开口。所述至少一个开口被布置成使得当气体例如空气被引入到所述至少一个气体供应管线中时，所述基体，特别是整个磷酸盐电极被引入的气体包围。由此在磷酸盐电极的表面上由气体中所含的成分产生恒定的分压。另外最小化电极对可变气体的分压有交叉敏感性。

[0030] 特别优选的是，导电气体包括观察到普通钴基磷酸盐电极的交叉敏感性高的氧。相应地，可以调节恒定的氧分压($p(O_2)$)，并且可以进一步降低交叉敏感性。这在测定水处

理厂中的磷酸盐浓度方面特别重要，因为磷酸盐浓度必须在需氧和厌氧条件下测定。可以提供每个气体管线的开口。优选地，为气体管线提供多个开口，其中特别优选的是，开口以如下方式分布，使得引入的气体在基体周围均匀分布。

[0031] 优选地，使用如上所述的磷酸盐电极来确定水处理和/或废水处理设备的活性污泥中的磷酸盐浓度。

[0032] 根据本发明的目的还通过一种用于解决水分析物中的磷酸盐浓度的方法来解决，特别是具有权利要求8的特征的水处理和/或废水处理设备的活性污泥。

[0033] 在这种情况下，磷酸盐电极，特别是上述类型的磷酸盐电极，在磷酸盐浓度的测定之前，即直到磷酸盐电极输出不会随时间变化的测量信号，才被浸渍在调节溶液中。将磷酸盐和干扰离子加入到调节溶液中，即磷酸盐电极可以表现出交叉敏感性的所有阴离子，优选地以水分析物中通常预期的浓度。这具有磷酸盐电极在实际测定磷酸盐浓度之前已经“习惯”到类似离子水平的优点。结果，在测定磷酸盐浓度时可以获得短的测量时间和高精度。

[0034] 磷酸盐电极的校准优选也通过具体地逐步改变磷酸盐浓度在调节溶液中进行。

[0035] 不随时间变化的测量信号被理解为在给定时间间隔的情况下测量信号仅稍微改变。特别地，磷酸盐电极的电位变化应小于1mV/min，优选为0.5mV/min。

[0036] 如果调节溶液的pH值大致对应于分析物溶液的pH，特别是在5和9之间，优选在7.5和9之间，特别优选在8和9之间，最优选在8.6和9之间是有利的，在这种情况下，磷酸盐电极的交叉敏感度非常小，同时保持了磷酸盐电极对磷酸盐的敏感性。

[0037] 当以恒定的气体分压，特别是恒定的氧分压进行磷酸盐浓度的测定时，是优选的。

[0038] 特别地，优选的是，在校准期间干扰离子，特别是二价阴离子，优选硫酸盐的浓度变化不超过2mM(mM＝毫摩尔，即10^{-3}mol/L)，优选不超过超过1mM，特别优选为0.5mM，特别优选为0.2mM以下。

[0039] 此外，干燥离子，特别是硫酸盐，氯化物和硝酸盐的总浓度优选不超过100mM，优选不大于50mM，特别优选不大于30mM，特别优选不大于30mM超过20mM。

[0040] 下面参考示例性实施例并参照附图更详细地解释本发明。所有描述和/或示出的特征，独立地或以任何组合形式，独立于权利要求或其背参考中的组合形成本发明的主题。

附图说明

[0041] 图1是磷酸盐电极的半电池的电压变化，是在DE 10 2009 051 169中添加硝酸盐(a,b)，氯化物(c,d)和硫酸盐(e,f)的描述，

[0042] 图2是pH＝8.8时磷酸盐浓度变化的函数的电位差的半对数图，

[0043] 图3a是作为添加干扰离子的函数的电位差的变化和初始浓度为0.52mM硫酸盐，2.82mM氯化物和0.01mM磷酸盐的磷酸盐浓度，

[0044] 图3b根据干扰离子的添加和初始浓度为2.08mM硫酸盐，7.05mM氯化物和0.01mM磷酸盐的磷酸盐浓度的电位差的变化，

[0045] 图4作为添加干扰离子的函数的电位差的变化和初始浓度为2.08mM硫酸盐，7.05mM氯化物和0.01mM磷酸盐的磷酸盐浓度，

[0046] 图5a是根据本发明的磷酸盐电极的电位差的变化，其作为添加初始浓度为0.52mM

硫酸盐,2.82mM氯化物和0.01mM磷酸盐的函数,

[0047] 图5b是根据本发明的磷酸盐电极的电位差的变化,其作为加入干扰离子(表示浓度梯度为mM)的0.52mM硫酸盐,2.82mM氯化物和0.01mM磷酸盐,

[0048] 图6a是根据本发明的磷酸盐电极的电位差的变化,其作为添加初始浓度为2.5mM硫酸盐,14.1mM氯化物和0.01mM磷酸盐的函数,

[0049] 图6b是根据本发明的磷酸盐电极的电位差的变化,其作为2.5mM硫酸盐,14.1mM氯化物的初始浓度和干扰离子的添加的表示(以mM表示的浓度梯度)的函数,以及0.01mM磷酸盐,

