海水化学需氧量的分析方法与监测技术

孙西艳^{1,3}, 付龙文^{2,3}, 刘永亮^{1,3}, 赵建民^{1,3}, 陈令新^{2,3*}

1. 中国科学院牟平海岸带环境综合试验站, 中国科学院烟台海岸带研究所, 烟台 264003

2. 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 中国科学院烟台海岸带研究所, 烟台 264003

3. 中国科学院海洋大科学研究中心, 青岛 266071

*通讯作者, E-mail: lxchen@yic.ac.cn

收稿日期: 2021-05-25; 接受日期: 2021-07-06; 网络版发表日期: 2021-10-18

“美丽中国”生态文明科技工程专项(编号: XDA23050102)、中国科学院海洋大科学研究中心重点部署项目(编号: COMS2019J01)和国家重点研发计划(编号: 2016YFC1400702)资助项目

摘要 化学需氧量(COD)是反映有机污染程度的综合性指标, 随着污染的加重及污染物排放总量控制的实施, COD的检/监测变得尤为重要. 然而, 海水中COD分析测试方法的研究与技术更新进展缓慢, 可用仪器设备相对较少, 开发可靠、稳定、高效的COD检测新技术及在线、原位、便携分析仪器已成为海洋分析领域中迫切需要解决的重要课题及发展趋势. 本文对近年来新兴的COD检测分析方法、分析技术的原理、优缺点进行了论述与总结, 分析了各类技术在海水中COD检/监测研究的主要进展与瓶颈, 最后, 对海水COD检测分析新思路与仪器研制发展方向做出了展望, 以期对未来海水中COD的方法研究及在线监测提供参考.

关键词 化学需氧量, 海水, 碱性高锰酸钾法, 高级氧化法, 光谱法, 在线监测

1 引言

海水化学需氧量(COD)作为海洋环境有机物污染的综合评价指标, 在海域生态环境质量评价、海区富营养化研究等方面具有重要作用, 及时准确监测和掌握海水中的COD值, 对海域生态环境安全、污染综合防治和生态灾害的预警预报具有重要的意义. 相对于常规水体, 海水COD含量低、盐度高, 导致多种方法无法在海水中应用. 目前, 我国海洋领域仍然多采用碱性高锰酸钾法来分析海水中的COD, 为了获得准确的海水资料, 有关单位不得不组织专家登船出海进行现场采样与分析, 不仅消耗大量的人力、物力, 而且考察环境恶劣, 分析结果的准确性难以保证, 不能满

足现代海洋环境监测的需求.

随着环境监测需求的增长与科技水平的提高, COD检测新技术、新方法不断涌现, 一些自动监测技术也应运而生. 目前, 海水中COD分析方法主要包含高锰酸盐滴定法、分光光度法、气相分析吸收法、光谱法、臭氧法、电极法等, 以及基于以上分析方法所发展的分析检/监测设备. 然而, 受制于行业的特殊性, 新型分析方法与检测技术在海洋环境监测中的研究与应用往往滞后于淡水分析检测^[1], 导致海水中COD分析测试方法研究与技术更新进展缓慢, 可用仪器设备相对较少, 开发可靠、稳定、高效的COD检测新技术及在线、原位、便携分析仪器已成为海洋分析领域中迫切需要解决的问题. 本文总结了近年来海水COD标

引用格式: Sun X, Fu L, Liu Y, Zhao J, Chen L. Analysis method and monitoring technology for chemical oxygen demand in seawater. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 71–88, doi: 10.1360/SSC-2021-0126

准检测方法的改进与优化以及一些新技术、新方法在海水COD检测研究的主要进展与瓶颈, 以期新型海水COD检测技术的研究与自动监测设备的开发提供新思路。

2 碱性高锰酸钾法测定COD

海水中含有大量的氯离子(Cl^-), 在碱性条件下, 高锰酸钾氧化电极电位(0.56 V)小于 Cl^- 的氧化电极电位(1.36 V), Cl^- 不被氧化。因此, 我国将碱性高锰酸钾法作为测定大洋、近岸海水和河口中COD的标准方法^[2]。其测定原理为在碱性和加热条件下, 用已知且过量的 KMnO_4 氧化海水中的需氧物质, 然后在硫酸酸性条件下, 用KI还原过量的 KMnO_4 和生成的 MnO_2 , 所生成的游离碘用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定, 根据滴定体积计算COD。反应方程式如(1)~(5)所示^[3]。

其计算公式为

$$\text{COD} = \frac{C(V_2 - V_1) \times 8.0}{V} \times 1000 \quad (6)$$

式中, C 为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的浓度(mg/L); V_2 为空白滴定消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的体积(mL); V_1 为样品滴定消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的体积(mL); V 为取水样体积(mL)。

本方法为国家仲裁方法, 稍作改进的碱性高锰酸钾法也适用于测定 Cl^- 含量高达几万或十几万 mg/L 高氯废水中的COD, 其检出限为0.2 mg/L , 测定上限为62.5 mg/L ^[4]。COD测定值是相对的条件性指标, 在实际操作中影响因素较多, 其结果随加热时间、降温速率、反应时间、滴定方式、光的影响等条件的差异而变化^[5], 极易引入人为误差, 且操作较为繁琐、分析时间长(单个样品测定时长约2 h), 必须在满足安全条件的实验室内完成, 无法满足大批量COD样品的检测与现场跟踪, 更不适用于广域(大洋、远洋)调查航次的污染监控与科学研究。很多学者对国标法海水COD的

测定进行了一系列的改进, 主要体现在消解方式与检测方法两方面。

2.1 消解方式的提升

根据《海洋监测规范》的要求, COD的消解需要将水样放置在电热板上加热至沸腾, 且从冒出第一个气泡开始计时, 并准确煮沸10 min, 但在实际操作中往往由于电热板加热不均、沸腾判断情况有差异, 使得整个过程费时、费力, 极易引入认为误差。

Liu等^[6]采用微波加热法进行了海水中COD的消解, 相较于传统的电炉加热, 微波加热具有加热速度快、不受周围介质影响等特点, 将加热时长由电炉加热的15~20 min缩短至7 min, 重现性小于2%, 优于电炉法。沈加正等^[7]、游畅达^[8]分别采用烘箱加热、水浴加热的方法进行了海水COD的消解研究, 在精密度和准确性上与国标法无异, 且由于烘箱和水浴容量大、内部温度均一, 保证了样品受热条件的一致性, 尤其适用于大批量样品的测定。Rho等^[9]采用水浴加热方式将消解样品数量增加至50个/批次, 大大提高了检测效率。

2.2 检测方法的改进

2.2.1 分光光度法

鉴于滴定终点判断的不确定性, 学者将分光光度法引入了海水COD的检测中。李景印等^[10]在强碱($C_{\text{OH}^-} > 2 \text{ mol/L}$)介质中, 采用有机物与高锰酸盐反应生成锰酸盐(MnO_4^-), 如式(7):

在 MnO_4^{2-} 的最大吸收波长(430 nm)处检测海水中COD含量, 其线性系数 R 为0.991。徐学仁等^[11]采用加热冷却后酸化, 直接测定剩余的 KMnO_4 浓度的方法, 在525 nm处测定吸光度值, 线性系数 R 可达0.9991。Liu等^[12]在加热冷却酸化后加入KI, 在470 nm处测定 I_2 -KI体系的吸光度值, 线性系数 R 达0.9999。

分光光度法具有检测速度快、灵敏度高、操作方便、适合在线分析的特点, 但由于海水中COD测定值是有机物含量的相对值, 因此标准物质的选择至关重要。目前国家海洋环境监测中心所使用的海水COD标准溶液成分为葡萄糖, 还有些学者采用酪氨酸、谷氨酸、乳糖、蔗糖、D-果糖、L-谷氨酸、乳酸、邻苯二

甲酸氢钾、EDTA等, 或其中两种或多种混合物作为标准物质进行研究^[3,13,14].

2.2.2 气相分子吸收光谱法

气相分子吸收光谱法(gas-phase molecular absorption spectrometry, GPMAS)是利用基态的气体分子能吸收特定紫外光谱的一种测量方法, 通过化学反应将液相样品中的待测成分转化为气体, 并将气体载入测量系统, 基于被测成分分解所生成的气体对光的吸收强度与被测成分浓度的关系遵守“朗伯-比尔”定律来进行定量分析.

国内学者采用气相分析吸收法进行了海水中COD测定的研究^[15,16], 其原理为样品被碱性高锰酸钾消解并冷却后, 加入(1+3)H₂SO₄使溶液呈酸性, 后加入过量的亚硝酸钠标准溶液来还原剩余的高锰酸盐, 以盐酸或柠檬酸为介质, 脂肪族醇或脂肪族醛为催化剂(常用乙醇), 向密闭反应容器内加入介质与催化剂的混合物, 过量的亚硝酸盐瞬间转化成NO₂气体, 用N₂将产生的NO₂气体载入气相分子吸收光谱仪中, 在213.9 nm波长处测定吸光度^[17]. 反应方程式如式(8)~(10)所示^[18].

由于本法检出限低至0.10 mg/L, 适用于低浓度(0.40~5.00 mg/L)COD检测. 2019年, 中国水利学会将此技术裁定为地表水、地下水和生活饮用水等低污染水质中COD测定的标准方法^[19]. 研究中, 孙璐等^[15]采用盐酸代替柠檬酸作为催化反应介质测定海水的COD, 加快了反应速度, 可避免柠檬酸所具有的还原性对COD测定的影响; 朱魏伟^[16]测试了不同Cl⁻含量对气相分子吸收法测定COD的影响, 结果表明, 当[Cl⁻]高于700 mg/L时, 应采用碱性消解法, 高于国标规定的300 mg/L的Cl⁻限值, 方法检出限为0.09 mg/L, 优于国标法(0.15 mg/L). 气相分子吸收光谱法不受色度、浊度等干扰, 具有测定快速、准确度高等特点, 适合于应急、在线监测、流动注射领域的仪器的开发与使用.

3 高级氧化法测定COD

虽然研究学者对于国标法进行了一系列的改进和优化, 大大简化了测量流程, 提高了检测速度与灵敏度, 然而依然需要在高温下进行水质样品的消解. 为提高氧化效率、降低氧化温度, 科研人员在氧化剂上进行了相关探索.

