

化学需氧量(COD)快速测定新方法研究进展

郑青, 韩海波, 周保学*, 李金花, 白晶, 蔡伟民

上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240;

上海交通大学分析测试中心, 上海 200240

* 联系人, E-mail: zhoubaoxue@sjtu.edu.cn

2009-02-07 收稿, 2009-08-17 接受

国家高科技研究发展计划(批准号: 2009AA063003)、国家自然科学基金(批准号: 20677039)、上海市科委纳米专项(批准号: 05nm05004)和教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-04-0406)资助项目

摘要 化学需氧量是反映水体有机污染程度的综合性指标, 是我国控制污染总量排放的重要水质参数, 但其常用的标准测定方法具有操作烦琐、分析时间长、成本高且二次污染严重的缺点. 本文综述了近年来提出的新型化学需氧量测定方法, 特别是基于 TiO_2 纳米管阵列的光电催化法, 这些方法以羟基自由基为主要氧化剂与有机物发生反应为基础, 向着快速、准确、低耗、无二次污染、在线监测的全新方向发展, 为环境中有机污染物的监测与控制提供了一个全新的理念与思路.

关键词
化学需氧量
光电催化
电化学
二氧化钛

随着科技创新与工业进步, 人们在推动经济发展和创造财富的同时, 也大量消耗着自然资源并污染着生存环境. 水是人类赖以生存的重要基础, 是人类生产生活所必不可少的重要资源, 但目前我国水体污染问题极为严峻, 据国家环保局发布的中国环境状况公报(2006)指出, 近年来全国七大水系的 411 个地表水监测断面中有 27% 的断面为劣 V 类水质, 全国约二分之一城市市区地下水污染严重, 一些地区甚至出现“有河皆干、有水皆污”的现象. 严重的水体污染致使水生动植物大量死亡, 污染物通过食物链生物富集危害人体健康, 造成水质性缺水和地方病. 因此, 及时监测防治水中污染物的含量, 对人类自身的生存与生态环境保护都具有极其重要的意义.

为了有效遏制水体环境的日益恶化, 我国在“九五”、“十五”、“十一五”规划都制定了化学需氧量污染总量排放的控制目标. 化学需氧量(chemical oxygen demand, 简称COD)是指在一定条件下, 水体中还原性物质被强氧化剂氧化时, 所消耗的氧化剂的量(换算成氧的浓度, 以 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 计). 它是评价水体污染的一项综合性指标, 能反映出水体受有机物污染

的程度, 是造纸、印染、炼钢、电镀、化纤等行业排放的工业废水和居民餐饮、生活污水进行水质监测分析中必测的一个项目^[1]. 有机污染能通过微生物的生化作用分解和氧化, 大量消耗着水中的溶解氧(DO), 使水质变黑发臭, 影响甚至窒息各种水生动物. 由于大量携带着有机污染物的生活污水、各类工业废水被排入江河湖海, COD的监测具有普适性意义.

目前COD测定最常用的标准法(GB11914-89, EPA410.4)先以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 或 KMnO_4 溶液高温回流消解氧化有机水样, 再以化学滴定定量并间接算出COD值. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 应用更为广泛, 适用于生活污水与工业废水监测, KMnO_4 多用于微污染水样测定. 采用标准法测定COD, 结果准确、重现性好, 但分析时间过长, 消解和滴定过程总耗时达 2 h 以上; 对操作者实验技能要求较高, 增加了错误发生的几率; 反应过程消耗大量浓硫酸、昂贵的硫酸银、以及毒性较大的硫酸汞, 成本高且二次污染严重^[2-4]. 为解决这些缺陷, 多年来, 人们从快速消解与测定手段更新等方面进行了大量的研究, 提出了微波消解、声化学消解、分光光度、扫描极谱、流动注射、化学发光等方法^[5-12]

引用格式: 郑青, 韩海波, 周保学, 等. 化学需氧量(COD)快速测定新方法研究进展. 科学通报, 2009, 54: 3241-3250

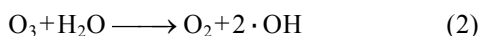
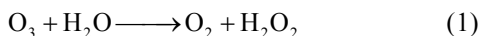
Zheng Q, Han H B, Zhou B X, et al. Progress in new methods for rapid determination of chemical oxygen demand (COD) (in Chinese). Chinese Sci Bull (Chinese Ver), 2009, 54: 3241-3250, doi: 10.1360/972009-207

来缩短分析时间,但这些改进均未能从根本上消除铬盐等二次污染问题.近年来,在COD的研发上,国内外出现了一些不拘泥于传统消解氧化的COD测定方法,这些方法以羟基自由基为主要氧化剂与有机物发生反应为基础,向着快速、准确、低耗、无二次污染、在线监测的全新方向发展,为环境中有机污染物的监测与控制提供了全新的理念与思路.

1 臭氧氧化法测 COD

臭氧是氧气的同素异形体,也是一种高效无二次污染的强氧化剂,在水体中能通过环加成、亲电、亲核直接氧化并部分通过分解产生的羟基间接氧化有机物,德国 STTP 公司产 Phoenix-1010 型快速监测仪就是基于臭氧的氧化原理来测定 COD. 根据探头测得的臭氧浓度和水体中溶解氧(DO)浓度的计量关系算出水体 COD 值,该法检测时间在 3~15 min,测定范围有 20~1500, 20~100000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 两档,适用于一般生活污水与易生化废水的监测,由于臭氧本身对有机物的氧化具有选择性,该法在难降解有机废水的监测中受到了限制.

O_3/UV 是将臭氧与紫外光辐射相结合的一种高级氧化技术,Prengle等^[13]发现在紫外光照下臭氧可加快分解产生羟基自由基,显著加快了废水中有机物的降解速率, O_3/UV 体系产生羟基的反应路径如 Peyton方程所示^[14].



刘岩等^[15]采用 O_3/UV 高级氧化机理,利用化学发光剂鲁米诺测定氧化后臭氧残余量,结合流动注射快速测定海水COD,结果表明该法检测限为 0.03 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,灵敏度高.在 0~50%的盐度范围内,COD检测结果不受盐度影响,与标准 KMnO_4 法测定结果存在良好的相关性.王小如等^[16,17]研究了 UV/O_3 氧化结合化学发光法测定苯酚与海水水样的COD,发现海水中微量金属离子如 Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} ,以及 H_2O_2 和羟基均能激发鲁米诺发光,而 Br^- 离子能被 O_3 间接氧化为 BrO_3^- ,影响测定的准确性,因此需添加掩蔽剂进行掩盖,仪器工作寿命两年以上.