[0050] 图7示意性地示出了具有第一和第二涂层的基体的结构,

[0051] 图8示意性地示出了具有如图7所示构造的涂层的基体,

[0052] 图9是本发明的优选实施例,其中产生恒定的气体分压,

[0053] 图10是根据优选实施方案的磷酸盐电极的平面图,

[0054] 图11是如图10所示的磷酸盐电极的剖面图。

具体实施方式

[0055] 图1示出了根据DE 10 2009 051 169的磷酸盐电极测量的电位差变化,V作为pH值为7.4和8.8的不同干扰离子浓度的函数。在这种情况下,电位差与半细胞电位不受磷酸盐浓度影响的参比电极相关。分析的分析物溶液含有浓度为0.01mM的磷酸氢二钾(K_2HPO_4)。以指定浓度加入干扰离子硝酸盐(a,b),氯化物(c,d)和硫酸盐(e,f)。将电位差ΔΔV从初始值(ΔΔV=0)记录在外。在pH为7.4时,对于所有干扰离子观察到电压差的显着变化。这表明现有技术的磷酸盐电极对其它阴离子具有很强的交叉敏感性。

[0056] 在pH=7.4时的电位差变化基本上是饱和动力学,并且可以用吸收过程中使用的Langmuir方程描述得很好:

[0057] $$\Delta\Delta V = \frac{K_L \cdot \Delta\Delta V_{max} \cdot c_A}{1 + K_L \cdot c_A}$$

[0058] K_L是干扰间质离子的键合常数,$\Delta\Delta V_{max}$是电位差的最大偏差,c_A是干扰离子的浓度。对于pH=7.4(b,d,f),相应的Langmuir方程和所研究的干扰离子的结合常数的匹配也显示在图1中。相应地,对于pH=7.4的中性环境,磷酸盐电极上的干扰离子似乎被吸收,这导致电位差的不期望的变化,并且使得磷酸盐浓度的测定显着更加困难。

[0059] 在8.8的升高的pH值下,与更多的中性条件(pH=7.4)相比,电极对增加氯化物,硝酸盐和硫酸盐浓度的响应是强阻尼的。特别是在较低的浓度范围(<1mM)时,几乎没有观察到电位差的变化。

[0060] 同时,保持了对磷酸盐的敏感性,如图2所示。对于pH值8.8,电压差被确定为磷酸盐浓度的函数。在所示的半对数图中,观察到线性进展,其中斜率对应于在这些条件下二价阴离子(这里是磷酸氢HPO_4^{2-})通常预期的值。

[0061] 在另一系列实验中,检查磷酸盐电极对阴离子浓度变化对电极电位的影响。结果示于图3。

[0062] 测试了两个离子环境(a,b),可以模拟例如水处理厂污水的情况。在图3a所示的结果中,向分析物溶液中加入0.52mM硫酸盐和2.92mM氯化物。在图3b所示的结果中,向分析物

溶液中加入2.08mM硫酸盐和7.05mM氯化物。两者都代表典型的干扰离子浓度的极端情况，典型的最小浓度如图3a所示，典型的最大浓度如图3b所示。特别地，这种干扰离子浓度存在于水处理厂中的磷酸盐浓度测定中。在两种情况(a和b)中，硝酸盐(如硝酸钾)和氯化物(作为氯化钾)的添加对电极电位没有任何可测量的影响。然而，磷酸盐浓度(上轴)的变化导致预期的电位变化，证明可以使用电极来确定磷酸盐浓度。

[0063] 0.5mM的硫酸盐加成引起轻微的电位变化(图3a和b)。但硫酸盐浓度变化较小(图4)，但未记录到潜在的变化。一般来说，已经发现相应的干扰离子或所有干扰离子的起始浓度越高，由于一定的干扰离子浓度变化引起的电位变化越低。这种观察是通过饱和效应来解释的。

[0064] 这些结果表明，在合适的pH值(特别是约8.8)下，磷酸盐电极与组成型发生的干扰离子的交叉敏感性降低，磷酸盐浓度测定仅显着受损。所述pH值表示最佳值。如果pH值增加到>9，磷酸盐电极的电位变化相对于磷酸盐浓度的变化而降低，使得磷酸盐电极失去其灵敏度。

[0065] 图5a示出了在0.52mM K_2SO_4和2.82mM KCl的干扰离子浓度下，根据本发明的磷酸盐电极的测量时间随着磷酸盐浓度的变化(上轴)的电位变化。显而易见，根据本发明的磷酸盐电极适用于测定磷酸盐浓度。根据测量数据获得的根据本发明的磷酸盐电极的校准曲线被示出为插入。从大约的测量时间200分钟，将磷酸盐电极转移到初始浓度为0.01mM磷酸盐的另一溶液中。观察到测得的电位差(mV)的增加。测定时间最长1300分钟后，将本发明的磷酸盐电极的测定电位差恢复为起始值(0.01mM磷酸盐)。这表明根据本发明的磷酸盐电极的功能和良好的可逆性。