近年来, 研究者借鉴污水处理的高级氧化(advanced oxidation process, AOPs)技术, 将一系列高级氧化法用于有机物的消解^[20-23], 并建立了一系列基于高级氧化技术的COD测定方法. 根据自由基产生机理的不同, 目前COD测定方法中的高级氧化技术主要包括臭氧氧化^[24]、电化学氧化^[25]、光催化氧化^[26]和光电催化氧化^[27].

3.1 臭氧氧化法

臭氧(O₃)是一种高效清洁的强氧化剂, 在酸性介质中的氧化还原电位为2.07 V, 在碱性介质中为1.24 V^[28]. 臭氧分子可以通过诸如环加成、亲电、亲核等反应有选择性地氧化有机物, 此外, 臭氧溶于水产生具有高氧化电位(2.80 V)的羟基自由基(·OH), 可无差别地氧化水中的有机物^[29].

在O₃氧化有机物的氧化还原反应中, O₃由于电子跃迁而发光, 其发光强度与有机物浓度呈正比, 因此, 可以通过检测O₃氧化发光量的强弱来实现COD浓度的测量. Prengle^[30]发现在紫外(ultraviolet, UV)光照射下O₃可加速分解产生·OH, O₃/UV体系氧化有机物的能力是单一臭氧氧化的10倍以上^[31]. 其主要反应过程为式(11)~(14)^[28,32]:

O₃/UV协同作用主要由·OH来氧化降解有机物, 具有氧化速率快、氧化能力强、反应条件温和等优点. 因此, 科研工作者将O₃/UV协同氧化法引入COD检测中. 由式(11)~(13)可以看出, 样品中COD值仍取决于反应过程中消耗的O₃量, 即COD值与O₃消耗量存在一定的线性关系^[33].

$$\text{COD} = f(\text{O}_3^{\text{sample cost}} - \text{O}_3^{\text{blank cost}}) \quad (15)$$

式中, $\text{O}_3^{\text{sample cost}}$ 和 $\text{O}_3^{\text{blank cost}}$ 分别是样品溶液和去离子水消耗的 O_3 量, 其计算关系为:

$$\text{O}_3^{\text{sample cost}} = \text{O}_3^{\text{in}} - \text{O}_3^{\text{residual}} \quad (16)$$

$$\text{O}_3^{\text{blank cost}} = \text{O}_3^{\text{in}^*} - \text{O}_3^{\text{residual}^*} \quad (17)$$

式中, O_3^{in} 和 $\text{O}_3^{\text{in}^*}$ 分别是进入样品溶液和去离子水中的 O_3 量, $\text{O}_3^{\text{residual}}$ 和 $\text{O}_3^{\text{residual}^*}$ 分别是样品溶液和去离子水中残留的 O_3 量。

从式(15)~(17)可以看出, 只要得到样品溶液和去离子水中反应前后的 O_3 量, 即可求出相应的 COD 值。在海水 COD 检测中, 有学者采用 254 nm 波长的 UV 光辅助 O_3 氧化有机物, 通过鲁米诺与 O_3 产生化学发光这一现象来检测剩余 O_3 的含量, 其氧化发光原理如图 1 所示, 在碱性溶液中, 鲁米诺转变成二价负离子, 然后被分子氧氧化成一个化学发光的中间体过氧化物, 由于过氧化物不稳定, 可分解释放出氮气并生成处于激发三线态的 3-氨基邻苯二甲酸盐二价负离子 (T_1), 后经体系间交叉相互作用, 转变成激发单线态二价负离子 (S_1), 最终 S_1 发射一个光子回到基态 (S_0)^[28]。本方法中, 化学发光的信号差值与浓度的自然对数呈相关关系^[34], 如式(18)所示:

$$Y = a \ln X + b \quad (18)$$

鲁米诺化学发光法受 O_3 水解生成的 $\cdot\text{OH}$ 以及水样中金属离子 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 等干扰, 需要碳酸氢钠溶液及高浓度 Co^{2+} 作为掩蔽剂来消除干扰^[28], 反应需

图 1 鲁米诺氧化发光原理^[28] (网络版彩图)

Figure 1 The principle of lumino ozonation chemiluminescence^[28] (color online).

要严格精确控制。此外, 海水中大量的 Cl^- 对 O_3 氧化发光具有一定的淬灭作用, 需通过配制与实际水质样品相同盐度的工作曲线来消除盐度效应^[35]。 O_3 法与国标法氧化机制不同, 对水体中有机物的氧化结果必然也不相同, 实际海水水样测定中, O_3 法测定值比国标法测定值高 0~20%, 是 O_3/UV 法氧化率高于国标法造成的^[34]。实际海水中有机物成分复杂多变, 不同有机物被氧化的程度也不尽相同, 因此以大量的监测数据来进行数值校正和验证后再应用于海水 COD 监测是合理的。

3.2 电化学氧化法

对于 COD 的电化学检测, 其原理是利用电解产生的 $\cdot\text{OH}$ 将有机污染物矿化, 引起电化学参数变化, 通过检测反应过程中的电流或电量等光电响应信号的变化来测定 COD, 前者又称为安培检测法, 后者称为库仑检测法。

电流法检测信号为电流, 当对工作电极施加一定的电压, 有机物在工作电极表面被 $\cdot\text{OH}$ 氧化, 发生电子转移和传递, 如式(19)~(21)所示^[36,37]:

式中, $\text{S}[\cdot]$ 为电极表面未被占据的能够发生上述反应的位点, R 为有机物, RO 为氧转移反应的产物, K_{WDR} 为水分解反应的速率常数, K_{OTR} 为有机物氧化反应的速率常数, K_{OER} 为析氧反应的速率常数。

假设忽略水分解反应的逆反应和析氧反应, 电极表面进行连续的电化学反应, 则阳极氧化电流与有机物浓度存在一定的定量关系式(22), (23)^[36,38]:

$$i_{\text{TOT}} = 2FAK_{\text{WDR}}\Gamma_0 \left\{ \frac{K_{\text{OTR}}C_{\text{R}}^{\text{S}}}{K_{\text{WDR}} + K_{\text{OTR}}C_{\text{R}}^{\text{S}}} \right\} \quad (22)$$

$$C_{\text{R}}^{\text{S}} = C_{\text{R}}^{\text{b}} - \frac{i_{\text{TOT}}}{2FA(D/\delta)} \quad (23)$$

式中, i_{TOT} 为响应电流 (A), F 为法拉第常数 (96487 C/mol), A 为电极有效面积 (cm^2), Γ_0 为电极表面吸附 $\cdot\text{OH}$ 活性电位的分布密度 (mol/cm^2), C_{R}^{S} 为电极表面有机反应物的浓度 (mol/L), D 为有机物的扩散系数

(cm^2/s), δ 为传质厚度(cm), C_R^b 为溶液本体的有机物浓度(mol/L). 当有机物浓度较低时, 电极表面连续进行电化学反应时, 扩散到电极表面的有机物浓度远低于电极表面产生的 $\cdot\text{OH}$, 定量关系式可简化为式(24)^[37]:

$$i_{\text{TOT}} = 2FA(D/\delta)C_R^b \quad (24)$$

可以看出, 溶液本体的有机物浓度与响应电流的变化成正比例关系. 边晓娜等^[39]采用电流法进行了海水中COD含量的测量.

电量法检测的信号为电量, 属于直接测量法. 假设有机物在电极表面完全矿化, 其所消耗的总电量 $Q(t)$ (图2)及与COD值的关系^[40-42]为

$$Q(t) = \int_0^t i(t) dt \quad (25)$$

$$\text{COD}(\text{mg/L}) = \frac{Q}{FV} \times 8 \times 10^6 \quad (26)$$

式中, Q 为消耗总电量(C), F 为法拉第常数(96487 C/mol), V 为溶液体积(mL). 电量法检测不需要提前制作标准曲线, 克服不同标准溶液对检测差异的影响, 但水样中的有机物必须完全氧化, 时间在 $10\sim 150 \text{ min}$ 不等^[41,42], 通常采用增加阳极面积与电解质体积比率的方式来缩短氧化时间^[40]. 未见电量法在海水中COD分析的相关报道.

利用电极氧化法测定COD不需要添加氧化剂, 具有环保、快速、灵敏度高、无二次污染、易于实现在线化和自动化等优点, 具有广阔的应用前景和研究价值. 电化学测定COD的关键在于制备高效的工作电极, 提高 $\cdot\text{OH}$ 的产生量, 从而提高催化效率. 目前, 应用较多的电极材料为二氧化铅(PbO_2)电极^[43]、铜(Cu)电极^[44]、镍(Ni)电极^[45]、掺硼金刚石(BDD)电极^[46]、氧

图2 有机物在阳极电解的*i-t*曲线^[41] (网络版彩图)

Figure 2 *i-t* curve of anodic decomposition of organic matters ^[41] (color online).

化铑(Rh_2O_3)电极^[47]等, 以及对其进行改性、掺杂、纳米化等制备一系列新型及复合电极^[48], 并建立自动分析方法^[43,49], 将检测范围扩大至几百甚至几千, 可成功用于地表水及工业废水中COD的检测, 然而报道中的最低检出限为 0.19 mg/L ^[20,50], 高于海水国标检出限(0.15 mg/L), 且 Cl^- 通常会引起正误差^[47]. 现有文献中较大的 Cl^- 耐受值为 0.35 mol/L ^[44], 仍低于海水盐度(约 $0.54\sim 0.60 \text{ mol/L}$), 这可能是电极法在海水中COD检测未广泛推广的主要原因.

3.3 光催化氧化法

光催化氧化法(photocatalytic methods)是一种把光照和半导体光催化剂两者相结合的催化氧化法. 半导体材料具有独特的能带结构, 即充满电子的低能价带(VB)和空的高能导带(CB). 当用大于或等于带隙宽度能量的紫外(UV)光照射半导体时, VB上的电子(e^-)被激发跃迁至CB, 同时在CB上留下带正电荷的空穴(h^+), 形成具有较强还原和氧化能力的电子-空穴对(e^-h^+). 半导体表面的电荷发生分离后, h^+ 与水反应生成高活性自由基($\cdot\text{OH}$ 等). h^+ 与 $\cdot\text{OH}$ 均具有强氧化性, 能夺取半导体颗粒表面被吸附物质的电子, 而光生 e^- 具有很强的还原能力. h^+ 与 e^- 可以迁移到半导体表面各个位置, 与吸附于表面的反应物发生氧化还原反应, 导致给半导体提供电子的有机物被氧化(图3).

