

# 一种固态磷酸根离子选择电极

姜涛钦 杨慧中\*

(江南大学轻工过程先进控制教育部重点实验室, 无锡 214122)

**摘要** 针对检测水中磷酸根离子浓度的问题, 研究了一种以玻碳为基底的固态磷酸根离子选择电极。在一定条件下采用循环伏安法聚合硫酸钴和硫酸钠的混合溶液, 并根据正交实验得出电极最佳制备条件。采用直接电位法测定电极性能指标, 得到斜率为  $-41.7 \text{ mV}$ , 检测下限为  $6.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 电极的线性响应范围在  $10^{-1} \sim 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的固态磷酸根离子选择电极; 电极具有较短的响应时间, 很好的稳定性, 对磷酸根的检测研究具有一定的意义。

**关键词** 磷酸根; 离子选择电极; 正交实验

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2016)10-5631-06 DOI 10.12030/j.cjee.201504250

## A solid-state phosphate ion-selective electrode

JIANG Taoqin YANG Huizhong\*

(Key Laboratory of Advanced Process Control for Light Industry, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**Abstract** A solid-state, phosphate ion selective electrode film that used a glassy carbon electrode substrate, was developed for determination of the phosphate concentration in water. The sensitive membrane consisting of  $\text{CoSO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  was polymerized under certain conditions using cyclic voltammetry. Based on the orthogonal experiments, optimal parameters for the electrode preparation were obtained. Characteristics of the electrode were evaluated by using a direct potentiometric determination. The electrode exhibited a linear potential response in the concentration range from  $10^{-1}$  to  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , with a slope of  $-41.7 \text{ mV}$  and a low detection limit of  $6.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Furthermore, it also displayed a shorter response time and good stability. This study will have a positive significance for the research of phosphate detection.

**Key words** phosphate; ion-selective electrode; orthogonal experiments

总磷是工业废水检测中一项重要的指标。随着工业的发展, 农业中草甘膦的大量应用<sup>[1]</sup>和人口的增长, 排放的工业污水和生活废水中含有大量磷。水体中磷酸盐含量过多(超过  $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 会导致湖泊海洋等水体中藻类过度繁殖, 致使水体富营养化, 会对生态环境造成破坏性的影响。总磷包括无机磷和有机磷, 为了直接检测各种不同形态磷, 需要将水样氧化消解后全部转化为正磷酸盐, 再检测其磷酸根含量, 然后折算为总磷。目前各国对磷的检测主要采用传统的磷钼蓝法<sup>[2]</sup>实现。但是该方法检测水体总磷含量, 操作复杂, 检测周期长, 需要消耗铬盐、汞盐和银盐等化学试剂, 运行成本高且易造成二次污染。综合考虑成本、操作简易程度、准确

度、可推广性等因素, 离子选择电极具有突出优点, 在化学化工、环保、生命科学领域的应用中具有重要意义<sup>[3]</sup>。

1994年, 肖丹等<sup>[4]</sup>第一次发现, 在 pH 值为 4.0 的邻苯二甲酸氢钾缓冲液中金属钴对离子具有电位响应, XIAO 等<sup>[5]</sup>针对产生这一现象的原因, 提出氧化钴间形成的非计量化合物所生成的空穴, 因其局部电荷密度的变化致使键作用的改变, 从而产生电位响应。MERUVA 等<sup>[6]</sup>通过进一步研究溶液的 pH 值等对钴电极的影响, 得出了磷酸根浓度与电极电位成线性关系, 分析得出磷酸根与氧化钴反应形成磷酸钴, 进而改变电极的检测电位, 从而可以测得不同浓度的磷酸二氢根离子的电势变化。随后苏

基金项目: 江苏省省级环保科研课题(2012051); 江苏省产学研前瞻性联合研究项目(BY2012070)

收稿日期: 2015-04-30; 修订日期: 2015-06-11

作者简介: 姜涛钦(1989-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 离子选择电极。E-mail: 1152289274@qq.com