[0066] 图5b示出了根据本发明的磷酸盐电极在2.08mM硫酸盐和7.05mM氯化物的干扰离子浓度下作为KNO_3，KCl和K_2SO_4浓度的函数的电位变化。很明显，进一步的干扰离子的添加仅导致可忽略的电位变化。因此，观察到二价硫酸盐的最高的剩余交叉敏感性。添加1.02mM K_2SO_4(总共为3.1)导致低于10mV的电位变化，这导致相对于磷酸盐浓度的小的测量误差。

[0067] 图6a和b类似于图5显示了具有较高干扰离子浓度的根据本发明的磷酸盐电极的电位变化。作为干扰离子，将2.5mM K_2SO_4和14.1mM KCl引入分析物溶液中。图6a再次显示了改变磷酸盐浓度的电位变化。此外，通过将本发明的磷酸盐电极在275分钟的测量时间下转移到浓度为0.01mM磷酸盐的溶液中也测试了电位变化的可逆性。此时，在最近1350分钟的测量时间后，测量时间达到0分钟的输出值。

[0068] 图6b示出了与图6a相同的干扰离子浓度下的电位变化和所示的干扰离子浓度。根据本发明的干扰离子对磷酸盐电极的电位的低影响在此也是显而易见的。

[0069] 图7示意性地示出了由根据本发明的磷酸盐电极的钴制成的基体1的结构，其具有第一涂层1a和第二涂层1b。第二涂层1b优选是亲水性和透水性的，这有助于磷酸盐扩散到基体或第一涂层1a上。此外，第二涂层1b必须在电极环境中建立碱性pH值，并且应当快速补偿电极表面边界层中pH值的变化。在优选的实施方案中，粉碎的硼硅酸盐玻璃用于第二涂层，例如，由Trovotech GmbH(Edisonstr.3,D-06766 Bitterfeld-Wolfen)提供。所述公司生产定义晶粒尺寸的硼硅酸盐玻璃粉末，其中边界层中的pH值可以通过对颗粒表面的化学改性以目标方式进行调节。

[0070] 图7和图8示意性地示出了具有根据本发明的磷酸盐电极的涂层1a和1b的基体1的

优选的已经测试的结构。其他测量设置对应于DE 10 2009 051 169中的规格，是典型的离子选择电极。将钴粉末(Fluka 60784，Sigma-Aldrich)和磷酸氢钴(混合比1:1)的混合物作为涂层涂覆在钴板(厚度为0.1mm，来自Alfa-Aesar Karlsruhe)上以获得然后，涂布包含硼硅酸盐玻璃粉末(TROVO powder B-K20_8.8)的第二涂层1b。为此，将硼硅酸盐玻璃粉末悬浮在水中，并将悬浮液用巴斯德吸管施加到玻璃纤维滤纸上(适用于电极尺寸，MN85/70，Macherey-Nagel，Düren)。玻璃颗粒用渗透水输送到过滤器孔中并固定在其中。表面上残留的粉末用刮刀小心地散开，除去粉末残留物。然后将如此制备的滤纸两面施加到基体1和潮湿状态下的第一涂层1a，然后立即将其引入由纤维素制成的过滤袋2中。通过夹具3a彼此刚性连接并机械稳定涂层1a和1b的两个硬塑料网3最终作为外边界附着。

[0071] 在另一个变型中，基体1和第一涂层1a通过几微米厚度的细孔亲水膜(例如合成纤维)与第二涂层1b特别是硼硅酸盐层分离(未示出)。

[0072] 在另外的优选方案中，仅使用不可生物降解的材料，其对电极的稳定性和寿命具有有利的影响。例如，使用由合成纤维制成的过滤袋2代替由纤维素制成的滤袋。此外，玻璃纤维的滤纸例如可以使用来自Munktell Filter AB公司的厚度为250μm的Munktell 3.1101.047。如果使用由玻璃纤维制成的滤纸，则可以省略通过过滤袋的附加包装，这允许更具成本效益地制造电极。此外，可以提高电极表面和分析物溶液之间的液体交换。

[0073] 在另一变型中，代替硼硅酸盐玻璃粉末，使用微粒，其表面已经掺杂有氨基，以缓冲碱性范围内的局部pH值。这些微胶囊可以被涂覆和/或填充，使得它们连续地释放氢氧根离子。

[0074] 图9示意性地示出了根据图8的基体1(具有涂层)和在两个视角中具有相应开口5的另外的气体管线4。在这种情况下，可以为每条气体管线4设置一个开口5以及用于气体管线4的多个开口5.例如，含氧气体(在这种情况下为空气)通过气体管线4，例如市售的PVC软管，并且通过开口5分布在根据本发明的磷酸盐电极附近。这在图9中由圆圈示意性地示出。由此，在磷酸盐电极附近设定恒定的氧分压(pO_2)，能够降低电极电位对分析物中的氧的交叉敏感性。例如，为了引入空气，可以使用市售的水族箱。