根据光生电子受体的不同, 光催化氧化用于COD的检测方法大体分为两类, 一类是氧电极法测量, 以

图3 半导体光催化氧化水中有有机物的原理

Figure 3 The principle of the oxidation of organic compounds by semiconductor photocatalyst in water.

溶液中自身存在的溶解氧作为电子受体, 通过氧电极测定光催化氧化过程中溶液中溶解氧浓度的变化来间接测定COD值. Kim等将吸附了纳米二氧化钛(TiO_2)光催化剂的聚四氟乙烯薄膜附着在氧电极的传感膜上^[51]或将填充了纳米 TiO_2 的反应柱^[52]用于流动注射体系, 氧电极的电流变化值与COD在一定范围内线性相关, 检出限为0.25 mg/L. 该方法所用仪器简单、测定时间短(3~5 min)、测定结果的重现性较好, 但由于氧气在水中的溶解度有限, 且氧气的溶解度受温度、压力等影响, 导致方法的灵敏度和线性范围有限, 在实际应用中受限制.

另一类是将光催化氧化过程用于原消解体系, 利用原消解体系中的强氧化剂($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 MnO_4^- 、 Ce^{3+} 等)作为光生电子受体, 其反应过程为式(27)~(34).

由式(27)~(29)及式(32)~(34)可以看出, 有机物被光生 h^+ 及 h^+ 产生的 $\cdot\text{OH}$ 氧化的同时, MnO_4^- 等氧化剂被光生 e^- 还原, 氧化剂的还原与有机物的氧化是按照化学计量比进行的, 因此可以通过测定氧化物浓度的变化值来间接测定水样中的COD值. 此法可结合检测速度快、灵敏度高的光度法^[53,54]或荧光法^[55]进行测量. 华东师范大学金利通课题组^[54]最先提出光催化氧化测定COD的方法, 将半导体纳米颗粒直接加入含 KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等强氧化剂的消解液中或者将固载了半导体纳米膜的石英管插入消解液中, 采用UV光照可实现COD快速常温消解. 赵燕^[56]通过将 TiO_2 固化于聚四氟乙烯管中, 与流动注射技术结合, 可实现光催化氧化技术的在线应用, 然而, 由于选用的载体材质及涂覆固化方法有缺陷等原因, 导致半导体膜不均

匀且容易脱落.

在半导体光催化中, h^+ 与 $\cdot\text{OH}$ 具有强氧化性, 可高效、快速地氧化有机物, 然而, 由于光生 h^+ 与 e^- 在半导体表面或内部极易复合(图3), 使得量子效率降低, 光催化活性受限. 降低光生 e^- 和 h^+ 的复合、提高光催化活性是提高检测灵敏度的关键. 随着研究的深入, 提高催化活性的方法大量涌现, 常用方法为对半导体进行改性掺杂, 如离子掺杂、表面沉积贵金属、表面光敏化、半导体复合等. Li等^[57]采用5-磺基水杨酸(5-SA)对 TiO_2 改性后制备的5-SA- TiO_2 复合材料用于COD的测定中, 将检测下限从单用 TiO_2 氧化测定的2 mg/L降低至复合材料氧化测定的0.3 mg/L, 检出限降低至0.01 mg/L. Wang等^[58]制备了纳米复合材料分子筛4A- TiO_2 , 克服了颗粒态 TiO_2 光衰减和回收利用难的问题, 并将检出限降低至0.24 mg/L. Zhang等^[59]制备了 ZnO/TiO_2 复合薄膜, 将COD检出限降低至0.1 mg/L. Zhu等^[60]通过对 TiO_2 进行表面氟化修饰, 使检出限降低至0.02 mg/L. 还有一些通过控制外界条件来提高光催化活性的方法, 如通过调控溶液的pH、温度, 外加捕获剂、电辅助、超声辅助等.

光催化氧化测定COD具有氧化速率快、低温或常温下氧化、环保、容易实现自动化等优点. 作为COD测量的新趋势, 光催化氧化技术在北美、欧洲等地已被广泛应用于工业废水和地表水中COD的测定, 澳大利亚等部分国家进行了相关标准法的建立, 我国在此方面的研究也进展迅速, 应用前景广阔. 遗憾的是, 光催化氧化方法在海水中COD检测中的研究尚未见相关报道.

3.4 光电催化氧化法

光电催化氧化(photoelectrocatalytic methods)是光催化氧化和电氧化相结合的方法, 联合了光催化氧化效率高和电催化作用快速直接获得分析信号的优点, 被认为是最有希望的替代测定方法^[23]. 研究者将半导体光催化剂固定于导电基体上作为工作电极或将半导体与具有电催化活性的材料制成复合电极, 电极在光照激发下产生 e^- - h^+ , 电极表面产生的 h^+ 和 $\cdot\text{OH}$ 等自由基可氧化溶液中的有机物, 而光生 e^- 通过外电路流向对极将氧化态组分还原, 其原理如图4所示.

有机物在电极表面完全氧化降解而转移的电子总量 Q_{net} 与物质质量之间的关系如下^[61-63]:

图 4 光电催化氧化水中有机物的基本原理(网络版彩图)

Figure 4 The principle of photoelectrocatalytic organic matter in water (color online).

$$Q_{\text{net}} = Q_{\text{total}} - Q_{\text{blank}} = \int_0^{\infty} i(t) dt = nFVC \quad (36)$$

式中, N 和 X 分别为氮和卤族元素, a 、 b 、 c 、 d 、 g 分别是有机物中C、H、O、N、X的原子个数; Q_{total} 和 Q_{blank} 分别是含有机物的样品溶液和空白溶液的电流时间曲线积分; i 是光电催化氧化有机物产生的净光电流; t 是光照时间(s); n 是氧化1 mol有机物所转移的电子数, 等于 $4a - 2c + b - 3d - g$; F 是法拉第常数(96487 C/mol); V 是样品体积(L); C 是有机物浓度. 由于一个氧分子等同于4个转移电子(式(37)), 根据COD定义, COD可表示为式(38):

$$\text{COD}(\text{mg/L}) = \frac{Q_{\text{net}}}{4FV} \times 32000 \quad (38)$$

反应中, 氧化有机物的电荷与水体中被催化氧化降解的有机物含量呈一定线性关系. 此外, 也可通过检测光生电流的变化来测定COD值, 其相关关系如式(39)所示^[64,65]:

$$i_{\text{net}} = i_{\text{total}} - i_{\text{blank}} = \alpha \log[\text{COD}] + A \quad (39)$$

式中, i_{total} 和 i_{blank} 分别是含有机物的样品溶液和空白溶液的电流, α 和 A 均为常数, i_{net} 与COD的对数存在相关性.

与光催化氧化相比, 光电催化氧化由于电位偏压可使 e^- 单向流动, 进一步阻止了 e^- 和 h^+ 复合(图4), 从而可有效提高催化效率, 因此, 具有更低的检出限及线性范围, 在地表水和废水COD检测研究中表现出了更显著的优势^[23,66]. 此外, 电化学检测方式使此法还可灵活集成于微流控系统(图5)中^[67,68].

3.5 光(电)催化氧化体系中氯离子的干扰及消除

海水中大量 Cl^- 对光催化效率的影响是将光催化氧化技术引入海水中COD检测所必须考虑的问题. 以往研究表明, 光催化氧化体系中 Cl^- 的干扰小于国标消解法, 一方面光生 h^+ 和 $\cdot\text{OH}$ 能氧化 Cl^- 而对测定结果产生正偏差, 另一方面也存在 Cl^- 吸附在催化剂表面而抑制光催化氧化能力产生负偏差, 两方面的共同作用导致 Cl^- 增大至1500 mg/L, 对光催化反应几乎无影响, 但是高浓度的 Cl^- 对测定结果仍然存在不可忽视的影响^[60]. 许入义等^[69]指出, 在光电催化氧化体系中, Cl^- 浓度升高可促使其向氯类活性物质转化, 光电催化效率增强, 当浓度升高到8000 mg/L时, 由于 Cl^- 与羟基自由基的反应及催化剂团聚等原因, 光电催化效率开始下降. Zhao等^[70]为克服 Cl^- 对 TiO_2 光电催化法测定COD的干扰, 将含盐样品稀释后测定, 然而此法对于天然海水的稀释倍数太高, 对灵敏度有影响, 随后Zhao等^[71]利用 Cl^- 的光氧化动力学较慢的特征, 采用脉冲-UV法照射 TiO_2 传感器, 通过平衡光强和脉冲参数, 实

图 5 测定COD的光电催化微流控系统^[68]. Inlet: 入水口; Outlet: 出水口; H-TNTs: 分层 TiO_2 纳米管; C.E.: 对电极; R.E.: 参比电极(网络版彩图)

Figure 5 Schematic of the photoelectrocatalysis microfluidic device for determination of COD ^[68]. Inlet: sample inlet; Outlet: wastewater outlet; H-TNTs: hierarchical TiO_2 nanotubes; C.E.: counter electrode; R.E.: reference electrode (color online).