2 电化学法测 COD

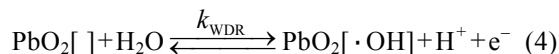
电化学法以其处理效率高、操作简便、易于自控、

对环境友好等优点,在高浓度、难降解的工业废水的监测和治理中备受重视.利用直接电解或电催化氧化,可使难生化降解有机物转化为可生化降解有机物,最终矿化成 CO_2 和 H_2O .通过考察氧化过程中电化学参数的变化量与COD相关性进行快速在线测定,近年来发展很快,出现了 PbO_2 电极氧化法,Cu电极氧化法和掺硼金刚石(BDD)电极氧化法.

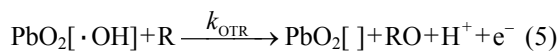
2.1 PbO_2 电极电解氧化法

德国Lar公司最早将该方法装备成监测仪,利用 PbO_2 电极高导电性、高过氧电位、对强酸强碱具有良好惰性等优点,通过电催化过程中阳极产生的羟基自由基彻底降解有机物^[18~22].其催化降解机理如下:

电解时,水首先发生阳极电解,生成的羟基吸附于 PbO_2 电极表面,该过程可用下式表示:

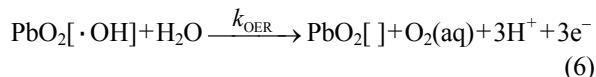


式中, $\text{PbO}_2[\]$ 为电极表面未被占据的、能够发生此类反应的位点, k_{WDR} 为水分解反应的速率常数.假定这一分解反应对于所有位点来说都是相同的;同时为了简化推导过程,忽略水阳极电解的逆反应.接下来发生有机物氧化反应,如下所示:



式中R为水体中有机物,RO为有机物氧化产物, k_{OTR} 为有机物氧化反应的速率常数.

在有机物反应的过程中,伴随着一个副反应,即析氧反应,如式(6)所示.由于析氧反应也消耗羟基,对有机物的氧化起到竞争抑制作用.



式中 k_{OER} 为析氧反应的速率常数.

Popovic和Johnson假定电极表面进行连续反应,提出阳极氧化电流与有机物浓度的定量关系式^[23,24].

$$i_{\text{tot}} = 2FAk_{\text{WDR}}\Gamma_0 \left\{ \frac{k_{\text{OTR}}C_{\text{R}}^{\text{S}}}{k_{\text{WDR}} + k_{\text{OTR}}C_{\text{R}}^{\text{S}}} \right\}, \quad (7)$$

式中 F 为法拉第常数, A 为电极面积, Γ_0 为电极表面吸附羟基活性位点的分布密度, C_{R}^{S} 为电极表面有机反应物的浓度,同时

$$C_{\text{R}}^{\text{S}} = C_{\text{R}}^{\text{b}} - \left(\frac{i_{\text{tot}}}{2FA(D/\sigma)} \right), \quad (8)$$

式中 C_{R}^{b} 为在溶液中有机的本体浓度, D 和 σ 分别

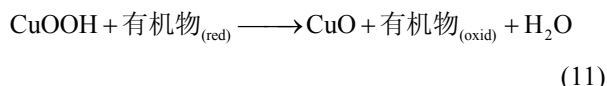
为扩散距离和传质系数。当有机物浓度和羟基产生浓度相比较小时, 有机物从溶液本体向电极表面的吸附扩散可忽略不计, 可得简化式

$$i_{\text{tot}} = 2FA(D/\sigma) C_R^b. \quad (9)$$

从式(9)可得知, 改变溶液中的有机物本体浓度就可引起响应电流发生相应的变化, Li等^[19]研究了氟掺杂纳米PbO₂ 电极测COD的方法, 实验证实响应电流和COD存在相关特性。经过修饰后的电极稳定性强、导电性好、电极表面有更多的催化活性位点, 显著提高了水阳极分解产生羟基的动力学常数, 从而提高了有机物阳极氧化反应速率, 每个样品测定的响应时间仅需几十秒。Westbroek等^[20]用Pt/PbO₂ 旋转圆盘电极测定COD, 工作范围在 20~25000 mg·L⁻¹, 不过由于朗格谬尔等温吸附特性影响, 低浓度和高浓度COD区的线性因子有所不同, 需要校正。谢振伟等^[25]采用铂基PbO₂ 镀层电极电化学测定COD, 发现电极使用一段时间后响应性能逐渐变差, 部分镀层从基体剥落, 该电极正常寿命在 20~30 h, 连续在高偏压下工作不仅降低了信噪比, 还会缩短电极寿命。高氯废水对测定结果的准确度有影响, 当Cl⁻/COD浓度比大于 10 时, 测定的标准偏差达+10.5%以上。PbO₂ 电极在制备、使用、以及废弃过程中可能存在着毒性很大的重金属铅污染问题, 欧盟 2006 年 7 月 1 日实施的RoHS指令《电气、电子设备中限制使用某些有害物质指令》和WEEE指令《废旧电子电气设备指令》中, 明确表示投放于欧盟国家使用的电子电气设备, 不能含有铅Pb、镉Cd、汞Hg、六价铬Cr⁶⁺、多溴二苯醚PBDE、多溴联苯PBB 6 种物质, 因此, 含铅的电子设备无法达到新的环境要求, 这是该方法欲推广应用所将面临的挑战。

2.2 Cu 电极电解氧化法

Silva等^[26]研究了Cu电极在 0.1 mol·L⁻¹ NaOH电解质中的循环伏安特性, 正向扫描时在 -0.38 和 -0.11 V 出现两个峰, 分别对应着Cu→Cu₂O和Cu₂O→CuO/Cu(OH)₂ 的氧化。CuO具有良好的催化活性, 可提供羟基氧化的反应位点, 其机理如下:



Silva等得到的线性工作范围在 53~2801.4 mg·L⁻¹, 最低检测限为 20.3 mg·L⁻¹。Lee等^[27]研究Cu电极在

恒偏压下的电流时间曲线发现, 有机基质浓度的下降对应着响应电流的衰减。设C_t与C₀ 分别为在t时刻和初始时刻有机物的浓度, i_t与i₀ 分别代表在t时刻与初始时刻电化学响应电流, 根据一级电催化衰减则有:

$$C_t = C_0 \exp(-qt), \quad (12)$$

$$i_t = i_0 \exp(-qt), \quad (13)$$

式中 q 代表电催化衰减常数, 这个常数由传质系数(m₀), 电极面积(A) 和溶液体积(V)所决定, 关系为

$$q = \frac{m_0 A}{V}. \quad (14)$$

从式(12)~(14)可以看出, 当 A/V 无限小时, 体系中有有机物降解可忽略不计, 响应电流能在长时间内保持稳态; 反之, 当 A/V 较大时, 体系中有有机物随时间迅速降解, 响应电流也逐渐衰减, 总存在某一时刻, 有机物完全矿化, 此过程反应消耗的电量 Q 可积分得到

$$Q(t) = \int_0^t i(t) dt. \quad (15)$$

结合法拉第定律与实验结果, Lee等^[28]得到了氧化电量与COD相关特性, 工作范围在 1~12 mg·L⁻¹, 适用于自然微污染水体的监测。通过提高A/V比, Lee又对电解池的结构进行较大的改进, 新电解池只需注入少量水样, 进样可在电极表面形成厚度约为 100 μm的薄层水膜。在薄层水膜中, 有机物分子的扩散距离和传质时间可大大减少, 加快了电解氧化有机物的速率, 测定时间能从原来的 30 min减少到 3~10 min, 其新电解池结构如示意图 1 所示。根据Lee等的研究表明, Cu电极电解氧化法对难降解有机物的矿化不完全, 电极的稳定性需要提高。当电极降解出现异常时, 需将其放入稀硝酸溶液中清洁活化, 同时长期使用的Cu电极会产生铜绿, 需要更换。尽管如此, Lee等对新电解池的开创性的设计为后续研究奠定了重要的基础。基于Cu电极的电催化氧化, Kim研究组^[29]开发出新型COD监测仪, 该仪器的线性工作范围在 10~10000 mg·L⁻¹, 能连续稳定工作 3 个月以上, 监测过程铜电极表面的钝化通过旋转研磨工艺进行活化。现有报道的采用Cu电极氧化法测定生活污水和湖泊水COD, 测得结果与标准K₂Cr₂O₇ 法的相关系数均小于 0.99, 因此进行预校正并提高测定的准确性是该方法推广实用的关键。

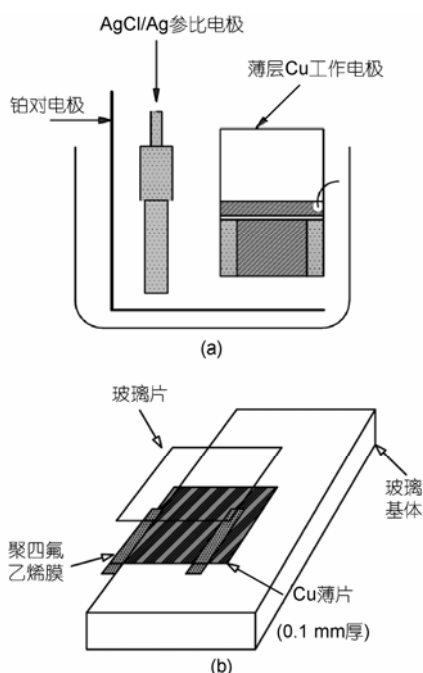


图1 薄层电化学反应器(a)与薄层Cu工作电极(b)示意图 [28]

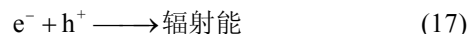
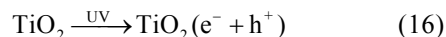
2.3 掺硼金刚石(BDD)电极氧化法

与上述Cu电极和传统Pt电极相比, BDD电极具有更宽的电势窗口, 低背景电流, 良好的电化学稳定性与耐蚀性。在BDD电极治理有机废水的研究中, 多采用衬底材料上沉积一层金刚石薄膜, 常用的有Si/BDD电极、Nb/BDD、以及Ti/BDD电极。在利用BDD电极感应水体COD的研究上, 目前主要集中在电流响应法的研究, 机理与PbO₂电极法类似。Quan研究组 [30]报道了pH值、阳极偏压对Ti/BDD电极电流响应的影响并以葡萄糖标样为反应底物测定COD, 线性工作范围在 20~9000 mg·L⁻¹, 最低检测限 7.5 mg·L⁻¹。赵国华等 [1]采用Si/BDD电化学氧化-流动注射联用法, 也得到了响应电流与COD值的线性关系, 循环伏安法研究中 [31,32]还发现电极的催化氧化具有选择性, 对苯酚、硝基苯和苯等芳香化合物氧化强烈。在高浓度有机物的吸附污染后, BDD电极可在高于析氧电位的偏电压下电解即可活化。Yu等 [33]采用BDD电极氧化法测定实际化工废水与制药废水, COD测定结果与标准K₂Cr₂O₇法相对误差均在 6%以内, 具有较好的准确性。

3 光催化法测 COD

近年来, 利用宽禁带n型半导体制备染料敏化太阳能电池 [34~36]和光催化降解有机物的高级氧化技术引起了人们的极大关注, 并将此技术应用于COD测定中, 目前研究较多的有纳米ZnO, SnO₂和TiO₂材料 [37~39]。和前者相比, TiO₂来源丰富、价格低廉、耐酸碱腐蚀、耐光蚀、化学稳定性好, 是一种具有良好应用前景的光催化剂。

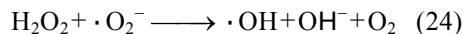
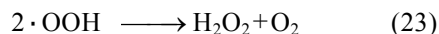
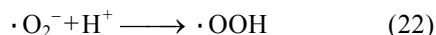
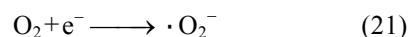
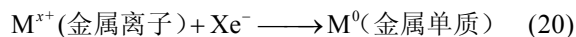
当受到能量大于带隙宽度的紫外光照时, TiO₂价带上的电子受激发跃迁到导带, 在半导体的导带和禁带上分别形成光生电子与空穴对(e⁻, h⁺)。被激活的电子和空穴可能在 TiO₂颗粒内部或表面重新相遇而发生湮灭, 将能量通过辐射散发。