[0075] 当磷酸盐电极周围的含氧气体供应当电极表面上的氧分压与分析物中的氧分压强烈偏离时(例如，在污水处理厂的澄清池中的厌氧条件下)是特别有利的。

[0076] 图10和11示意性地示出了磷酸盐电极的优选实施方案。

[0077] 图10示出了根据本发明的磷酸盐电极的平面图，其具有附加的气体供给管线(PVC软管)，其具有开口5，参考电极6，附加温度传感器7和磷酸盐电极测量头8。

[0078] 图11示出了图10所示的磷酸盐电极的截面。如上所述，基体1具有两个涂层，在图像平面中水平排列，并且在面向着磷酸盐电极的一侧形成磷酸盐电极的反应表面分析物。通过第二涂层(未示出)在该表面周围产生7.4以上的基本pH值(即在7.5和9之间)。此外，通过基体1的反应性表面上的气体管线4释放空气，由此在磷酸盐电极环境中产生恒定的氧分压。

[0079] 参考电极6和磷酸电极测量头8均经由BNC插座9和电缆10连接到前置放大器11.放大测量信号并将其输出到放大器(未示出)。为了密封电子部件，提供了多个密封件12，其防止分析物渗透到电极中。

[0080] 附图标记清单：

[0081] 1 基体；

[0082] 1a 第一次涂层；

[0083] 1b 第二次涂层；

[0084] 2 过滤袋；

[0085] 3 硬塑料网；

[0086] 3A 夹具；

[0087] 4 气体供料管线；

[0088] 5 开口；

[0089] 6 参考电极；

[0090] 7 温度传感器；

[0091] 8 磷酸电极测量头；

[0092] 9 个BNC连接器；

[0093] 10 电缆；

[0094] 11 前置放大器；

[0095] 12 密封。

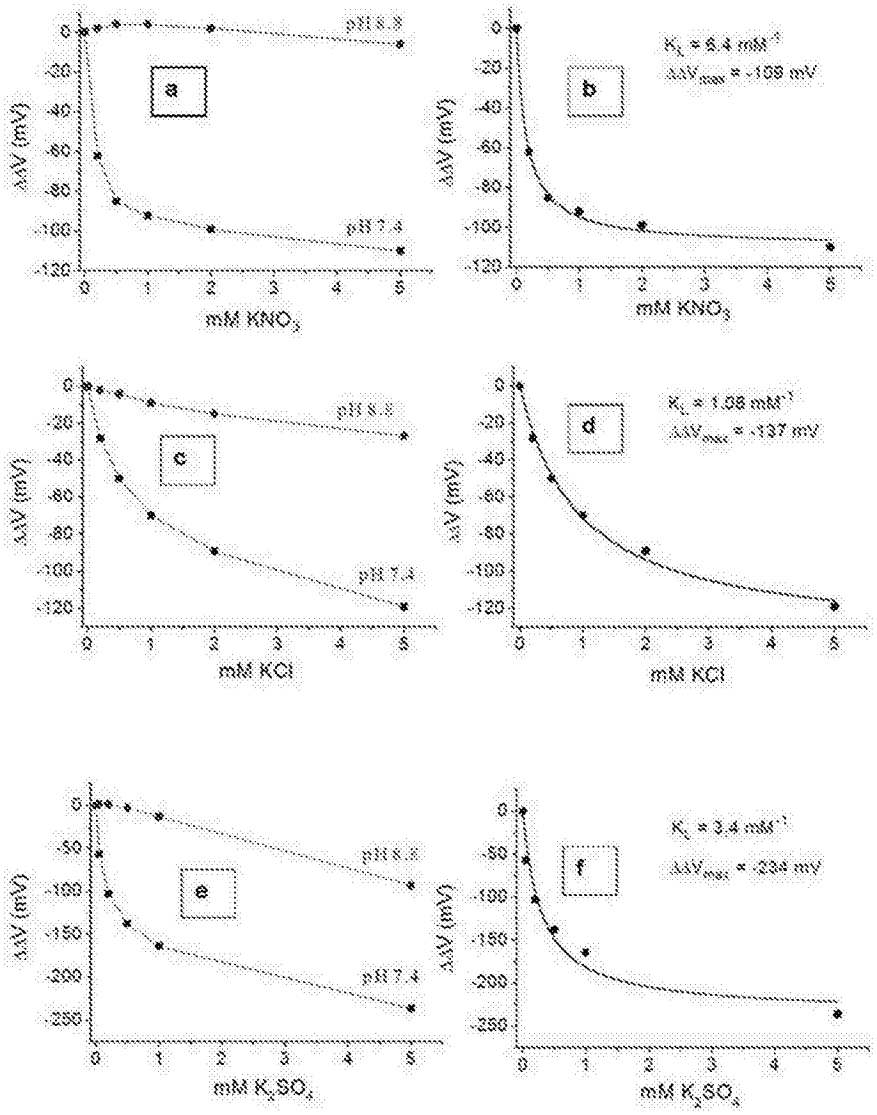

a
b
c
d
e
f
pH 6.8
pH 7.4
ΔΔV (mV)
mM KNO3
mM KCl
mM K2SO4
K1 = 6.4 mM-1
ΔΔVmax = -109 mV
K1 = 1.08 mM-1
ΔΔVmax = -137 mV
K1 = 3.4 mM-1
ΔΔVmax = -234 mV