现了光催化氧化中不触发 Cl^- 氧化和随后的氯化反应, 如式(40), (41)所示:

所设计的脉冲式光电催化体系脉冲持续时间为0.01~5 s, 脉冲间隔为1 s, 抗 Cl^- 的干扰能力可达天然海水中的浓度($[\text{Cl}^-] \sim 21000 \text{ mg/L}$)。脉冲辐照法解决了海水中 Cl^- 的干扰, 然而分析所需时间较正常连续紫外辐照法长(约为3倍)。Esler^[72]通过在 TiO_2 表面沉积 Ag_2O , 与脉冲-UV法相结合, 将检测速度提高了20%~30%, Ag_2O 的修饰使 Cl^- 干扰速率降低40倍左右。

4 光谱法测定COD

近年来, 光谱技术进行水质检测已成为国内外研究的热点, 现已发展了紫外吸收光谱法、近红外吸收光谱法、荧光光谱法、拉曼光谱法, 以及基于不同光谱特性发展的多光谱融合法。在光谱处理与提取方面, 需要通过科学统计学建模方法来实现COD值的精确测量。

4.1 紫外光谱法

紫外光是指波长介于100~400 nm之间的光。UV光谱法检测COD是基于水中的大多数有机物, 尤其是芳香族有机物、带双键有机物、不饱和的碳氢化合物、具有不对称电子的化合物(包括一些无机化合物)和含有共轭体系的化合物都会对UV光谱产生吸收^[73], 水样经过UV光照射, 有机物质对特定波长产生UV吸收, 在一定浓度范围内, 吸光度值与有机物浓度之间近似成线性关系, 以此来检测COD值。UV光谱法是目前分析水质参数最常用的一种光谱学分析方法。

首先提出利用UV吸收光谱直接测定水中有机物浓度的是日本学者Ogura等^[74], 他们发表了海水中紫外光吸收物质的光谱图, 并研究了在220 nm处天然水的紫外吸光度和有机物含量相关性。应骏等^[75]对我国不同海区的海水样品进行紫外扫描发现, 不同海区海水紫外吸收均约在200~220 nm之内, 并发现不同稀释浓度的海水COD与紫外吸收值存在较好的线性关系, 最终选用216 nm波长处进行测定, 与国标法比对, 绝对偏差小于1.0 mg/L。刘宪华等^[13]根据有机物在紫外区

域的吸收特征, 利用波峰、波谷和400 nm处三点吸光度与国标测定值拟合得到 $\text{COD} = aY_1 + bY_2 - cY_3$ 曲线的方法, 在海水水样测定中, 通过测定三点的吸光度来计算推导COD值。张启航^[76]通过采集标液在200~310 nm波长处的紫外吸收光谱, 使用S-G卷积平滑(Savitzky-Golay, S-G)处理, 采用多元散射校正(multiplicative scatter correction, MSC), 建立了偏最小二乘法(partial least squares, PLS)模型, 并分析了浊度、温度和硝酸盐对COD标液紫外吸收光谱的影响, 得到了较好的线性关系。然而在分析实际海水样品时, 误差较大, 必须对测定水域进行前期标定后才能投入使用。除此之外, UV法测定COD的研究多集中于市政废水^[77]、医疗废水^[78]、印染废水^[79]等COD含量较高的水体。UV法在海水中的应用较少, 与海水COD浓度相对较低、浊度和盐度相对较高有关。据分析海水中的部分溶解盐在紫外波段有吸收, 导致紫外吸光度发生变化、建模误差大^[80]; 当水样的浊度超过150 NTU时, UV光谱法不适用于COD的精确测量^[81]。

4.2 近红外吸收光谱法

近红外(near infrared, NIR)光是指波长在700~2500 nm之间的电磁波, 一般有机物在该区域的光谱吸收主要是含氢基团(CH 、 NH 、 OH 、 SH 、 PH 等)的合频和倍频吸收。几乎所有有机物的主要结构和组成都可以在近红外光谱中找到吸收信号, 且谱图稳定。近红外光具有较强的衍射性, 适用于高散射和强吸收的介质, 在有机物定性分析中已相当成熟, 在COD检测中应用较少, 主要是因为近红外光波段检测时, 水分子红外吸收峰的干扰对检测效果影响较严重^[82], 限制了微量化合物的检出, 常作为UV光谱的参考和补充^[73]。目前NIR单一光谱法测定COD的研究多集中于有机物含量高的造纸废水^[83]、制糖废水^[84]、乳制品废水^[85]、生活废水^[86]等, 其预测均方根误差在十几甚至上百毫克每升, 不适用于浓度较低的海水, 也未在海水中进行相关应用研究。

4.3 荧光光谱法

在短波长辐射的照射下, 水样中某些污染物会吸收能量跃迁到激发态, 当分子跃迁回基态时, 会发射出波长较长的荧光, 荧光光谱强度的大小与物质浓度有关, 可据此对COD进行定量分析。周昆鹏等^[87]提出

了一种基于荧光多光谱融合的COD测定方法, 利用荧光分光光度计采集实际水样的三维荧光光谱, 并建立了在265、290、305 nm激发光作用下的荧光多光谱特性级融合(MLDF)模型, 校验集的决定系数为0.9982, 在用于实际海水的检测中, 可很好地反映出各水样COD的变化情况. 但由于海水组成复杂且浓度相对较低, 其与国标法测定值的误差在10%~20%, 高于地表水测量误差. 由于三维荧光采集过程中存在较强的散射峰(主要为瑞利散射和拉曼散射), 对特征峰造成干扰, 周昆鹏等^[88]对275/350 nm特定激发/发射波长下的光谱进行了提取, 建立了较三维荧光光谱法更为简单易行的荧光分析方法, 所建立的偏最小二乘回归(PLSR)模型可用于检测有机污染物浓度较低的水体, 然而对于10 mg/L以下浓度的水样测定相对误差仍大于10%, 需要继续优化后才能应用于海水检测. 吴升红^[89]在275/348 nm特定激发/发射波长处测得荧光强度与COD浓度呈线性关系, 通过蚁群-区间偏最小二乘法(ACO-iPLS)算法对特征光谱进行信息提取及POS-LSSVM算法建模, 并对影响荧光强度的温度、浊度等进行了补偿与校正, 使相对误差控制在8%.

4.4 拉曼光谱法

拉曼光谱是一种散射光谱, 分子在某个频率 ν 处的拉曼散射强度表示为^[82]

$$I(\nu) = \frac{2^4 \pi^3}{45 \times 3^2 c^4} \frac{h I_L N (\nu_0 - \nu)^4}{\mu \nu (1 - e^{-h\nu/KT})} [45(\alpha_a')^2 + 7(\gamma_a')^2] \quad (42)$$

式中, c 为光速, h 为普朗克常量; I_L 为激发光强度; N 为散射分子的数量; ν 和 ν_0 分别为分子振动频率和激发光频率; μ 为振动原子换算质量; K 为玻尔兹曼常数; T 为绝对温度值; α_a' 为极化率张量不变量均值; γ_a' 为各向异性极化率张量不变量. 由式可知, 拉曼散射的光强和对应的散射分子的数量 N 成比例关系, 即拉曼散射的强度与散射物质的浓度呈线性关系. 拉曼光谱对水环境中的有机成分检测灵敏度非常高.

吴国庆等^[82]基于拉曼光谱的散射吸收方法可检测水中有机物分子的理论进行了海水中COD测定方法的研究, 通过理论分析确定 981.6 cm^{-1} 为拉曼光谱法检测海水COD的特征波长, 通过PLS法建立了模拟海水样本的数学模型, 并将其用于实际海水的预测, 预测值和真实值的相关性系数 R^2 可达到0.99. 拉曼光谱

法对水吸收较弱, 可降低水分子对可见-近红外波段光吸收的影响. 此外, 长波段的激发光源及特性波长范围减少了荧光对检测结果的影响. 然而, 在极低浓度下, 粒子的拉曼散射不确定性较大, 对于极低浓度的检测有待进一步探索.

4.5 多源光谱数据融合法

UV光谱的水质检测技术容易受到水体中悬浮物等因素的干扰^[90], 含有饱和键的有机物对UV光谱没有吸收^[91], 检测低浓度有机物的误差较大. 荧光光谱检测低浓度有机物时的检测精度很高, 但当水中有机物的浓度过高时则可能会引起荧光淬灭, 从而影响检测精度^[80]. 对于NIR光谱, 波段覆盖范围广, 反应污染物的种类更加丰富, 可检测高浊度水体的有机物含量, 但由于水本身对近红外光有很强的吸收, 对水中有机物的光谱信号造成很大的干扰^[87]. 综上所述, 采用单一的光谱技术检测COD均存在不足之处, 研究者提出了基于数据融合光谱分析检测COD的检测分析方法, 通过数据融合的方式实现信息的互补, 可提高检测精度, 成为目前光谱技术的研究热点和方向.

紫外可见(ultraviolet-visible, UV-Vis)光谱法是最常见的光谱融合技术, 是UV法的延伸, 基于在200~800 nm (可扩展~1100 nm)光谱区域内测定物质的吸收光谱或指定波长处的吸光度值, 对COD进行定量分析. 在UV-Vis光谱吸收法测定COD的研究中, 经历了单波长分析、双波长分析、多波长分析到全光谱分析的演变^[92], 尤其是近年发展的全光谱分析, 有效补偿了颗粒悬浮物带来的散射干扰, 提高了测量精度. Wang等^[93]采用UV-Vis光谱法建立了PLS模型, 测定了10个海水样品, 与国标测定值相比, 相关系数 R^2 为0.988, 相对误差小于 $\pm 10\%$. 陈巍等^[94]采用全光谱(185~2000 nm)和双光路结构设计了海水COD原位传感器, 相对误差小于5%. 连续UV-Vis全光谱测量方式已成为光谱法检测水质的重要方向, 在市政污水、湖泊、养殖废水等多场所^[90,95]进行了测试应用.