但当存在合适的俘获剂、表面缺陷态或其他作用(如电场作用)时, 电子与空穴湮灭过程受到抑制, 它们将分离并迁移至表面的不同位置。光生空穴与水反应生成羟基, 空穴与羟基自由基都有很强的得电子能力, 具有强氧化性, 几乎能够催化降解矿化所有的有机污染物。



迁移到 TiO₂ 表面的高活性电子 e⁻具有还原能力。一方面, 它可直接还原有害金属离子 M^{x+}。另一方面, 它可与 TiO₂ 表面吸附的氧分子发生反应生成单线态氧与羟基。



从半导体纳米材料催化机理来看, 整个催化反应过程最关键的是光的激发和电荷迁移两步。激发过程由电子能带结构调控, 对 TiO₂ 纳米材料进行非金属掺杂或共掺杂、半导体复合、染料敏化有助于

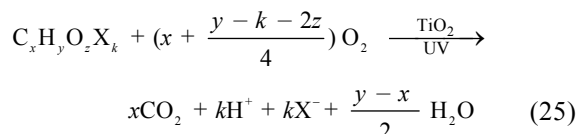
1) 刘梅川, 赵国华, 雷燕竹, 等. 掺硼金刚石薄膜电极-流动注射技术快速测定水体 COD 的方法研究. 第四届全国环境化学学术大会论文集(上册). 南京: 南京大学, 2007. 12~13

拓宽半导体光吸收波长范围,从而更有效利用太阳光;而电荷迁移性能则决定了催化活性和量子效率,通过对TiO₂材料进行贵金属沉积、金属离子掺杂、施加电场等方式可提高电荷迁移性能。

纳米TiO₂作为一种绿色的环境功能材料,对生物体无毒害性,利用TiO₂光催化降解污染物测定COD,也可从根本上解决传统COD测定过程中的二次污染问题。Karube研究组最早报道了采用TiO₂纳米颗粒光催化降解有机物,利用水中溶解氧(DO)的变化测定COD的研究,为TiO₂在COD传感材料中的应用奠定了基础。此后,研究者采用改性的TiO₂纳米颗粒, TiO₂纳米薄膜通过光催化以及光电催化测定COD的研究,对TiO₂纳米材料测定COD的方法进行了积极的探索。

3.1 溶解氧监测法

Karube研究组^[40]采用TiO₂纳米颗粒为光催化剂氧化有机物,利用DO在光催化氧化前后的消耗量来测定COD,计量关系如下:



式中X代表卤素原子。核心部件采用TiO₂纳米悬浮颗粒负载于聚四氟乙烯膜并安装在氧探头上,探测电极附近局部区域DO因作为电子受体而发生的浓度改变,该方法检测结果与标准KMnO₄法有一定的相关性,电极稳定性较好,工作范围在0~20 mg·L⁻¹,适用于微污染水体的监测。随后, Karube研究组^[41]又报道了双氧电极-流动注射法联用技术测定水体的COD值,该方法对原体系进行了优化,参比氧电极的使用提高了测定准确度,流动注射的引入加快了测定速度, COD测定结果与传统高锰酸钾法的相关性比原法得到了很大提高。

3.2 TiO₂与无机强氧化剂联用光催化法

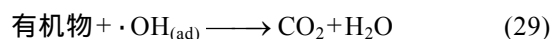
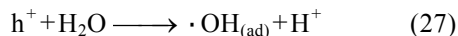
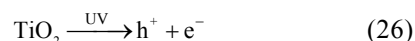
利用无机强氧化剂俘获半导体光生电子,金利通研究组^[42-44]报道了ZnO-KMnO₄, TiO₂-K₂Cr₂O₇, TiO₂-KMnO₄协同体系COD测定技术,工作范围分别为1.5~10, 10~100, 2~100 mg·L⁻¹。半导体光生空穴和羟基比Cr⁶⁺、MnO₄⁻具有更强的氧化性,能优先氧化有机物,而高价态氧化剂与光生电子反应,辅以分光光度检出无机氧化剂的浓度变化,吸光度的变化量与

COD值存在良好的线性相关性。朱丽华等^[45]报道了采用氟掺杂TiO₂-K₂Cr₂O₇协同氧化测定COD,掺杂提高了半导体的量子效率,线性工作范围拓展到0.1~280 mg·L⁻¹。此后,采用相似的原理,金利通研究组^[46]又报道了TiO₂-Ce(SO₄)₂共存体系协同测定COD,利用Ce⁴⁺与光生电子反应生成Ce³⁺, Ce³⁺浓度采用多壁碳纳米管脉冲电流法检出,该方法在1~12 mg·L⁻¹范围内有最佳线性关系,最低检测限为0.4 mg·L⁻¹,在光催化联用法应用中,无机离子浓度测定前应先过滤纳米悬浮颗粒。该法也比较适合微污染水体COD的检测。

4 光电催化氧化法测COD

光催化氧化的瓶颈问题之一就是光生电子与空穴极易复合,这大大降低了催化剂对有机物的降解效率。光电催化则通过施加外加电场,使光生电子和空穴分别向半导体内部与表面迁移,两者复合几率减少、寿命增加、载流子的利用效率增加,从而加快了催化剂对有机物的降解速度。

陈俊水等^[47]采用溶胶凝胶法制备的纳米TiO₂薄膜光电催化氧化有机物,利用光生电流对有机浓度变化的响应快速测定COD,原理简化如下:



该方法线性工作范围在0.5~235 mg·L⁻¹,对Cl⁻, NH₄⁺, NO₂⁻离子有较好的抗干扰能力,与标准K₂Cr₂O₇法有良好的相关性。方艳菊等^[48]报道了CdS/TiO₂复合半导体电极光电流响应法测定COD,比TiO₂薄膜电极具有更好的光电催化活性,提高了COD测定的灵敏度与线性范围。Zhao等^[49]也研究了TiO₂纳米薄膜光电催化测定COD的方法,利用彻底矿化有机物产生的库仑电量与COD的线性关系来进行测定。该方法工作范围在0~360 mg·L⁻¹,最低检测限0.2 mg·L⁻¹,测定过程仅采用少量无毒的NaNO₃电解质,大大降低了测定成本。