\* 通讯联系人, E-mail: yhz\_jn@163.com

宾<sup>[7-8]</sup>在肖丹等<sup>[4]</sup>的基础上提出了 2 种基于金属钴的混合固态电极,一种是钴锰合金电极,检测范围为  $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,电极斜率为  $-30 \text{ mV}$ ,第 2 种是钴与磷酸盐的混合物电极,电极斜率只有  $-21 \text{ mV}$ ,难以满足实际要求。国外方面对于磷酸根离子选择电极目前大部分研究成果的检测斜率都很低<sup>[9-13]</sup>,这些方法主要是采用人工合成结构复杂的化学物质,其中合成的方法繁琐复杂,成功率较低。合成大多需要高温,高压或者是真空等严格条件。将合成的化学物质<sup>[14-16]</sup>制作成电极后,电极的检测斜率在  $21 \sim 30 \text{ mV}$ ,都难以达到理想的标准。至今国际上关于磷酸根离子选择电极的开发中,还没有成熟的商业产品,所以磷酸根离子选择电极在开发过程中还有很大的改进空间,随着物联网产业的兴起与发展,传感器越来越受到人们的重视,其中的离子选择传感器也是物联网环节中重要的一部分,传感器的开发将是今后重点研究方向之一。

## 1 实验器材与方法

### 1.1 仪器与试剂

RST5000 电化学工作站(世瑞思仪器科技有限公司);85-1A 型磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限公司);FA2004 型电子天平(上海良平仪器仪表有限公司);DA-968 超声波清洗仪(广东顺德灵通电子厂);GZX-9030MB 数显鼓风干燥箱(上海博迅实业有限公司医疗设备厂);6213 玻璃双液参比电极(上海精密科学仪器有限公司雷磁仪器厂);213 型铂电极(上海越磁电子科技有限公司);实验室超纯水系统(上海和泰仪器有限公司)。

硫酸钴(AR)、硫酸钠(AR)、乙醇(AR)、邻苯胺甲酸氢钾(AR)、磷酸二氢钠溶液  $10^{-1} \sim 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,试剂均购于国药集团化学试剂有限公司,氧化铝粉末( $25 \mu\text{m}$ ),配置溶液用水均为超纯水系统产生的去离子水。

### 1.2 电极的制备

选用导电性能好的玻碳<sup>[17]</sup>作为电极基体,在其表面采用循环伏安法聚合硫酸钴和硫酸钠的混合溶液,其中硫酸钠主要起到促进聚合,增强聚合电流的作用,聚合膜可以紧密的吸附在玻碳电极表面,从而形成一个比较牢固致密的膜结构,可以对磷酸根产生能斯特响应,本固态电极的制备步骤如下:

1)将玻碳电极先后在  $800$ 、 $1\ 200$ 、 $1\ 500$ 、 $2\ 000$  目的金相砂纸上分别打磨,直到电极表面平整。

2)将处理后的玻碳电极用氧化铝粉末进一步打磨成光滑镜面,最后将玻碳电极放入盛有  $1:1$  乙醇与水混合液的超声波清洗仪中,用功率  $50 \text{ W}$  的超声波清洗  $8 \text{ min}$ ,之后用去离子水清洗  $8 \text{ min}$ ,反复 2 次,保证玻碳电极表面清洗干净。

3)聚合膜合成:采用三电极体系,玻碳电极作为工作电极,铂电极作辅助电极,饱和甘汞电极作为参比电极。在硫酸钴与硫酸钠的混合溶液中,用循环伏安法,电位控制在  $-0.6 \sim -1.1 \text{ V}$ ,设定不同的扫描速度和循环次数,将钴聚合在玻碳电极表面,形成致密的氧化钴薄膜。