荧光光谱与UV光谱具有很强的互补性, 在一些UV光谱中区分度不高的有机物在荧光光谱中特征比较明显. 周昆鹏等^[80]提出了一种基于紫外和荧光多光谱融合的COD检测方法, 采用ACO-iPLS为特征提取算法, 结合矢量归一化(VN)方法, 得到基于粒子群优化的最小二乘支持向量机(POS-LSSVM)算法的COD

预测模型, 在实际水样测定中, 尤其在海水样品检测中, 其检测效果好于单一紫外吸收光谱模型。

UV光谱与NIR光谱融合检测COD也是现在发展较多的融合光谱技术, 目前已经进行了地表水、废水等的研究, 还未拓展到海水COD检测中。例如, 陈颖等^[96]建立了多光谱COD浓度预测模型, 对邻苯二甲酸氢钾标准溶液进行了测试, 模型相关系数 $R=0.9947$ 。仲洋等^[97]基于UV和NIR多光谱融合建立的PLS模型, 在对废水水质COD检测中, 证明多光谱融合建模可有效提高COD的预测精度。曹泓^[98]基于UV和NIR多光谱融合建立的LSSVM模型, 对养殖水质的预测结果 $R^2=0.91$, 优于单紫外的0.89和单红外的0.87。

以上研究表明, 与单一谱源的检测模型相比, 多光谱数据融合能反映更多的水体样品的化学信息, 更加全面地揭示水体的有机污染程度, 提高COD检测准确率。区别于单光谱检测的是, 由于不同光谱的强度不同, 直接融合会导致某一光谱信息被忽略, 因此在光谱融合前, 需对不同的光谱数据进行归一化处理, 使两者具有可比性, 然后再进行融合、提取特征、建模等操作。目前应用于COD光谱分析的预处理和建模方法有S-G^[99]、MSC^[100]、正交信号校正(orthogonal signal correction, OSC)^[99]、标准正态变量变换(standard normal variation, SNV)^[101]、微分等预处理方法; 以及PLS、iPLS、支持向量机(support vector machine, SVM)^[102]、人工神经网络(artificial neural network, ANN)^[102]、卷积神经网络(convolutional neural networks, CNN)^[103]、生成对抗网络(generative adversarial networks, GANs)^[101]等建模方法。

光谱吸收法具有测定速度快、无二次污染、绿色环保、可原位监测等优点, 然而, 光谱法应用的前提条件均要求水质组成必须相对稳定, 且目前存在的检出限高、在高浊度海水中检测误差大、不同参数(浊度、硝酸盐等)光谱相互干扰、不同光谱间(紫外、荧光等)干扰等问题还有待解决与提高^[104], 模型的适应能力及干扰的排除均有待进一步提高。

5 各类检测方法在海水COD在线监测中的应用

综上所述, 目前对于COD检测方法的改进和优化大致可以分为三类: 一类是改进测定方法, 以电位滴

定、分光光度法、气相分子吸收法等代替原来的手工比色滴定, 进而提高分析测试精度和灵敏度; 一类是寻找新的消解氧化方法以替代原来的高温加热消解法, 达到缩短消解时间, 提高有机物消解效率, 减少二次污染等, 如臭氧氧化、电化学氧化、光(电)催化氧化等高级氧化法; 还有一类是摒弃样品消解, 直接利用有机物的光谱吸收特性进行COD的检测, 如紫外吸收光谱法、荧光光谱法、拉曼光谱法等。其中, 已应用于海水中COD测试的各类分析方法如表1所示。海水COD在线监测技术研究在国标法改进、高级氧化法及光谱法中均有体现, 然而研究力度不足, 研究进展缓慢。

5.1 基于碱性高锰酸钾法的海水中COD自动在线监测现状

目前, 海水中COD自动在线监测仪的设计原理多基于碱性高锰酸钾法, 即模拟传统湿化学法将分析过程在线化。根据自动化控制方式分为顺序注射技术(sequential injection analysis, SIA)与流动注射技术(flow injection analysis, FIA)。根据检测方式分为滴定法、光度法与气相分子吸收光谱法。

由于COD消解需要高温高压加热下进行, 且消解时间需要精确控制, 因此多采用可完全模拟手工操作的顺序注射技术, 此技术在欧美和日本得到了广泛应用, 日本Horiba高锰酸盐指数分析仪(CODA-500B)采用直接加热消解与恒电流极化点位差滴定法测定实现了海水中COD的在线监测。我国相关产品也多采用顺序注射法实现了样品消解与自动化控制^[105], 不同之处为滴定终点判定方式及检测方式不同。黄海萍等^[106]采用氧化还原电位电极的点位值来实现滴定终点的判断; 冷俊昭等^[107]采用面光源和色彩传感器来识别滴定终点, 并通过调节光源亮度以进行空白校正降低浊度和海水颜色的干扰; 戈燕红等^[108]采用激光光源发射器和激光光源接收器来直接检测高锰酸钾与有机物消解后的产物, 其检测波长为600~630 nm。刘宇兵等^[109]进行在线监测仪系统设计时, 增加 Cl^- 浓度检测, 根据 $[\text{Cl}^-]$ 是否超过300 mg/L来自动进行酸性法和碱性法程序的切换, 使仪器同时具备淡水与海水中COD的在线监测功能, 并采用光电比色法进行终点判断。

顺序注射法测定COD的优点是测量结果可以直接与标准方法对等, 然而分析速度慢(30~60 min/样)、

表 1 海水COD各类检测方法与在线监测技术汇总

Table 1 Summary of various detection methods and on-line monitoring techniques for COD in seawater

检测方法	改进/最佳条件	线性范围 (mg/L)	检出限 (mg/L)	相对标准 偏差RSD	与国标法比对: 相对误 差(%); 绝对误差(mg/L)	加标回收率 (%)	参考 文献
碱性高锰酸钾 滴定法	微波加热法: 加热时长7 min	—	—	<2%	略高于电炉法	97.5%~104.3%	[6]
	烘箱加热法: 130°C, 40 min	1~5	—	<5.70%	0~6.21%	—	[7]
	水浴加热法: 98°C以上, 15 min	—	—	<2.3%	0.01~0.03 mg/L	—	[8]
分光光度法	锰酸盐比色法: $\lambda=430$ nm	0.4~4.5	—	8.90%	-7.3%~2.7%	90%~114%	[10]
	KMnO ₄ 褪色法: $\lambda=525$ nm	1~4	—	—	—	—	[11]
	I ₂ -KI比色法: $\lambda=470$ nm	—	—	<2.7%	—	96.3%~103.8%	[12]
	流动注射法+KMnO ₄ 褪色法: $\lambda=525$ nm; 加热温度90°C	0~10	0.07	1.10%	<0.5 mg/L	102.9%~113.6%	[111]
	流动注射法+I ₂ -淀粉比色法: $\lambda=580$ nm; 加热温度95°C	0.5~6	0.084	2.20%	-5.5%~3.5%	94.5%~100.5%	[112]
	流动注射法+I ₂ -淀粉比色法: $\lambda=595$ nm; 加热温度90°C	0~6	0.13	1.88%	$R^2=0.9891$	96%~104%	[14]
气相分子吸收法	NO ₂ 气相分析吸收法: $\lambda=213.9$ nm	0.36~4	0.09	—	0.88%~1.83%	95.7%~101.1%	[16]
臭氧法	流动注射法: O ₃ 氧化+鲁米诺发光法; 检测时长5~10 min	0.6~24	—	<10%	0~20%	—	[34]
	流动注射法: O ₃ /UV氧化+鲁米诺发光 法; 检测时长3~5 min	0.6~2.4	—	—	4.15%~18.46%	102.0%~106.3%	[28]
	流动注射法: O ₃ 与有机物反应自发光	0.2~100	0.03	0.94%	1.5%~2.4%	—	[114]
	O ₃ 与有机物反应自发光	0.10~10	0.08	<1.2%	$R^2=0.9983$	98%~110%	[35]
光谱法	紫外吸收光谱法: 单光谱 $\lambda=216$ nm	—	—	<1.76%	<1.0 mg/L	96.2%~109.6%	[75]
	紫外-可见吸收光谱法: 190~700 nm	0.5~4.0	—	—	-9.84%~7.64%	—	[93]
	紫外-可见吸收光谱法: 185~2000 nm	0~500	1	—	<5% (50 mg/L标准物质)	—	[94]
	荧光光谱法: 多光谱融合 $\lambda=265$ 、290、305 nm	—	—	—	13.98%~16.94%	—	[87]
	拉曼光谱法: 拉曼位移981.6 cm ⁻¹	0.5~100	—	—	10个样本中有8个样本, 相对误差<30%	—	[82]

功耗高, 较适用于岸基监测站, 无法满足大批量样品或实时考察样品的监测需求。

众所周知, 流动注射系统在样品分析速度和数据重现性方面具有不可比拟的优势^[110]。为提高监测效率, 科研人员尝试采用流动注射技术来进行海水中COD测定的研究, 通过将聚四氟乙烯管放入恒温加热器中, 进行流动样品的在线加热, 并采用分光光度法进行检测。如表1所示, 张一等^[111]以高锰酸盐褪色法为检测原理, 在525 nm波长处检测, 采用28 mm的光学流通池, 检出限为0.07 mg/L; 骆永莉^[112]、肖新峰等^[14]采用KI-淀粉溶液为显色剂, 分别在580或595 nm

处进行检测, 最低检出限分别为0.084和0.13 mg/L; 卢文武等^[113]以气相分子吸收光谱法为检测原理, 结合流动注射技术进行仪器的设计。流动注射法测定海水中COD具有试剂用量小、检测速度快、灵敏度高、自动化程度高等优点, 适用于大批量样品的分析。然而, 目前所研究的系统加热温度在80~110°C不等。为了提高样品消解率, 消解管长通常长达几米甚至几十米, 冷却不完全还会造成Cl⁻被氧化使测定值偏高, 为了消除气泡干扰还需增设背压管^[111], 导致管路过长、试样带的扩散严重^[112]、维护率高, 长期使用稳定性有待提高。

5.2 基于高级氧化法的海水中COD自动在线监测现状

目前用于海水COD自动监测的高级氧化法研究较多且较成功的为 O_3 法, 该法相较于加热消解法大大提高了检测速率(5~10 min/样)^[24]. 此法测定海水中COD的在线监测研究以国内较多, 如表1所示, Jin等^[34]采用流动注射法与 O_3 氧化鲁米诺发光机理, 实现了海水中COD的在线检测, 其检测范围为0.6~24 mg/L^[28]. 刘岩等^[114]采用 O_3 氧化发光的机理, 通过对所发出的全部光信号进行检测, 实现了海水COD的现场连续测量, 其检测范围为0.2~100 mg/L, 检出限为0.03 mg/L, 在为期50天的海试中, 数据准确率达80%以上. 曹煊等^[35]借助微流控芯片技术设计集成了 O_3 化学发光测定海水中COD的分析系统(图6), 其检测范围为0.1~10 mg/L, 检出限为0.08 mg/L, 实际海水加标回收率在98%~110%之间. Zang等^[24]采用 O_3 法研制的COD仪在向阳红08号船载测试中, 仪器法与国标法的数据相关系数 $R=0.9864$. O_3 法测定海水中COD具有氧化速率快、氧化能力强、反应条件温和、耗时短、适合实时分析等优点, 目前主要用于船载测试使用中.

采用电极法测定海水中COD的研究较少, 边晓娜

等^[39]设计了 PbO_2 三电极氧传感器用于海水中COD的测定, 在 PbO_2 工作电极上施加恒定的电压, 通过检测电流的变化来检测海水中COD含量, 遗憾的是本工作没有给出实际应用效果, 也未见电极法在海水中COD检测的其他相关报道.