图1

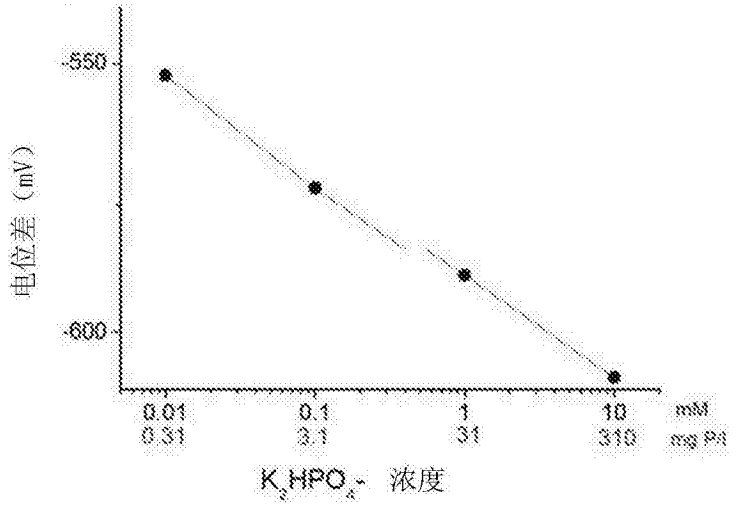

电位差（mV）
-550
-600
0.01
0.31
0.1
3.1
1
31
10
310
mM
mg P/l
K2HPO4- 浓度

图2

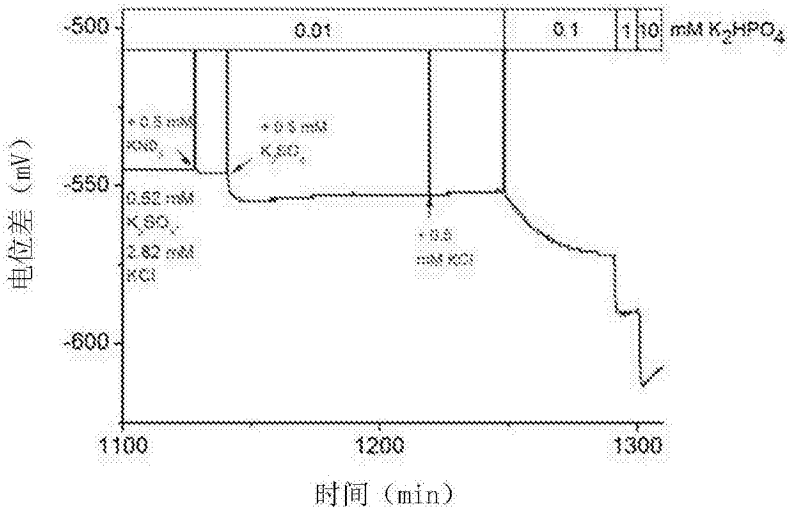

0.01
0.1
1
10
mM K_2HPO_4
-500
-550
-600
电位差（mV）
1100
1200
1300
时间（min）

图3a

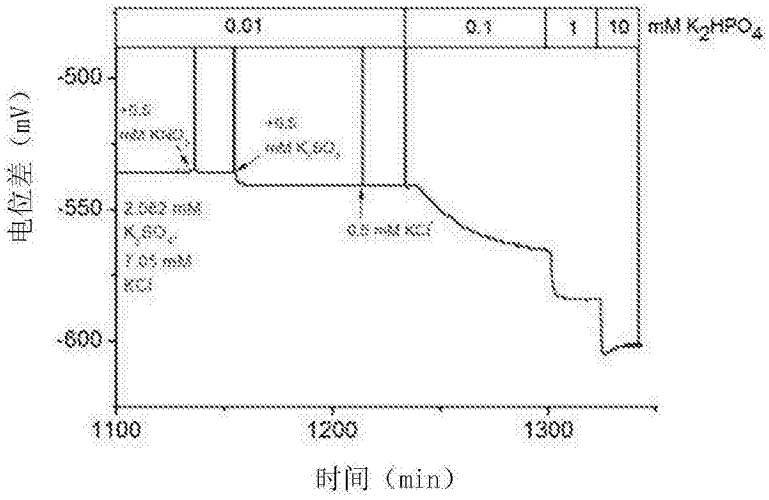

0.01
0.1
1
10
mM K_2HPO_4
-500
-550
-600
电位差（mV）
1100
1200
1300
时间（min）

图3b

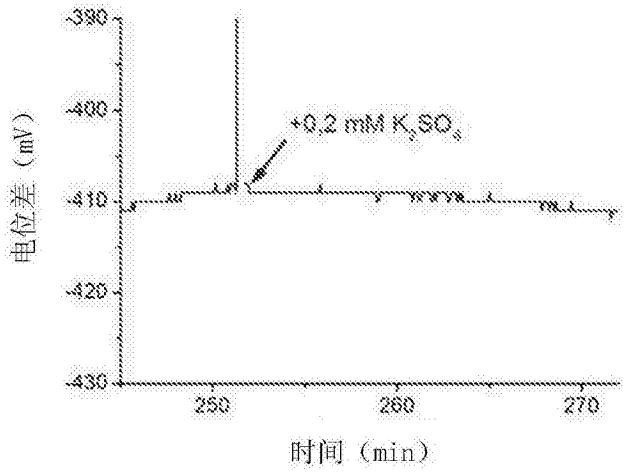

-390
-400