4)聚合完成后,用去离子水冲洗,之后将电极放在通风处自然晾干  $24 \text{ h}$ ,待用。电极切面结构图如图 1 所示。

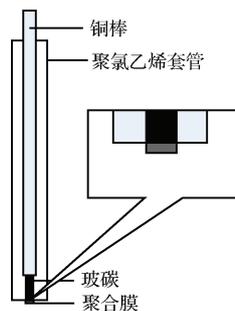


图 1 电极切面结构图

Fig. 1 Sectional drawing of the electrode

### 1.3 电极的电位测量

配制磷酸根离子浓度为  $10^{-6}$ 、 $10^{-5}$ 、 $10^{-4}$ 、 $10^{-3}$ 、 $10^{-2}$  和  $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的磷酸二氢钠溶液作为测试溶液,其中每种溶液含有  $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的邻苯二甲酸氢钾溶液作为溶液缓冲液(调节溶液  $\text{pH} = 4$ ),分别记作 6、5、4、3、2 和 1 号溶液。溶液的测量顺序为 6、5、4、3、2 和 1 号溶液。电极响应电势的测量均采用直接电位法在电化学工作站上完成。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 正交实验设计及结果

硫酸钴溶液在聚合过程中受到多种因素的影响。为了快速准确地得到最佳的聚合条件,采用正交实验法寻找最优条件,提高实验效率。忽略温度、压强等次要影响因素,选用:溶液中硫酸钴的浓度(A)、硫酸钠的浓度(B)、扫描速度(C)、扫描圈数

(D), 4 个主要影响因素, 每个因素分 3 个水平。正交实验因素水平见表 1。

表 1 正交实验因素水平

Table 1 Factor and level of orthogonal experiments

水平	因素			
	A/(g · L <sup>-1</sup> )	B/(g · L <sup>-1</sup> )	C/(mV · s <sup>-1</sup> )	D/圈
水平 1	0.5	1	20	30
水平 2	1.5	2	40	60
水平 3	2.5	3	60	90

选用正交表 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 安排实验, 测量并计算得到线性相关系数 R<sup>2</sup>。经过 9 次实验得到计算结果见表 2。

表 2 正交实验结果

Table 2 Results of orthogonal experiments

序号	A	B	C	D	R <sup>2</sup>
1	1	1	1	1	0.959
2	1	2	2	2	0.984
3	1	3	3	3	0.989
4	2	1	2	3	0.988
5	2	2	3	1	0.955
6	2	3	1	2	0.965
7	3	1	3	2	0.977
8	3	2	1	3	0.981
9	3	3	2	1	0.983
K <sub>1</sub>	2.932	2.924	2.905	2.897	
K <sub>2</sub>	2.908	2.920	2.955	2.926	
K <sub>3</sub>	2.941	2.937	2.921	2.958	
均值 1	0.977	0.975	0.968	0.966	
均值 2	0.969	0.973	0.985	0.975	
均值 3	0.980	0.979	0.974	0.986	
极差	0.011	0.006	0.017	0.020	

从表 2 可以看出, 第 3 组实验电极的线性度最好, 聚合条件为含有 0.5 g · L<sup>-1</sup> 硫酸钴和 3 g · L<sup>-1</sup> 硫酸钠混合溶液, 循环伏安法的扫描速度为 60 mV · s<sup>-1</sup>, 扫描 90 圈。由实验线性度极差可以看出, 对实验影响最大的就是扫描圈数, 其次是扫描速度, 然后是硫酸钴浓度, 最后是硫酸钠。对于次要影响条件温度等, 选择室温即可。正交试验中, 循环伏安法工作电极表面发生的反应过程如图 2 所示。横坐标为设定的扫描区间从 -1.1 ~ -0.65 V, 纵坐标为工作电极电流的变化, 从图中可以看出, 在电位由

低升高的过程中, 电流逐渐增大, 电位在 -0.87 V 附近电流达到峰值, 随后逐渐减小, 这说明硫酸钴溶液在这一电位附近产生了还原反应, 溶液中的钴离子聚合在在玻碳表面, 并且得到电子, 形成金属钴膜, 随着循环此过程, 玻碳表面聚合的钴逐渐增加。