在相关研究的基础上^[50-53],本课题组研究了TiO₂纳米管阵列的制备、形成机理,以及在光催化降解污染物和光电催化快速测定化学需氧量中的应用^[54-58], TiO₂纳米管阵列的微观形貌如图2所示。由图可以

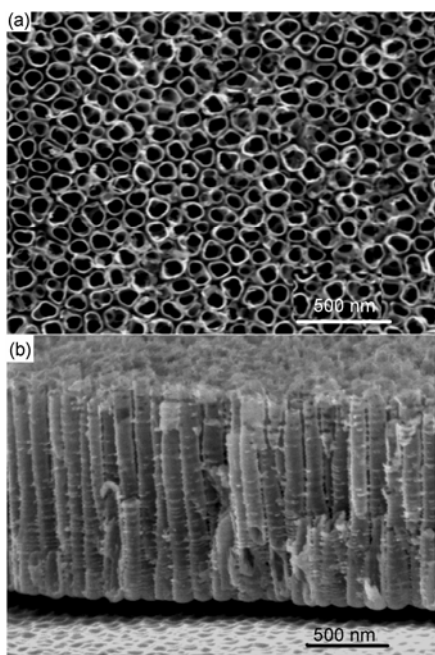


图2 采用 20 V 电压在混合电解质($0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ KF, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHSO₄ 与 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸钠)中阳极氧化的 TiO₂ 纳米管阵列扫描电子显微镜图 [55]

(a) 俯视图; (b) 侧视图

看出, 采用阳极氧化制备的 TiO₂ 纳米管分布均匀, 以整齐的阵列形式排列, 纳米管与金属钛导电基底直接自然相连, 形成肖特基连接. 在光电作用下, 光生电子能迅速迁移至导电基体, 从而大大降低了光生电子空穴复合的可能性, 能表现出极高的光电催化活性 [55]. 在对同浓度有机物进行光电催化降解时, 纳米管电极能比纳米颗粒薄膜更快实现对有机物的彻底矿化 [59,60]. 该法先以电化学工作站测定空白电解质和含电解质有机水样的电流时间曲线, 积分得到库仑电量.

$$Q_{\text{net}} = Q_{\text{total}} - Q_{\text{background}}, \quad (30)$$

式中 Q_{net} 即氧化有机物所消耗的电量. 当有机物完全矿化时, 根据法拉第定律, 有

$$Q_{\text{net}} = \int I_{\text{ph}} dt = nFVC, \quad (31)$$

式子 I_{ph} 代表降解有机物的光生电流, n 为反应过程转移的总电子数, F 为法拉第常数, V 为反应器体积, C 为有机物的浓度. 由于一个氧气分子对应着 4 个电子的转移, 测得的 Q_{net} 值可转换成相应的氧浓度, COD 值即可进一步推算出:



$$\text{COD} (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{nC}{4} \times 32000 = \frac{Q_{\text{net}}}{4FV} \times 32000 = KQ_{\text{net}}. \quad (33)$$

从式(33)可看出, COD和电量存在相关特性. 基于 TiO₂ 纳米管阵列光电催化 COD 测定的薄层电池反应器如示意图 3 所示. 由于工作电极采用 TiO₂ 纳米管阵列, 能表现出较粉体纳米 TiO₂ 和纳米颗粒薄膜电极更高的光电催化氧化能力. 而薄层反应器的采用, 不仅提高了传质速度, 而且降低了有机物矿化的负荷, 测定时间短. 测量信号以有机耗竭反应静电量的变化为依据, 则可以减少测量过程中的干扰和稳定性差等问题, 因此, 该方法具有快速、准确、绿色化的特点. 水样测定可在 1~10 min 完成, 无需消解和滴定. 实验过程采用少量廉价无毒的 NaH₂PO₄ 电解质 [61], 测定完的排出液不产生二次污染. 该方法线性工作范围 0~850 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [58], 对食品饮料废水、生活污水、采油废水等的 COD 测定结果与标准 K₂Cr₂O₇ 法有良好的相关性, 而高氯废水对测定结果的准确度有影响, 当 Cl⁻ 浓度高于 1000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 应先掩蔽再进行测定. TiO₂ 纳米管阵列电极工作寿命一年以上, 但若经常测定含有悬浮颗粒的废水可缩短寿命, 当发现光电响应电流明显减少时, 应更换电极.

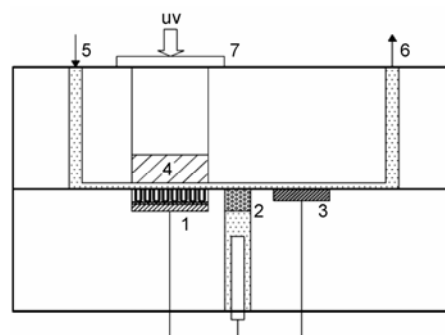


图3 新型薄层电池反应器示意图 [55]

1, TiO₂ 纳米管阵列电极; 2, 饱和 AgCl/Ag 参比电极; 3, Pt 对电极; 4, 石英玻璃窗; 5, 进样口; 6, 出样口; 7, 挡光装置

5 在线监测仪

由于水体污染监测对象具有流动性与随气候、事故、污染源等多因素动态变化的特征, 跟踪监测的实时性和在线性具有重要意义. 以自控技术为核心的 COD 在线监测仪既能节省大量人力, 又可及时快速反馈测定数据.

目前国内外市场中 COD 在线检测产品按其主要采用的测定方法, 可分为 4 类 [62~64]. (1) K₂Cr₂O₇ 氧化

法(如HACH-CODmax5B3F型、EST2001型、HB2COD-1型、XP0105型、SHZ-4型等);(2) KMnO_4 氧化法(如SHZ-3型、3404型、COD305型、CE-COD100型等);(3) 臭氧氧化法(如PHOENX-1010型、BD9372COD-O3型等);(4) 电化学氧化法(如Elox100A, COD-580型、HH-8型等)。前两类仪器是基于传统COD测定原理设计的自动化仪器,实际应用后发现运行与维护成本高昂,维护工作量大且复杂,多种化学试剂的混合使用对系统管道有腐蚀作用、废液排放二次污染严重。后两类仪器是基于羟基直接或间接氧化原理设计的自动化仪器,不产生二次污染,测试速度快,但稳定性和抗干扰性较差。