-410
-420
-430
电位差（mV）
+0.2 mM K_2SO_4
250
260
270
时间（min）

图4

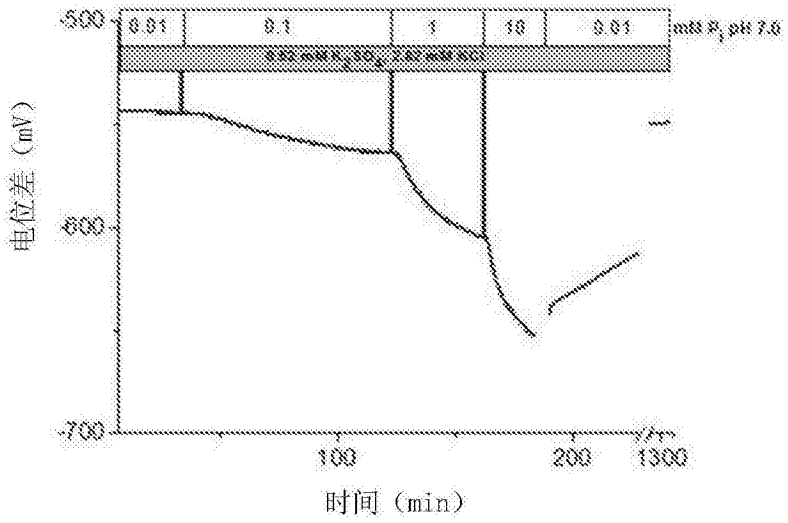

-500
-600
-700
0.01
0.1
1
10
0.01
mM P_i pH 7.0
电位差（mV）
100
200
1300
时间（min）

图5a

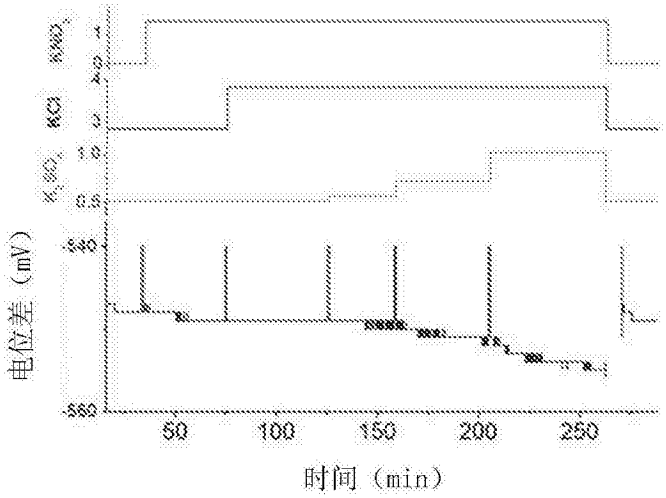

电位差（mV）
-540
-560
50
100
150
200
250
时间（min）

图5b

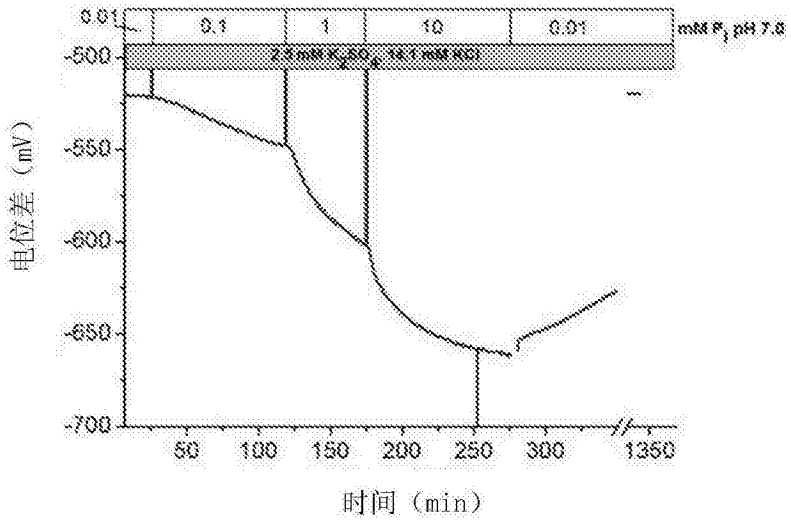

0.01
0.1
1
10
0.01
-500
-550
-600
-650
-700
电位差（mV）
50
100
150
200
250
300
1350
时间（min）