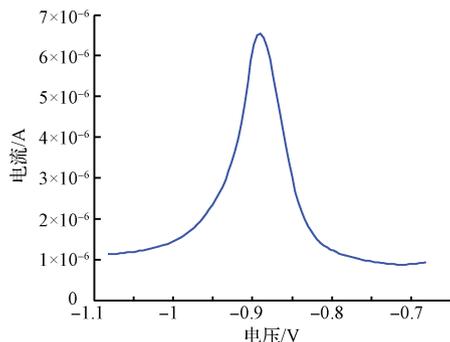


图 2 玻碳电极表面反应过程

Fig. 2 Reaction of surface of glassy carbon electrode

表 3 为正交实验中 9 次循环伏安法参数。

表 3 循环伏安法参数

Table 3 Parameters of cyclic voltammetry

实验组别	电流峰值/A	电流峰值电位/V
1	6.69 × 10 <sup>-6</sup>	-0.87
2	9.05 × 10 <sup>-6</sup>	-0.88
3	9.17 × 10 <sup>-6</sup>	-0.88
4	1.73 × 10 <sup>-5</sup>	-0.87
5	2.04 × 10 <sup>-5</sup>	-0.87
6	2.38 × 10 <sup>-5</sup>	-0.86
7	1.76 × 10 <sup>-5</sup>	-0.89
8	3.56 × 10 <sup>-5</sup>	-0.89
9	2.48 × 10 <sup>-5</sup>	-0.90

从表 3 可以看出, 9 次循环伏安法聚合实验中, 电流产生峰值的电位均在 -0.9 ~ -0.86 V 附近, 说明硫酸钴溶液在这一电位附近产生还原反应的特性, 从电流峰值数据可以看出随着溶液中硫酸钠的浓度不断增加, 可以增大硫酸钴的聚合电流, 从而加快聚合速度。

## 2.2 电极的电势响应

在室温的条件下, 采用电化学工作站的三电极电位测量系统, 工作电极为聚合膜修饰的玻碳电极, 辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极。将准备好的 6、5、4、3、2 和 1 号的磷酸二氢钠溶液作为

测试溶液,电极在每种溶液中测试时间为 200 s。电势响应如图 3 所示。

将在  $10^{-4}$ 、 $10^{-3}$ 、 $10^{-2}$  和  $10^{-1}$  mol · L<sup>-1</sup> 测试溶液中得到的电势做线性拟合,得到如图 4 所示的拟合曲线。由图 4 可见电极表现出了良好的线性趋势。

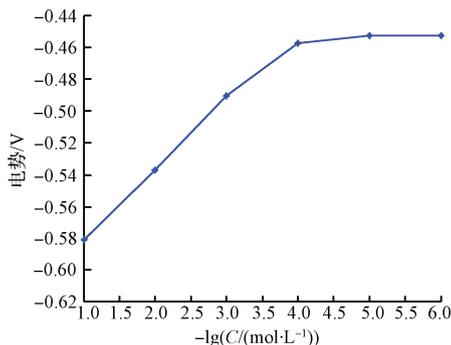


图3 磷酸根离子选择性电极的电势响应曲线  
Fig. 3 Potential response curve of phosphate ion selective electrode

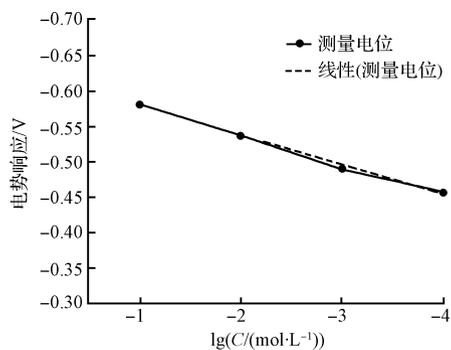


图4 电势拟合曲线  
Fig. 4 Curve fitting of potential

图4的拟合曲线方程为  $y = 0.0417x - 0.6204$ , 其中可得出电极的斜率为  $-41.7$  mV, 线性相关系数  $r$  为  $0.9945$ 。根据国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 建议对离子选择电极检测下限的定义, 可计算得出电极的检测上限为  $1 \times 10^{-1}$  mol · L<sup>-1</sup>, 检测下限为  $6.3 \times 10^{-5}$  mol · L<sup>-1</sup>。