不论基于哪种思路和工作原理,COD在线监测仪的构造都如图4表示。按功能划分,可分为进样系统、测定系统与数据处理系统。在进样系统中,通过电磁阀、流量计与流动注射器实现任意间隔时间水样的采集、定量及试剂混合,再由恒流泵输送至反应器单元。基于不同的方法原理,检测单元可获取数据信

息,由数据处理软件自动将COD测定结果显示输出,实现监测点对水质的实时监控。在一个大型的监测网中,各个监测点通过GSM平台将信息传送至监测中心入库,比较历史数据与实时数据,可为管理决策提供科学的信息支持。

基于 TiO_2 纳米管阵列光电催化建立的COD测定方法,由于采用了具有高效光电催化性能的 TiO_2 纳米管阵列工作电极和具有传质快、负荷低的薄层反应器,在检测信号方面采用耗竭反应静电量进行计量,干扰少、稳定性高,适用于研发在线实时监测的COD监测仪。 TiO_2 纳米管阵列电极制备方法的可靠性研究,薄层反应器的优化设计,自动化监测的软件设计系统研究,则是今后产业化研究的重点。该测定方法的不足在于仅能监测澄清的水质,因此监测设备需要增加前处理装置。

6 结语

水环境污染在我国已相当严峻,及时掌握水质状况,准确地对各类工业排放废水达标与否进行水质评价,在遇到突发事件时,能迅速为有关部门的决策提供可靠的科学依据,是水环境监测迫切需要完成的任务。虽然重铬酸钾回流滴定法仍是当前最广泛用于COD测定的标准方法,但其自身的缺点已经引起众多学者的关注,随着各种方法的日趋完善,必然出现某种成熟的方法取而代之,研究适应性强,运行可靠,快速低耗,无二次污染的COD在线监测方法与监测仪器将成为未来该领域的主导方向。

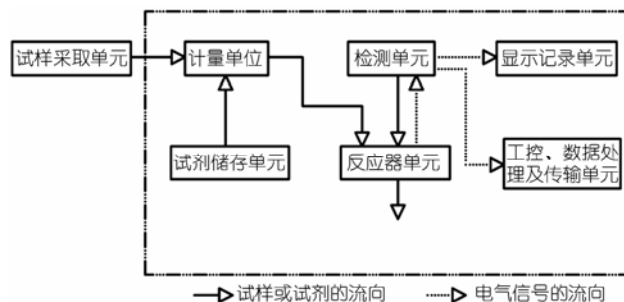


图4 COD在线监测仪系统构造示意图^[62]

参考文献

- Allan M W, Walker W W. Determination of low chemical oxygen demands of surface waters by dichromate oxidation. *Anal Chem*, 1956, 28: 164—167^[doi]
- Burns E R, Marshall C. Correction for chloride interference in the chemical oxygen demand test. *J Water Pollut Control Fed*, 1965, 37: 1716—1721
- Best D G, de Casseres K E. Determination of COD using a sealed-tube method. *Water Pollution Control*, 1978, 77: 138—140
- Dedkov Y M, Elizarova O V, Kel'ina S Y. Dichromate method for the determination of chemical oxygen demand. *J Anal Chem*, 2000, 55: 777—781^[doi]
- Jardim W F, Rohwedder J J R. Chemical oxygen demand (COD) using microwave digestion. *Water Res*, 1989, 8: 1069—1071^[doi]
- Canals A, del Remedio Hernández M. Ultrasound-assisted method for determination of chemical oxygen demand. *Anal Bioanal Chem*, 2002, 374: 1132—1140^[doi]
- Li J, Tao T, Li X B, et al. A spectrophotometric method for determination of chemical oxygen demand using home-made reagents. *Desalination*, 2009, 238: 139—145^[doi]
- Dan D Z, Dou F L, Xiu D J, et al. Chemical oxygen demand determination in environmental waters by mixed acid digestion and single sweep polarography. *Anal Chim Acta*, 2000, 420: 39—44^[doi]