图6a

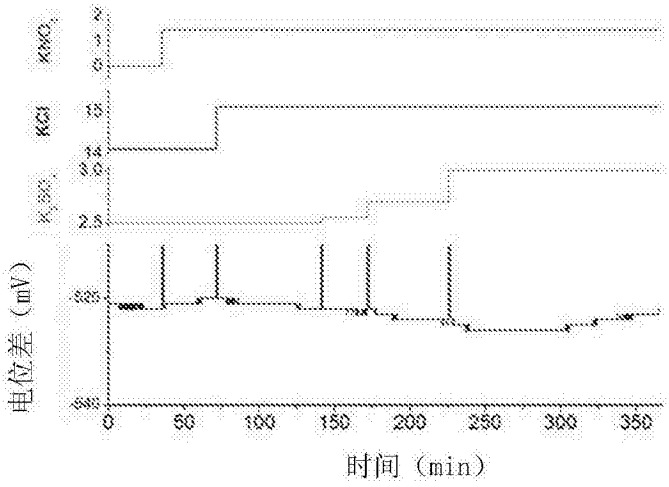

KNO3
KCl
K2SO4
电位差（mV）
时间（min）
0
50
100
150
200
250
300
350

图6b

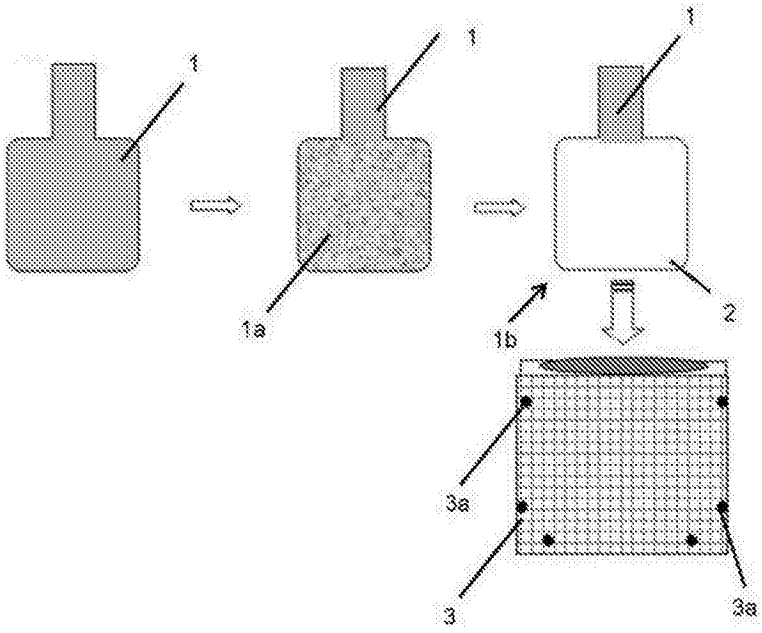

1
1
1
1a
1b
2
3a
3
3a

图7