### 2.3 电极响应时间及重现性

响应时间是指工作电极和参比电极接触待测溶液时, 电极电位从开始不稳定到趋向稳定所经历的时间, 还可以用到达 95% 的平衡电势需要的时间来表示。测量结果见表 4。本电极的总的响应时间都在 1 min 之内, 反应比较灵敏。

电极的重现性是至在  $10^{-2} \sim 10^{-3}$  mol · L<sup>-1</sup> 溶

液中往复转移 3 次所得电位的平均偏差。规定电极浸入溶液 2 min 后进行读数。按上述方式连续测量 3 次, 计算得到两溶液电势响应的相对标准偏差分别为 3.7% 和 3%, 均在 5% 以内, 表明该电极的重现性较好。

表4 电极响应时间以及变化电势

Table 4 Response time and potential change of electrode

浓度/(mol · L <sup>-1</sup> )	偏移电位/mV	响应时间/s
$10^{-5}$	1	40
$10^{-4}$	4	60
$10^{-3}$	7	60
$10^{-2}$	3	60
$10^{-1}$	2	60

### 2.4 电极的选择性

为了测试电极的选择性, 采用混合溶液法, 该法虽然操作比较复杂, 但相对于分别溶液法更能反应出溶液离子之间的实际情况。采用不同浓度的主响应离子  $i$  的标准溶液, 每种溶液都含有固定浓度的干扰离子  $j$ , 分别测定离子选择电极在每种溶液中的电位, 然后以浓度对数值为横坐标, 电位为纵坐标作图。对所得曲线做 2 条切线, 交点横坐标即为公式中活度  $a_x$ 。在磷酸钠的标准溶液中选择固定干扰离子的浓度为  $10^{-3}$  mol · L<sup>-1</sup>, 并计算其选择性系数。选择水中常见的阴离子  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  计算其选择性系数。在磷酸根为  $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-6}$  mol · L<sup>-1</sup> 的标准溶液中, 分别加入干扰离子的浓度为  $1 \times 10^{-3}$  mol · L<sup>-1</sup>, 根据公式  $K_{ij} = \frac{a_x}{a_j^{z_i/z_j}}$  计算  $K_{ij}$ , 由此可以得到离子选择电极的选择性系数见表 5。

表5 常见阴离子的选择性系数

Table 5 Selectivity coefficients of electrode towards the anions

共存离子	$K_{ij}$
$\text{Cl}^-$	$2.0 \times 10^{-1}$
$\text{CO}_3^{2-}$	$6.3 \times 10^{-3}$
$\text{SO}_4^{2-}$	$1.2 \times 10^{-2}$
$\text{NO}_3^-$	$1.3 \times 10^{-2}$

由表 5 可知, 这些干扰离子对电极的选择性系数都很小, 除了  $\text{Cl}^-$  外的其他干扰离子的选择性系数均在 100 倍以下。水中集中常见阴离子对磷酸根

干扰影响排序为  $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$ 。

## 2.5 pH 缓冲液影响

磷酸是一种弱酸,磷酸的某一种形式的平衡浓度与磷酸各种形式的总浓度之比,即该存在形式的平衡浓度在各种形式的总浓度中所占的摩尔分数,称为该存在形式的分布系数(distribution coefficient),以符号  $\delta$  表示。分布系数的大小能定量地说明溶液中各种存在形式的分布情况。根据分布系数,可以求得特定 pH 下溶液中各组分的平衡浓度。通过查询磷酸根常温下在水中离解常数,计算得到不同 pH 下,不同形态磷酸根离子所占比例见表 6。