采用光(电)催化氧化测定海水中COD的研究与应用较少, 澳大利亚Aqua Diagnosti生产的COD分析仪核心部件为纳米二氧化钛(TiO_2)光催化传感器, 通过紫外光照射 TiO_2 所产生的光生空穴来氧化有机物, 通过检测光电流的变化得到COD值, 据报道可以测定海水的COD值. 我国在光(电)催化氧化测定海水中COD方面无相关文献报道, 也无相关产品面世.

5.3 基于光谱法的海水中COD自动在线监测现状

在UV、荧光、拉曼等光谱法测定海水COD研究中, 多数处于实验室研究和探索阶段, 仅有UV吸收光谱法已成功应用于海水COD自动在线监测, 且基于此原理测定COD的传感器已有生产, 如德国Trios-LISA光谱COD传感器、奥地利::can公司的spectro::lyser连续光谱多参数分析仪, 我国也在大力开展UV光谱仪器的研制^[92]. 张启航^[76]采用UV光谱吸收法研制了适用于海水的浸入式原位光学COD传感器. Wang等^[93]

图6 O_3 化学发光测定海水中COD的自动分析系统^[35]. MC: 微流控芯片; MCU: 控制器; CPU: 上位机; G: 气体; L: 液体; SAM: 信号采集模块; PMT: 光电倍增管 (网络版彩图)

Figure 6 O_3 automatic analysis system for determination of COD in seawater^[35]. MC: microfluidic; MCU: microcontroller unit; CPU: center processing unit; G: gas; L: liquid; SAM: signal acquisition module; PMT: photomultiplier (color online).

采用UV-Vis光谱法进行了海水中COD实时在线监测系统的开发,采用太阳能供电,并采用机械电刷进行光学测量窗口的清理与防污,其线性范围为0.5~4.0 mg/L. 陈巍等^[94]研制了基于紫外光谱的海水中COD传感器,并集成于浮标平台,实现了COD连续6个月的在线监测,除部分数据受浊度影响导致测量值偏大外,数据稳定性较好. 光谱法是COD实现在线监测的必然发展趋势,在海水中也不例外,然而,受制于此方法还未列入国家标准中,且现有设备检出限高、使用环境受限、浊度干扰较大等问题未真正解决,此法在海水实际应用中仍属于推广与试运用阶段,目前多应用于水质在线预警系统中.

6 总结与展望

海洋污染日趋严重,严重制约了社会经济的可持续发展和生态文明建设,海洋生态环境监测与保护迫在眉睫. 尤其随着“建设海洋强国”、“一带一路”等国家战略的提出,我国海洋事业进入全面发展机遇期,海洋环境监测评估受到了国家前所未有的重视,现有的海水中COD检测方法与技术相对落后,已远远不能满足形势需要,建立开发快速、准确测定海水中COD的分析方法与监测设备,已成为海洋分析领域中迫切

需要解决的重要课题.

未来COD分析方法与监测设备的研究应广开思路去创新,在技术发展中充分扬长避短,使各类技术在海水中COD检测/监测发展中百花齐放,以满足不同环境、不同用途的需求(图7).

(1) 对于高锰酸盐指数法,应加强全自动在线分析仪器的研制,尤其是可满足大批量样品的流动注射在线系统的研制,虽然研究者对于国标法进行了一系列改进和优化,大大简化了测量流程,提高了检测速度与灵敏度,然而依然需要高温下进行水质样品的消解,在一定程度上限制了流动注射在线分析技术的深度开发. 未来应在样品消解中引入UV辅助、微波辅助、超声辅助、电磁感应、高级氧化等技术来辅助消解,降低消解温度,简化流路系统,减少试剂用量,开发适用于实验室、船载的大批量样品的分析仪器.

(2) 相较于高锰酸盐指数法,高级氧化法具有氧化速率快、氧化能力强、反应条件温和、易于实现在线化和自动化等优点,其中电化学氧化与光电催化氧化还具有无二次污染、绿色环保的优点. 然而高级氧化法用于海水COD测定的研究较少,仅有O₃法在海水自动分析中的研究相对较为成熟,电化学氧化、光(电)催化氧化在海水的研究与应用远远落后于地表水及废水. 未来应加强高级氧化法在海水COD测定中的研究

图 7 海水COD分析方法与监测技术及其发展趋势(网络版彩图)

Figure 7 Analysis method and monitoring technology of seawater COD and its development trend (color online).

与应用, 研究新型无毒、低成本的电极材料及高催化活性的光催化半导体材料, 或对现有材料进行表面改性、掺杂、修饰等, 以降低检出限, 提高检测稳定性, 建立新的检测方法, 在此基础上, 解决材料稳定固载化问题, 使其可应用于开发在线或原位分析仪器。

(3) 由于与碱性高锰酸钾法氧化原理的不同, Cl^- 的干扰和氧化率的差异也是高级氧化法在海水实际应用中需要解决的问题, 甚至目前 Cl^- 对高级氧化技术的影响机制尚不完全清楚。因此, 针对氧化率的数值校正、盐度干扰机制研究、盐度校正补偿也应作为将高级氧化法引入 COD 检测的研究重点。

(4) 光谱吸收法具有测定速度快、无二次污染、绿色环保等优点, 相较于高锰酸盐指数法和高级氧化法, 最适用于开发便携式或原位监测仪器。然而目前

仍存在检出限高、浊度影响大、光谱间干扰等诸多问题, 多光谱融合、全光谱建模、大数据拟合、统计学模型优化等是解决这一问题的有效途径。此外, 针对海水的高盐特性, 在常规温度补偿、浊度补偿的基础上, 还要考虑盐度补偿与校正。

(5) 在建立新型检测方法的基础上, 将其拓展至仪器自动检测应作为未来发展的主流技术, 不论基于何种原理, 仪器应具有以下特点: (1) 自动化、智能化, 实验室检测应配备多通道自动进样器, 在线或原位监测应具备自动校准、数据采集与传输等功能; (2) 检测方式灵活多样(连续、间隔、定时); (3) 分析周期短, 适用于大批量样品分析; (4) 减少试剂用量, 或选取无二次污染的绿色环保方法; (5) 功耗低、能耗小; (6) 原位监测还应考虑耐压性、气密性、防生物附着、防污损等。

参考文献

- Chen LX, Wang QN, Sun XY. *Marine Environment Analysis and Monitoring Technology*. Beijing: Science Press, 2018. 439–443 (in Chinese) [陈令新, 王巧宁, 孙西艳. 海洋环境分析监测技术. 北京: 科学出版社, 2018. 439–443]
- GB 17378.4-2007. The specification for marine monitoring-Part 4: Seawater Analysis, 101–103 (in Chinese) [GB 17378.4-2007. 海洋监测规范-第4部分: 海水分析, 101–103]
- Li YR. Study on the effect of salinity on the determination of chemical oxygen demand of seawater and its correction method. Dissertation for Master's Degree. Qingdao: Ocean University of China, 2015 (in Chinese) [李耀如. 盐度对海水化学需氧量测定的影响及校正方法研究. 硕士学位论文. 青岛: 中国海洋大学, 2015]
- HJ/T 132-2003. High-chlorine wastewater-determination of chemical oxygen demand-Potassium iodide alkaline Permanganate method (in Chinese) [HJ/T 132-2003. 高氯废水化学需氧量的测定碘化钾碱性高锰酸钾法]
- Zhang SQ, Guo CS. *Mar Sci B*, 2007, 9: 18–24
- Liu L, Ji H, Liu Y, Xin H. *J Ocean Univ China*, 2005, 4: 152–156
- Shen JZ, Hou SS, Liu Y, Luo SQ. *Mar Sci*, 2011, 35: 1–4 (in Chinese) [沈加正, 侯沙沙, 刘鹰, 罗荣强. 海洋科学, 2011, 35: 1–4]
- You CD. *J Ningde Normal U*, 2020, 32: 311–314, 336 (in Chinese) [游畅达. 宁德师范学院学报, 2020, 32: 311–314, 336]
- Rho TK, Choi SH, Kim ES, Kang NY, Cho SR, Khang SH, Kang DJ. *Ocean Sci J*, 2018, 53: 611–619
- Li JY, Duan HM, Guo YF, Li SF, Zhang ZZ, Song MH. *Chin J Anal Lab*, 2005, 21: 469–470 (in Chinese) [李景印, 段惠敏, 郭玉凤, 李淑芳, 张志忠, 宋铭航. 分析科学学报, 2005, 21: 469–470]
- Xu XR, Zhang ZZ, Zhang GG, Yu T, Qu YJ, Li SF. *Mar Environ Sci*, 2003, 22: 56–58 (in Chinese) [徐学仁, 张志忠, 张国光, 于涛, 曲有杰, 李升发. 海洋环境科学, 2003, 22: 56–58]
- Liu Y, Ji H W, Xin HZ, Liu L. *J Ocean Univ China*, 2006, 5: 137–140
- Liu XH, Tan L, Sui XT. A method for determining the chemical oxygen demand of sea water. China Patent, CN 103592242 A, 2014 (in Chinese) [刘宪华, 谭璐, 隋欣恬. 一种测定海水化学需氧量的方法. 中国专利, CN 103592242 A, 2014]
- Xiao XF, Qu MY, Shao TT, Xu H. *Chem Res Appl*, 2014, 26: 933–937 (in Chinese) [肖新峰, 渠美云, 邵恬恬, 徐辉. 化学研究与应用, 2014, 26: 933–937]
- Sun L, Liu FK, Hao J, Zang PA, Wang J, Niu J, Ding WB, Zhang J, Zeng XL. China Patent, CN 105203488 A, 2015 [孙璐, 刘丰奎, 郝俊, 臧平安, 王建, 牛军, 丁文彬, 张娟, 曾祥丽. 中国专利, CN 105203488 A, 2015]
- Zhu WW. *Tech Superv Water Res*, 2021, 3: 27–29, 58 (in Chinese) [朱魏伟. 水利技术监督, 2021, 3: 27–29, 58]
- HJ/T 197-2005. Water quality-determination of nitrite-nitrogen by gas-phase molecular absorption spectrometry (in Chinese) [HJ/T 197-2005.