- 9 Hejzlar J, Kopacek J. Determination of low chemical oxygen demand values in water by the dichromate semi-micro method. *Analyst*, 1990, 115: 1463—1467[[doi](#)]
- 10 Cuesta A, Todoli J L, Canals A. Flow injection method for the rapid determination of chemical oxygen demand based on microwave digestion and chromium speciation in flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochim Acta, Part B: Atom Spectrosc*, 1996, 51: 1791—1800[[doi](#)]
- 11 Hu Y G, Yang Z Y. A simple chemiluminescence method for determination of chemical oxygen demand values in water. *Talanta*, 2004, 63: 521—526[[doi](#)]
- 12 Venkata M S, Krishna M S, Jayarama R S. Determination of organic matter in water using organo-metal complexes. *Water Res*, 2000, 34: 3761—3764[[doi](#)]
- 13 Prengle Jr H W. Experimental rate constants and reactor considerations for the destruction of micropollutants and trihalomethane precursors by ozone with ultraviolet radiation. *Environ Sci & Technol*, 1983, 17: 743—747[[doi](#)]
- 14 Peyton G R, Glaze W H. Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. *Environ Sci Technol*, 1988, 22: 761—767[[doi](#)]
- 15 刘岩, 侯广利, 孙继昌, 等. 臭氧法海水化学需氧量现场快速分析技术. *环境科学与技术*, 2007, 4: 45—47
- 16 Jin B H, He Y, Shen J C, et al. Measurement of chemical oxygen demand (COD) in natural water samples by flow injection ozonation chemiluminescence (FL-CL) technique. *J Environ Monit*, 2004, 6: 673—678[[doi](#)]
- 17 靳保辉, 庄峙厦, 王小如, 等. 液相臭氧氧化法测定海水化学耗氧量. *分析测试学报*, 2005, 24: 67—70
- 18 Ai S Y, Gao M N, Yang Y, et al. Electrocatalytic sensor for the determination of chemical oxygen demand using a lead dioxide modified electrode. *Electroanalysis*, 2004, 16: 404—409[[doi](#)]
- 19 Li J Q, Li L T, Zheng L, et al. Amperometric determination of chemical oxygen demand with flow injection analysis using F-PbO₂ modified electrode. *Anal Chim Acta*, 2005, 548: 199—204[[doi](#)]
- 20 Westbroek P, Temmerman E. In line measurement of chemical oxygen demand by means of multipulse amperometry at a rotating Pt ring - Pt/PbO₂ disc electrode. *Anal Chim Acta*, 2001, 437: 95—105[[doi](#)]
- 21 Li J Q, Li L P, Zheng L, et al. Determination of chemical oxygen demand by flow injection analysis using amperometric detector with nano PbO₂ modified electrode. *Chem J Chinese U*, 2005, 26: 1808—1811
- 22 Li J Q, Zheng L, Li L P, et al. Photoelectro-synergistic catalysis at Ti/TiO₂/PbO₂ electrode and its application on determination of chemical oxygen demand. *Electroanalysis*, 2006, 18: 2251—2256[[doi](#)]
- 23 Popović N D, Johnson D C. Amperometric detection of biologically significant sulfur-containing compounds at Bi(V)-doped PbO₂ film electrodes. *Electroanalysis*, 1999, 11: 934—939[[doi](#)]
- 24 Popović N D, Cox J A, Johnson D C. A mathematical model for anodic oxygen-transfer reactions at Bi(V)-doped PbO₂-film electrodes. *J Electroanal Chem*, 1998, 456: 203—209[[doi](#)]
- 25 谢振伟, 于红, 但德忠, 等. 电化学法直接快速测定 COD 初步研究. *环境工程*, 2004, 22: 60—63
- 26 Silva C R, Conceição C D C, Bonifácio V G, et al. Determination of the chemical oxygen demand (COD) using a copper electrode: A clean alternative method. *J Solid State Electrochem*, 2009, 13: 665—669[[doi](#)]
- 27 Lee K H, Ishikawa T, Mcniven S J, et al. Evaluation of chemical oxygen demand (COD) based on coulometric determination of electrochemical oxygen demand (EOD) using a surface oxidized copper electrode. *Anal Chim Acta*, 1999, 398: 161—171[[doi](#)]
- 28 Lee K H, Ishikawa T, Mcniven S, et al. Chemical oxygen demand sensor employing a thin layer electrochemical cell. *Anal Chim Acta*, 1999, 386: 211—220[[doi](#)]
- 29 Jeong B G, Yoon S M, Choi C H, et al. Performance of an electrochemical COD (chemical oxygen demand) sensor with an electrode surface grinding unit. *J Environ Monit*, 2007, 9: 1352—1357[[doi](#)]
- 30 Yu H B, Wang H, Quan X, et al. Amperometric determination of chemical oxygen demand using boron-doped diamond (BDD) sensor. *Electrochem Commun*, 2007, 9: 2280—2285[[doi](#)]
- 31 沈世豪, 赵国华, 吴梅芬, 等. 超声强化金刚石膜电极电化学降解效率的机制. *环境科学*, 2008, 29: 1930—1936
- 32 赵国华, 李明利, 吴薇薇, 等. 金刚石膜电极对有机污染物的电催化特性. *环境科学*, 2004, 25: 163—167
- 33 Yu H B, Ma C J, Quan X, et al. Flow injection analysis of chemical oxygen demand (COD) by using a boron-doped diamond (BDD) electrode. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 1935—1939[[doi](#)]
- 34 胡林华, 戴松元, 王孔嘉. 纳米 TiO₂ 多孔膜的微结构对染料敏化纳米薄膜太阳能电池性能的影响. *物理学报*, 2005, 54: 1914—1918
- 35 Dai S Y, Weng J, Sui Y, et al. The design and outdoor application of dye-sensitized solar cells. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 358—362[[doi](#)]