表 6 磷酸的分布系数

Table 6 Distribution coefficient of phosphate

pH	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$
2	0.59	0.41	0
3	0.13	0.87	0
4	0.01	0.99	0
5	0	0.99	0.01
6	0	0.94	0.06
7	0	0.62	0.38

从表 6 可以看出,在不同的 pH 下,磷酸根的分布比例有所不同,采用邻苯二甲酸氢钾溶液就待测液调节到 pH = 4 时,保证了溶液中磷酸二氢根存在比例达 99%,从而提高了电极的检测准确性。在测量过程中如果搅拌,溶液中会产生气泡及溶解氧,对电极测量起到干扰作用。

## 2.6 电极的比较及寿命

目前,检测总磷的国标法是钼酸铵分光光度法,检测线性范围  $0.01 \sim 0.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,相比于国标法离子选择电极法具有更广的检测范围,且避免国标法繁琐的操作步骤,提高了检测效率。传统的钴锰合金,钴磷合金电极斜率在  $-30 \text{ mV}$  左右,相对较低。而且传统的金属钴电极,使用前必须经过去离子水的氧化,在进行测量,进行下次测量前必须重新打磨,氧化处理。而本文聚合膜电极使用前不需要预处理,在常温下,每天对电极进行一次测量,测试之后用去离子水冲洗干净,晒干备于下测检测,开始检测斜率为  $-41.7 \text{ mV}$ ,电极线性范围在  $10^{-1} \sim$

$10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,经过一周测试后,由于玻碳电极表面的氧化钴被消耗,最终检测斜率显著下降至  $-17.1 \text{ mV}$ ,线性范围变窄至  $10^{-1} \sim 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,因此需要重新打磨玻碳电极,循环伏安法修饰玻碳电极表面,形成新的聚合膜。在此过程中玻碳电极可以重复利用,节省电极制作的成本。

## 3 结 论

本文利用电化学法中的循环伏安法,在硫酸钴溶液中修饰玻碳电极,制成聚合膜电极,相对于传统的金属钴电极,减少了预处理繁琐的环节。通过正交实验的研究,得到最佳的聚合方法,含有  $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  硫酸钴和  $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  硫酸钠混合溶液,循环伏安法的扫描速度为  $60 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ,扫描 90 圈。电极在  $10^{-1} \sim 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的磷酸二氢钠中具有较好的线性关系,并采用直线拟合,测的斜率为  $-41.7 \text{ mV}$ ,检测下限为  $6.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,响应时间小于 1 min。同时采用混合溶液法,测量了此电极对水中常阴离子的干扰,除了  $\text{Cl}^-$  少许影响外,对于其它离子都具有较好的选择性。该电极的研究与开发为水中磷酸跟的检测提供了一种重要方法。

## 参 考 文 献

- [1] 刘志英,倪凤,谢明,等. 草甘膦母液膜分离的电渗析预处理. 环境工程学报, 2011, 5(10): 2242-2246  
LIU Zhiying, NI Feng, XIE Ming, et al. Pretreatment of glyphosate liquor with electro dialysis in membrane separation process. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 5(10): 2242-2246 (in Chinese)
- [2] 王海峰,李春燕,刘新侠. 钼酸铵分光光度法测定水中总磷的改进消解方法. 中国给水排水, 2009, 25(16): 81-83  
WANG Haifeng, LI Chunyan, LIU Xinxia. Improvement on digestion methods in determination of total phosphorus in water by ammonium molybdate spectrophotometric method. China Water & Wastewater, 2009, 25(16): 81-83 (in Chinese)
- [3] 张军军,杨慧中. 磷酸根离子选择电极的研究现状. 传感器与微系统, 2010, 29(8): 1-4  
ZHANG Junjun, YANG Huizhong. The current status of research on phosphate ion-selective electrode. Transducer and Microsystem Technologies, 2010, 29(8): 1-4 (in Chinese)
- [4] 肖丹,俞汝勤,李军,等. 一种新的磷酸根离子敏感电极