水质-亚硝酸盐氮的测定-气相分子吸收光谱法]

- 18 Ye MQ, Ji XX, Li QT, Cao L. *Environ Monitor Forewarning*, 2017, 9: 35–37 (in Chinese) [叶敏强, 季相星, 李秋潼, 曹雷. 环境监控与预警, 2017, 9: 35–37]
- 19 T/CHES 26-2019. Water quality-determination of permanganate index-gas phase molecular absorption spectrometry (in Chinese) [T/CHES 26-2019. 水质高锰酸盐指数的测定气相分子吸收光谱法]
- 20 Qi MM, Han YH, Sun Q. *Environ Chem*, 2019, 38: 2481–2497 (in Chinese) [齐蒙蒙, 韩严和, 孙齐. 环境化学, 2019, 38: 2481–2497]
- 21 Rodríguez-Mata AE, Amabilis-Sosa LE, Roé-Sosa A, Barrera-Andrade JM, Rangel-Peraza JG, Salinas-Juárez MG. *Korean J Chem Eng*, 2019, 36: 423–432
- 22 Hodges BC, Cates EL, Kim JH. *Nat Nanotech*, 2018, 13: 642–650
- 23 Li J, Luo G, He LJ, Xu J, Lyu J. *Crit Rev Anal Chem*, 2018, 48: 47–65
- 24 Zang HC, Zang HC, Zhang Y. *IEEE 2017 IEEE 2nd International Conference on Big Data Analysis (ICBDA)*. Beijing, 2017
- 25 Carchi T, Lapo B, Alvarado J, Espinoza-Montero PJ, Llorca J, Fernández L. *Sensors*, 2019, 19: 669–686
- 26 EL-Mekkawi DM, Galal HR, Abd EL Wahab RM, Mohamed WAA. *Int J Environ Sci Technol*, 2016, 13: 1077–1088
- 27 Kangkun N, Ponchio C. *Appl Surf Sci*, 2020, 526: 146686
- 28 Liu Y. Study on measurement of chemical oxygen demand in seawater by flow injection ozonation chemiluminescence. Dissertation for Master's Degree. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2007 (in Chinese) [刘岩. 流动注射臭氧氧化化学发光法测量海水化学需氧量的研究. 硕士学位论文. 青岛: 青岛科技大学, 2007]
- 29 Oturan MA, Aaron JJ. *Crit Rev Environ Sci Tech*, 2014, 44: 2577–2641
- 30 Prengle HW. *Environ Sci Technol*, 1983, 17: 743–747
- 31 Hayashi J, Ikeda J, Kusakabe K, Morooka S. *Water Res*, 1993, 27: 1091–1097
- 32 Le G, Yang H, Yu X. *Water Sci Tech*, 2018, 77: 1271–1279
- 33 Yu X, Yang H, Sun L. *Water Air Soil Pollut*, 2016, 227: 458–467
- 34 Jin B, He Y, Shen J, Zhuang Z, Wang X, Lee FSC. *J Environ Monitor*, 2004, 6: 673–678
- 35 Cao X, Zhu DZ, Liu Y, Ma R Zhang SW, Wu N, Shi Q, Ma HK. *Spectrosc Spect Anal*, 2017, 37: 3698–3702 (in Chinese) [曹焯, 褚东志, 刘岩, 马然, 张述伟, 吴宁, 史倩, 马海宽. 光谱学与光谱分析, 2017, 37: 3698–3702]
- 36 Popović ND, Johnson DC. *Anal Chem*, 1998, 70: 468–472
- 37 Wang N. Three-dimensional finite element analysis of polypropylene loop reactor. Dissertation for Master's Degree. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017 (in Chinese) [王楠. 聚丙烯环管反应器的三维有限元分析. 硕士学位论文. 北京: 北京化工大学, 2017]
- 38 Popović ND, Johnson DC. *Electroanalysis*, 1999, 11: 934–939
- 39 Bian XN, Zhao LZ, Liu BL. *Ship Sci Tech*, 2008, 30: 98–100 (in Chinese) [边晓娜, 赵立志, 刘波粒. 舰船科学技术, 2008, 30: 98–100]
- 40 Lee KH, Ishikawa T, McNiven SJ, Nomura Y, Hiratsuka A, Sasaki S, Arikawa Y, Karube I. *Anal Chim Acta*, 1999, 398: 161–171
- 41 Kondo T, Tamura Y, Hoshino M, Watanabe T, Aikawa T, Yuasa M, Einaga Y. *Anal Chem*, 2014, 86: 8066–8072
- 42 Mo H, Chen Y, Tang Y, Li T, Zhuang S, Wang L, Yang X, Wan P. *J Solid State Electrochem*, 2019, 23: 1571–1579
- 43 Li JQ, Li LP, Zheng L, Xu HH, Jin LT. *Chem Res Chinese U*, 2005, 26: 1808–1811
- 44 Badr IHA, Hassan HH, Hamed E, Abdel-Aziz AM. *Electroanalysis*, 2017, 29: 2401–2409
- 45 Jing T, Zhou Y, Hao Q, Zhou Y, Mei S. *Anal Methods*, 2012, 4: 1155–1159
- 46 Bogdanowicz R, Czupryniak J, Gnyba M, Ryl J, Ossowski T, Sobaszek M, Darowicki K. *Procedia Eng*, 2012, 47: 1117–1120
- 47 Li J, Li L, Zheng L, Xian Y, Jin L. *Meas Sci Technol*, 2006, 17: 1995–2000
- 48 Ma C, Tan F, Zhao H, Chen S, Quan X. *Sens Actuat B-Chem*, 2011, 155: 114–119
- 49 Yu H, Ma C, Quan X, Chen S, Zhao H. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 1935–1939
- 50 Wang J, Li K, Yang C, Wang Y, Jia J. *Electrochem Commun*, 2012, 18: 51–54
- 51 Kim YC, Lee KH, Sasaki S, Hashimoto K, Ikebukuro K, Karube I. *Anal Chem*, 2000, 72: 3379–3382
- 52 Kim YC, Sasaki S, Yano K, Ikebukuro K, Hashimoto K, Karube I. *Anal Chim Acta*, 2001, 432: 59–66
- 53 Chai Y, Ding H, Zhang Z, Xian Y, Pan Z, Jin L. *Talanta*, 2006, 68: 610–615
- 54 Li J, Li L, Zheng L, Xian Y, Jin L. *Talanta*, 2006, 68: 765–770
- 55 Li C, Song G. *Sens Actuat B-Chem*, 2009, 137: 432–436

- 56 Zhao Y. Study on on-line determination of COD with nanometer titanium dioxide by ultraviolet digestion. Dissertation for Master's Degree. Chengdu: Sichuan University, 2006 (in Chinese) [赵燕. 纳米二氧化钛紫外光在线消解测定COD的研究. 硕士学位论文. 成都: 四川大学, 2006]
- 57 Li S, Zheng F, Cai S, Liang W, Li Y. *Sens Actuat B-Chem*, 2013, 188: 280–285
- 58 Wang H, Zhong S, He Y, Song G. *Sens Actuat B-Chem*, 2011, 160: 189–195
- 59 Zhang Z, Yuan Y, Fang Y, Liang L, Ding H, Jin L. *Talanta*, 2007, 73: 523–528
- 60 Zhu L, Chen Y', Wu Y, Li X, Tang H. *Anal Chim Acta*, 2006, 571: 242–247
- 61 Zhao H, Jiang D, Zhang S, Catterall K, John R. *Anal Chem*, 2004, 76: 155–160
- 62 Zhang S, Zhao H, Jiang D, John R. *Anal Chim Acta*, 2015, 514: 89–97
- 63 Zhang Z, Chang X, Chen A. *Sens Actuat B-Chem*, 2016, 223: 664–670
- 64 Si H, Pan N, Zhang X, Liao J, Rumyantseva MN, Gaskov AM, Lin S. *Sens Actuat B-Chem*, 2019, 289: 106–113
- 65 Si H, Zhang X, Lin S. *Front Mater*, 2019, 6: 238–244
- 66 Liang LQ, Yin J, Bao JP, Cong LC, Huang WM, Lin HB, Shi Z. *Chinese Chem Lett*, 2019, 30: 187–190
- 67 Mu Q, Li Y, Zhang Q, Wang H. *Sens Actuat B-Chem*, 2011, 155: 804–809
- 68 Heng W, Zhang W, Zhang Q, Wang H, Li Y. *RSC Adv*, 2016, 6: 49824–49830
- 69 Xu RY, Li M, Tang JW, Zhang Q. *Acta Sci Circum*, 2019, 39: 2525–2534 (in Chinese) [许入义, 李孟, 唐建伟, 张倩. 环境科学学报, 2019, 39: 2525–2534]
- 70 Zhao HJ, Zhang SQ. Water analysis using a photoelectrochemical method. US Patent, WO 2007/016740 A1, 2007
- 71 Zhao HJ, Knight R, Resisman E, Mccrum M. Water analysis. US Patent, WO 2009/049366 A1, 2009
- 72 Esler M. Water analysis. US Patent, WO 2010/132957 A1, 2010
- 73 Hou DB, Zhang J, Chen L, Huang PJ, Zhang GX. *Spectrosc Spect Anal*, 2013, 33: 1839–1844 (in Chinese) [侯迪波, 张坚, 陈冷, 黄平捷, 张光新. 光谱学与光谱分析, 2013, 33: 1839–1844]
- 74 Ogura N, Hanya T. *Nature*, 1966, 212: 758
- 75 Ying J, Chen GH, Huang L, Hou J, Jin ZT. *Period Ocean U China*, 2005, 35: 313–316 (in Chinese) [应骏, 陈国华, 黄磊, 侯进, 晋治涛. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2005, 35: 313–316]
- 76 Zhang QH. Seawater chemical oxygen demand detection technology and system optimization. Dissertation for Master's Degree. Qinhuangdao: Yanshan University, 2017 (in Chinese) [张启航. 海水化学需氧量检测技术与系统优化. 硕士学位论文. 秦皇岛: 燕山大学, 2017]
- 77 Brito RS, Pinheiro HM, Ferreira F, Matos JS, Lourenço ND. *Urban Water J*, 2014, 11: 261–273
- 78 Martins AF, Arsand DR, Brenner CB, Minetto L. *Clean Soil Air Water*, 2010, 36: 875–878
- 79 Kong H, Wu H. *Water Environ Res*, 2009, 81: 2381–2386
- 80 Zhou KP, Bai XF, Bi WH. *Laser Optoelectron Prog*, 2018, 55: 471–480 (in Chinese) [周昆鹏, 白旭芳, 毕卫红. 激光与光电子学进展, 2018, 55: 471–480]
- 81 Fogelman S, Zhao H, Blumenstein M. *Anal Bioanal Chem*, 2006, 386: 1773–1779
- 82 Wu GQ, Zhao WG. *J Appl Opt*, 2019, 40: 278–283 (in Chinese) [吴国庆, 赵伟光. 应用光学, 2019, 40: 278–283]
- 83 Dahlbacka J, Nyström J, Mossing T, Geladi P, Lillhonga T. *Open J Stat*, 2014, 4: 419–434
- 84 Pan T, Chen ZH. *AMR*, 2012, 549: 167–171
- 85 Páscoa RN, Lopes JA, Lima JL. *J Near Infrared Spec*, 2008, 16: 409–419
- 86 Sousa AC, Lucio MMLM, Bezerra Neto OF, Marcone GPS, Pereira AFC, Dantas EO, Fragoso WD, Araujo MCU, Galvão RKH. *Anal Chim Acta*, 2007, 588: 231–236
- 87 Zhou KP, Bai XF, Bi WH. *Spectrosc Spect Anal*, 2019, 39: 813–817 (in Chinese) [周昆鹏, 白旭芳, 毕卫红. 光谱学与光谱分析, 2019, 39: 813–817]
- 88 Zhou KP, Liu SS, Cui J, Zhang HN, Bi WH, Tang W. *Spectrosc Spect Anal*, 2020, 40: 1143–1148 (in Chinese) [周昆鹏, 刘双硕, 崔健, 张红娜, 毕卫红, 唐维. 光谱学与光谱分析, 2020, 40: 1143–1148]
- 89 Wu SH. *J Changchun Norm U*, 2019, 38: 63–67 (in Chinese) [吴升红. 长春师范大学学报, 2019, 38: 63–67]
- 90 Langergraber G, Fleischmann N, Hofstädter F. *Water Sci Tech*, 2003, 47: 63–71
- 91 Burgess C. *Tech Instrum Anal Chem*, 2007, 27: 1–19