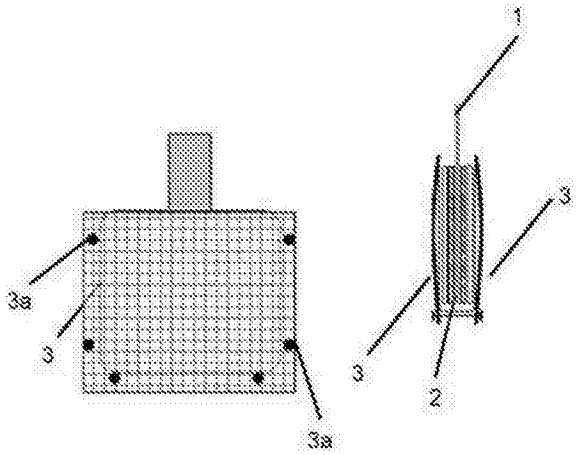


图8

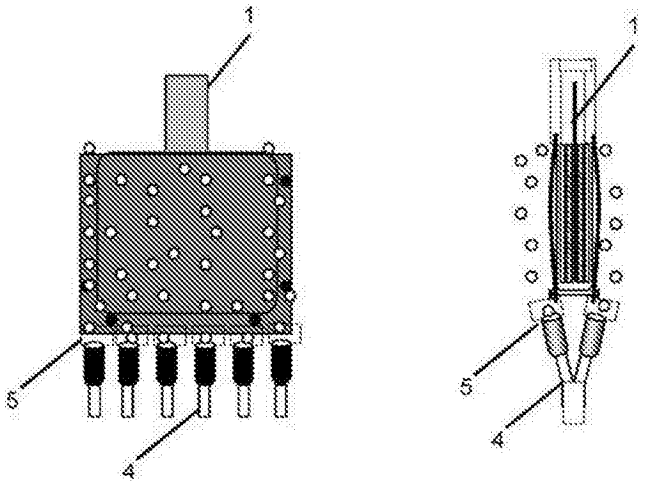


图9

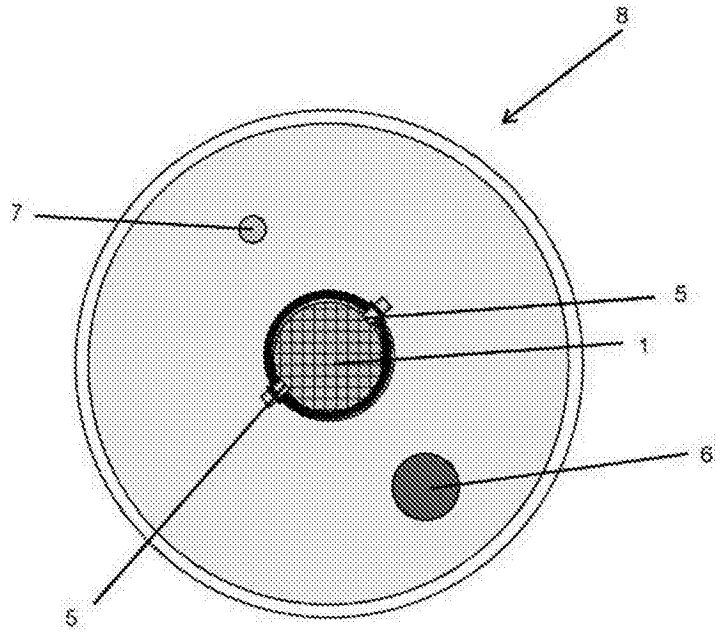


图10

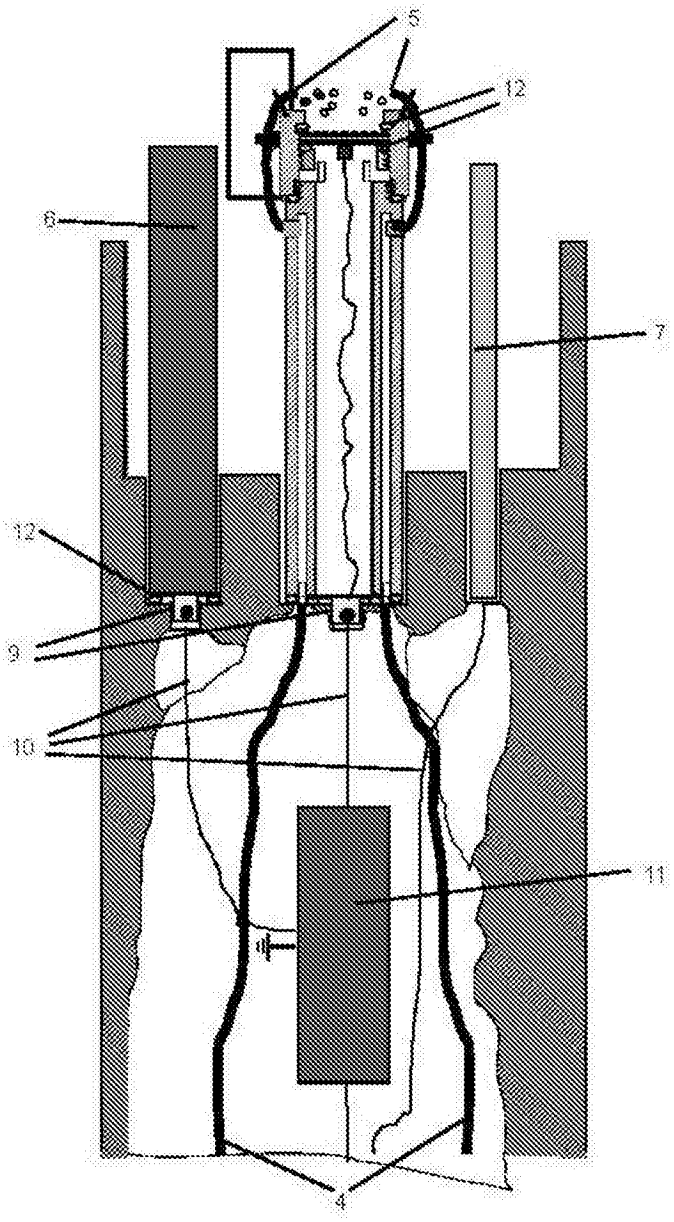


图11