- 研究. 高等学校化学学报, **1994**, 15(2):193-194
- XIAO Dan, YU Ruqin, LI Jun, et al. A new phosphate ion sensitive electrode. Chemical Journal of Chinese Universities, **1994**, 15(2):193-194 (in Chinese)
- [5] XIAO Dan, YUAN Hongyan, LI Jun, et al. Surface-modified cobalt-based sensor as a phosphate-sensitive electrode. Analytical Chemistry, **1995**, 67(2):288-291
- [6] MERUVA R. K., MEYERHOFF M. E. Mixed potential response mechanism of cobalt electrodes toward inorganic phosphate. Analytical Chemistry, **1996**, 68(13):2022-2026
- [7] 苏宾, 袁红雁, 王柯敏, 等. 钴锰合金磷酸根离子敏感电极研究. 化学传感器, **1999**, 19(4):33-37
- SU Bin, YUAN Hongyan, WANG Kemin, et al. A new phosphate ion sensitive electrode based on Co-Mn alloy. Chemical Sensors, **1999**, 19(4):33-37 (in Chinese)
- [8] 苏宾, 袁红雁, 唐志文, 等. 基于钴磷合金的磷酸根离子敏感电极研究. 广西化工, **2000**(S1):91-93
- SU Bin, YUAN Hongyan, TANG Zhiwen, et al. A new phosphate ion sensitive electrode based on Co-P alloy. Guangxi Chemical Industry, **2000**(S1):91-93 (in Chinese)
- [9] KIVLEHAN F., MACE W. J., MOYNIHAN H. A., et al. Potentiometric evaluation of calix[4]arene anion receptors in membrane electrodes: Phosphate detection. Analytica Chimica Acta, **2007**, 585(1):154-160
- [10] LIU Wei, LI Xia, SONG Maoping, et al. A novel dibasic phosphate-selective electrode based on Ferrocene-bearing macrocyclic amide compound. Sensors and Actuators B: Chemical, **2007**, 126(2):609-615
- [11] KIM J., KANG Dongmin, SHIN S. C., et al. Functional polyterthiophene-appended uranyl-salophen complex: Electropolymerization and ion-selective response for monohydrogen phosphate. Analytica Chimica Acta, **2008**, 614(1):85-92
- [12] MODI N. R., PATEL B., PATEL M. B., et al. Novel monohydrogenphosphate ion-selective polymeric membrane sensor based on phenyl urea substituted calix[4]arene. Talanta, **2011**, 86:121-127
- [13] TONELLI D., GHORBEL S., COLOMBARI M., et al. Monohydrogen phosphate selective electrode based on a synthetic hydrotalcite. Journal of Electroanalytical Chemistry, **2013**, 690:25-31
- [14] LIU Dong, CHEN Wencan, HE Deliang, et al. A PVC membrane electrode sensing phosphate ion based on binuclear organotin. Chemical Journal of Chinese Universities, **1996**, 17(10):1528-1531
- [15] LIU Dong, CHEN Wencan, YANG Ronghua, et al. A neutral carrier based phosphate sensor with anti-Hofmeister behavior. Chinese Chemical Letters, **1997**, 8(3):251-254
- [16] GANJALI M. R., NOROUZI P., GHOMI M., et al. Highly selective and sensitive monohydrogen phosphate membrane sensor based on molybdenum acetylacetonate. Analytica Chimica Acta, **2006**, 567(2):196-201
- [17] 宋小娟, 杨金凤, 杨慧中. 全固态硝酸根离子选择电极. 环境工程学报, **2014**, 8(12):5546-5550
- SONG Xiaojuan, YANG Jinfeng, YANG Huizhong. All-solid-state nitrate ion-selective electrode. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2014**, 8(12):5546-5550 (in Chinese)