- 92 Zhao WN. Water quality COD detection and sensor equipment development based on absorption spectroscopy. Dissertation for Master's Degree. Chongqing: Chongqing University of Post and Telecommunication, 2020 (in Chinese) [赵伟能. 基于吸收光谱技术的水体COD检测研究及传感设备研制. 硕士学位论文. 重庆: 重庆邮电大学, 2020]
- 93 Wang LL, Liu XH, Shi XX, Lu YR, Qi Y, Wang MY. *AMR*, 2013, 726–731: 1534–1537
- 94 Chen W, Chen T, Zhang L, Zhou ZS, Zhu M, Chen LP, Liu P, Zhang YZ, Li JP. *J Integr Tech*, 2021, 10: 3–18 (in Chinese) [陈巍, 陈涛, 张亮, 周志盛, 祝铭, 陈良培, 刘鹏, 章逸舟, 李剑平. 集成技术, 2021, 10: 3–18]
- 95 Agustsson J, Akermann O, Barry DA, Rossi L. *Environ Sci-Proc Imp*, 2014, 16: 1897–1902
- 96 Chen Y, Xu YM, Di YJ, Cui XN, Zhang J, Zhou XD, Xiao CY, Li SH. *Spectrosc Spect Anal*, 2021, 41: 188–193 (in Chinese) [陈颖, 许扬眉, 邸远见, 崔行宁, 张杰, 周鑫德, 肖春艳, 李少华. 光谱学与光谱分析, 2021, 41: 188–193]
- 97 Zhong Y, Xia FY, Lian JY. *Chin J Environ Eng*, 2017, 11: 1300–1304 (in Chinese) [仲洋, 夏凤毅, 廉继尧. 环境工程学报, 2017, 11: 1300–1304]
- 98 Cao H. Study on rapid detection of organic matter concentration in aquaculture water based on multi-source spectral data fusion. Dissertation for Master's Degree. Zhejiang: Zhejiang University, 2014 (in Chinese) [曹泓. 基于多源光谱数据融合的水产养殖水质有机物浓度快速检测研究. 硕士学位论文. 浙江: 浙江大学, 2014]
- 99 Wang CX, Li WX, Huang MZ. 2019. *Sensor Actuat*, 2019, 300: 126943
- 100 Chen X, Yin G, Zhao N, Yang R, Xia M, Feng C, Chen Y, Dong M, Zhu W. *Anal Bioanal Chem*, 2021, 413: 877–883
- 101 Chen Y, Xu YM, Di YJ, Cui XN, Zhang J, Zhou XD, Xiao CY, Li SH. *Spectrosc Spect Anal*, 2021, 41: 188–193
- 102 Najafzadeh M, Ghaemi A. *Environ Monit Assess*, 2019, 191: 380
- 103 Jia WS, Zhang HZ, Ma J, Liang G, Wang JH, Liu X. *Spectrosc Spect Anal*, 2020, 40: 2981–2988 (in Chinese) [贾文坤, 张恒之, 马洁, 梁刚, 王纪华, 刘鑫. 光谱学与光谱分析, 2020, 40: 2981–2988]
- 104 Chen X, Yin G, Zhao N, Gan T, Yang R, Xia M, Feng C, Chen Y, Huang Y. *Spectrochim Acta Part A-Mol Biomol Spectr*, 2021, 244: 118827
- 105 Li W, Cheng L, Lv H, Guo K, Luo XK. *IOP Conf Ser-Earth Environ Sci*, 2019, 344: 012113
- 106 Huang HP, Chen C, Xiong Y, Zou XW. Seawater permanganate index analysis system and method. China Patent, CN 109444244 A, 2019 (in Chinese) [黄海萍, 陈超, 熊毅, 邹雄伟. 海水高锰酸盐指数分析系统及方法. 中国专利, CN 109444244 A, 2019]
- 107 Leng JZ, Xu K, Liu GQ, Sun CK, Wang ZD. The invention relates to an automatic analyzer device and method for seawater heavy metal copper. China Patent, CN 211553896 U, 2020 (in Chinese) [冷俊昭, 许康, 刘国强, 孙成坤, 王振德. 一种海水重金属铜自动分析仪装置及方法. 中国专利, CN 211553896 U, 2020]
- 108 Ge YH, Xie GQ, Huang XY. An on-line monitoring instrument for permanganate index. China Patent, CN 207557094 U, 2018 (in Chinese) [戈燕红, 谢广群, 黄秀燕. 一种高锰酸盐指数在线监测仪. 中国专利, CN 207557094 U, 2018]
- 109 Liu YB, Shi P, Zhao YM, Guan HX, Fan YQ, Wang SZ, Tian H, Guo Z, Liang GK, Huang L, Cheng R, Li HX. An on-line monitoring system for permanganate index of acid and alkali and its detecting method. China Patent, CN 102692415 A, 2016 (in Chinese) [刘宇兵, 石平, 赵艳梅, 官宏祥, 樊引琴, 王珊珠, 田华, 郭正, 梁国康, 黄亮, 程溶, 李宏祥. 酸、碱—机高锰酸盐指数在线监测系统及其检测方法. 中国专利, CN 102692415 A, 2016]
- 110 Maya F, Estela JM, Cerdà V. *Talanta*, 2010, 81: 1–8
- 111 Zhang Y, Zhang XS, Hu W, Jian TZ, Luo MJ, Li W. *Leath Scie Eng*, 2007, 17: 61–65 (in Chinese) [张一, 张新申, 胡未, 简铁柱, 罗梦姣, 李伟. 皮革科学与工程, 2007, 17: 61–65]
- 112 Luo YL. Study on automatic analysis method of chemical oxygen demand in seawater. Dissertation for Master's Degree. Chengdu: Sichuan University, 2003 (in Chinese) [骆永莉. 海水中化学需氧量自动分析方法的研究. 硕士学位论文. 成都: 四川大学, 2003]
- 113 Lu WW, Zhao Y, Hou BJ, Zhang DB, Ke PZ, Zhang Z, Ding JJ, Chen F, Yao Y. The invention discloses a permanganate index analysis and measurement instrument based on flow injection. China Patent, CN 206690428 U, 2018 (in Chinese) [卢文武, 赵勇, 侯炳江, 张德兵, 柯鹏镇, 张琤, 丁井井, 陈凡, 姚逸. 一种基于流动注射的高锰酸盐指数分析测定仪. 中国专利, CN 206690428 U, 2018]
- 114 Liu Y, Hou GL, Chen JL. *J Ocean Tech*, 2006, 25: 31–35, 40 [刘岩, 侯广利, 陈江麟. 海洋技术学报, 2006, 25: 31–35, 40]

Analysis method and monitoring technology for chemical oxygen demand in seawater

Xiyan Sun^{1,3}, Longwen Fu^{2,3}, Yongliang Liu^{1,3}, Jianmin Zhao^{1,3}, Lingxin Chen^{2,3*}

¹ Muping Coastal Environment Research Station, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China

² Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China

³ Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China

*Corresponding author (email: lxchen@yic.ac.cn)

Abstract: Chemical oxygen demand (COD) is a comprehensive index reflecting the degree of organic pollution. With the aggravation of pollution and the implementation of total pollutant emission control, the detection and monitoring of COD have become particularly important. However, the research and technical update of COD analysis methods in seawater progress slowly, and the available instruments and equipment are insufficient. The development of reliable, stable and efficient COD detection technology and online, *in-situ* and portable COD analytical instruments have become an important issue and development trend in the field of marine analysis. This article discusses and summarizes the principles, advantages and deficiencies of COD analysis methods and technologies newly emerging in recent years, analyzes the main progress and bottleneck in the seawater COD detection/monitoring research. Finally, the article also prospects the future detection idea and the new instruments development direction of seawater COD. It is expected to provide a reference for future research on methods and online monitoring of COD in seawater.

Keywords: chemical oxygen demand, seawater, alkaline potassium permanganate method, advanced oxidation, spectrophotometry, on-line monitoring

doi: [10.1360/SSC-2021-0126](https://engine.scichina.com/doi/10.1360/SSC-2021-0126)