- 36 张哲, 周保学, 葛伟杰, 等. 染料敏化纳米 TiO₂ 薄膜太阳能电池中的电荷复合. 科学通报, 2005, 50: 1929—1934
- 37 Yang S M, Huang Y Y, Huang C H, et al. Enhanced energy conversion efficiency of the Sr²⁺-modified nanoporous TiO₂ electrode sensitized with a ruthenium complex. Chem Mater, 2002, 14: 1500—1504[doi]
- 38 Cossu R, Polcaro A M, Lavagnolo M C, et al. Electrochemical treatment of landfill leachate: Oxidation at Ti/PbO₂ and Ti/SnO₂ anodes. Environ Sci Technol, 1998, 32: 3570—3573[doi]
- 39 Borgarello E, Kiwi J, Pelizzetti E, et al. Photochemical cleavage of water by photocatalysis. Nature, 1981, 289: 158—160[doi]
- 40 Kim Y C, Lee K H, Sasaki S, et al. Photocatalytic sensor for chemical oxygen demand determination based on oxygen electrode. Anal Chem, 2000, 72: 3379—3382[doi]
- 41 Kim Y C, Sasaki S, Yano K, et al. A flow method with photocatalytic oxidation of dissolved organic matter using a solid-phase (TiO₂) reactor followed by amperometric detection of consumed oxygen. Anal Chem, 2002, 74: 3858—3864[doi]
- 42 Ai S Y, Li J Q, Yang Y, et al. Study on photocatalytic oxidation for determination of chemical oxygen demand using a nano-TiO₂-K₂Cr₂O₇ system. Anal Chim Acta, 2004, 509: 237—241[doi]
- 43 Ai S Y, Li J Q, Yang Y, et al. Determination of chemical oxygen demand with a new photocatalytic oxidation system. Chem J Chinese U, 2004, 25: 823—826
- 44 李嘉庆, 艾仕云, 杨娅, 等. 纳米 TiO₂-KMnO₄ 协同体系光催化测定地表水化学需氧量的研究. 化学传感器, 2003, 23: 49—54
- 45 Zhu L H, Chen Y E, Wu Y H, et al. A surface-fluorinated-TiO₂-KMnO₄ photocatalytic system for determination of chemical oxygen demand. Anal Chim Acta, 2006, 571: 242—247[doi]
- 46 Chai Y H, Ding H C, Zhang Z H, et al. Study on photocatalytic oxidation for determination of the low chemical oxygen demand using a nano-TiO₂-Ce(SO₄)₂ coexisted system. Talanta, 2006, 68: 610—615[doi]
- 47 Chen J S, Zhang J D, Xian Y Z, et al. Preparation and application of TiO₂ photocatalytic sensor for chemical oxygen demand determination in water research. Water Res, 2005, 39: 1340—1346[doi]
- 48 方艳菊, 丁春红, 张中海, 等. QD-COD/TiO₂ 光电化学传感器的制备及其在化学需氧量测定中的应用研究. 化学传感器, 2005, 25: 16—21
- 49 Zhang S Q, Zhao H J, Jiang D L, et al. Photoelectrochemical determination of chemical oxygen demand based on an exhaustive degradation model in a thin-layer cell. Anal Chim Acta, 2004, 514: 89—97[doi]
- 50 Zwilling V, Darque-Ceretti E, Boutry-Forveille A, et al. Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy. Surf Interface Anal, 1999, 27: 629—637[doi]
- 51 Gong D W, Grimes C A, Varghese O K, et al. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. J Mater Res, 2001, 16: 3331—3334[doi]
- 52 Zwilling V, Aucouturier M, Darque-Ceretti E. Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media: An electrochemical approach. Electrochim Acta, 1999, 45: 921—929[doi]
- 53 Zhu K, Neale N R, Miedaner A, et al. Enhanced charge-collection efficiencies and light scattering in dye-sensitized solar cells using oriented TiO₂ nanotubes arrays. Nano Lett, 2007, 7: 69—74[doi]
- 54 郑青, 周保学, 白晶, 等. TiO₂ 纳米管阵列及其应用. 化学进展, 2007, 19: 117—122
- 55 Zheng Q, Zhou B X, Bai J, et al. Self-organized TiO₂ nanotube array sensor for the determination of chemical oxygen demand. Adv Mater, 2008, 20: 1044—1049[doi]
- 56 Bai J, Zhou B X, Li L H, et al. The formation mechanism of titania nanotube arrays in hydrofluoric acid electrolyte. J Mater Sci, 2008, 43: 1880—1884[doi]
- 57 刘艳彪, 周保学, 熊必涛, 等. TiO₂ 纳米管阵列太阳能电池薄膜材料及电池性能研究. 科学通报, 2007, 52: 1102—1106
- 58 Zhang J L, Zhou B X, Zheng Q, et al. Photoelectrocatalytic COD determination method using highly ordered TiO₂ nanotube array. Water Res, 2009, 43: 1886—1992
- 59 Quan X, Yang S, Ruan X, et al. Preparation of titania nanotubes and their environmental application as electrode. Environ Sci Technol, 2005, 39: 3770—3775[doi]
- 60 Zhuang H F, Lin C J, Lai Y K, et al. Some critical structure factors of titanium oxide nanotube array in its photocatalytic activity. Environ Sci Technol, 2007, 41: 4735—4740[doi]
- 61 金竹静, 李龙海, 郑青, 等. 纳米 TiO₂ 光催化氧化法测定 COD 的影响因素. 化工环保, 2006, 26: 443—446
- 62 陈家军, 杨卫国, 尹涓. 水质在线监测系统及其应用. 现代仪器, 2007, 13: 62—67
- 63 王俊荣. 工业废水 COD 在线监测方法的选择与展望. 工业水处理, 2005, 25: 56—58
- 64 黄方, 孙传明, 邹永铸. 基于 GPRS 网络的 COD 在线监测系统. 实验科学与技术, 2007, 5: 6—8

Progress in new methods for rapid determination of chemical oxygen demand (COD)

ZHENG Qing¹, HAN HaiBo², ZHOU BaoXue¹, LI JinHua¹, BAI Jing¹ & CAI WeiMin¹

¹ School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

² Instrumental Analysis Center, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

COD is one of the most widely used metrics in the field of water quality analysis in many countries, and is frequently used as an integrated index for representing the degree of organic pollution in water bodies. However, the standard determination methods of COD are plagued by several drawbacks including tedious time-consuming process, high cost and severe secondary pollution. In attempts to measure COD rapidly, accurately, *in-situ*, with low cost and without secondary pollution, new methods based upon the reaction between hydroxyl radicals and organic compounds have been developed recently and are reviewed in this paper, with emphasis on the photoelectrocatalytic determination of COD using titania nanotube arrays.

chemical oxygen demand, photoelectrocatalysis, electrochemistry, titania

doi: 10.1360/972009-207

· 动 态 ·

钾修饰 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2/\text{LiH}$ 储氢体系可提高储氢性能

氢能作为一种清洁的二次能源受到广泛关注。开发高性能新型储氢材料成为当前的研究热点。 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2/\text{LiH}$ 储氢体系因具有较高的可逆储氢容量与合适的热力学性质而具有较大的应用潜力。中国科学院大连化学物理研究所陈萍研究小组与合作者发现, 加入少量 (~3 mol.%) 氯化钾, 该体系在

80 条件下就开始解吸附, 性能得到显著改善。而且, 约 5% 的氢气就可发生可逆解吸附, 并在约 107 发生重吸收。进一步研究表明, 该反应体系中钾的存在削弱了 N-H 和 Li-N 键, 导致反应动力学增强。相关研究论文发表在近期出版的 *Angewandte Chemie International Edition* 上。

杯芳烃修饰的 Co_{32} 核簇

中国科学院长春应用化学研究所稀土资源利用国家重点实验室廖伍平、张洪杰研究小组与北京大学稀土材料化学及应用国家重点实验室高松小组合作, 以硫杂杯四芳烃为配体, 在氯仿和甲醇混合溶剂中经溶剂热处理成功制得 Co_{32} 核簇。该核簇中外围 24 个钴原子形成一个方钠石笼, 而内部 8 个钴原子形成一个立方体居于笼内, 6 个硫杂杯四芳烃通过酚羟基氧和桥连硫与 Co_{32} 核簇配位。整个核簇的直径达到 2.3 nm, 其中钴内核的直径在 1 nm 左右。通过控制反应条件, 得到了两种不同核簇堆积方式;

进一步控制反应条件, 可得到含有不同比例的两种晶体的产物。此外, 通过在甲苯溶液中重结晶, 核簇的体心立方堆积方式成功转变为立方密堆积方式。尽管拥有高核簇, 该核簇化合物并没有表现出分子磁体的性质。该工作进一步验证了以杯芳烃为多齿配体构建高核簇化合物的可能性, 而且提供了一个重排核簇堆积方式的例子。同样重要的是, 该工作还提供了一种由核簇化合物制备单分散量子点的新思路。相关研究论文发表在近期出版的 *Journal of the American Chemical Society* 上。

信息来源: 科技部基础研究司, 科技部基础研究管理中心