



基于光(电)催化氧化技术的化学需氧量测定研究进展

蒋成影^{1,2,3}, 孙西艳^{1,2,3*}, 付龙文², 赵荣芳², 陈令新^{2*}

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. 中国科学院大学, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: lxchen@yic.ac.cn; xysun@yic.ac.cn

收稿日期: 2023-06-29; 接受日期: 2023-07-27; 网络版发表日期: 2023-09-06

国家自然科学基金(编号: 42106055)、“美丽中国”生态文明科技工程专项(编号: XDA23050102)、国家重点研发计划(编号: 2021YFD190090201)和黄三角国家农高区科技专项(编号: 2022SZX01)资助项目

摘要 化学需氧量(COD)是以化学方法测量水样中需要被氧化的还原性物质的量, 是一项反映水体环境有机物污染的综合评价指标. 传统的高温高压消解COD的方法存在分析时间长、操作过程繁琐、操作安全性差等缺点. 近年来, 人们逐渐将目光聚集到消解方法的改进上, 其中, 光(电)催化氧化法被认定为最有发展前景的有机物氧化技术, 在水环境分析领域显示出了极大的优越性. 本文综述了光催化氧化技术和光电催化氧化技术在COD测定中的应用, 主要介绍了光(电)催化氧化技术测定COD的机理及研究进展, 并展望了光(电)催化氧化技术在COD测定领域未来的研究重点和发展趋势.

关键词 化学需氧量, 光催化氧化, 光电催化氧化, 半导体

1 引言

化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)是指强氧化剂在一定条件下氧化水样中的还原性物质, 并根据氧化剂的消耗量相应地折算为氧气的消耗量, 单位用mg/L表示. 它表示水中还原性物质多少的一个指标. 水体中还原物质主要为有机物, 仅包含少量的亚硫酸盐、亚铁盐、亚硝酸盐和硫化物等. 因此, 水体COD越高主要说明水体受有机物的污染越严重. 有机污染物会在微生物的生化作用下发生氧化和分解, 大量消耗水中溶解氧, 进而破坏水体质量, 威胁水生

物的生存, 破坏生态系统的平衡, 影响人类的生存和发展^[1]. 因此, COD作为水质检测中常见的检测项目, 在水体污染控制方面具有重要作用.

目前, COD测定普遍采用标准回流法(高锰酸钾指数法、重铬酸钾氧化法)进行^[2], 这些方法都是通过使用强氧化剂(如重铬酸盐或高锰酸盐)来氧化水样中存在的有机化合物, 并通过氧化剂的消耗量来确定COD. 但这些方法往往需要采用高温高压的方法来对有机物进行消解, 存在分析时间长、操作过程繁琐、测定准确度差、存在很大的人为误差等缺点, 难以适用于大批量样品的快速测定以及样品的在线检测及自动化

引用格式: Jiang C, Sun X, Fu L, Zhao R, Chen L. Recent advances in determination of chemical oxygen demand based on photocatalytic oxidation and photoelectrocatalytic oxidation. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 1660–1671, doi: 10.1360/SSC-2023-0120

仪器装备的研制^[3].

近年来, 研究者把建立新方法的突破点放到了样品的消解上, 即氧化物的选择和氧化技术的革新, 他们将一系列高级氧化法用到了有机物的降解和消解上^[4,5]. 以氧化活性极强的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)为氧化剂, 可实现有机污染物的高效氧化, 如臭氧氧化法^[6]、电化学氧化法^[7]、光(电)催化氧化法^[8,9]等, 其中, 光(电)催化氧化法被认定为最有发展前景的有机物氧化技术, 具有氧化速率快、氧化能力强、低温或常温下氧化、环保、易于实现在线化和自动化等优点, 在水环境分析领域显示出了极大的优越性^[10]. 目前, 随着半导体材料及其改性方法的不断推陈出新以及光电检测技术的进步, 光(电)催化氧化法测定COD的研究更加深入, 测定检出限逐渐降低、线性范围不断扩展、分析测定时间不断缩短, 逐渐在COD的检测和仪器装备研制中占据了一定地位^[11,12]. 目前, 尚缺乏针对COD测定领域的光催化氧化技术(photocatalytic methods)和光电催化氧化技术(photoelectrocatalytic methods)的相关综述介绍, 因此, 本文总结了近年来光催化氧化技术和光电催化氧化技术在COD测定中的改进、优化及应用, 以及一些新技术、新方法在COD检测研究中的主要进展与瓶颈, 以期光(电)催化氧化技术在COD测定领域未来的研究重点和发展趋势指明方向.

2 光催化氧化技术测定COD的机理

20世纪70年代, Fujishima和Honda^[13]在*Nature*上发表的二氧化钛(TiO_2)电极上的水在光照射下会被分解产生氢气, 开创了半导体光催化研究的先河. 光催化氧化法是通过将光照和光催化剂两者相结合, 做到对有机物进行催化氧化的方法(图1). 半导体材料具有独特的能带结构, 包含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光照射半导体时, VB上的电子(e^-)被激发跃迁至CB, 同时在VB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, 使原本不吸收光的物质被活化氧化, 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

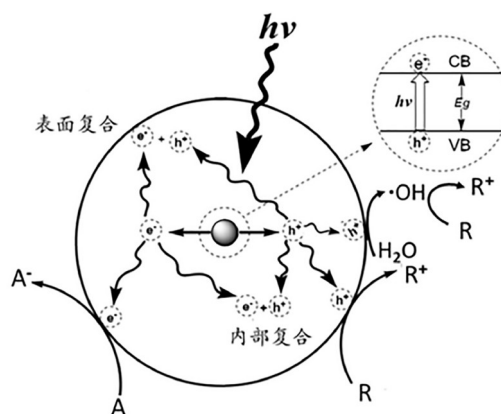


图1 半导体光催化氧化水中有机物的原理图^[12]

Figure 1 The principle of semiconductor photocatalytic oxidation of organic compounds in water^[12].

氧化还原反应, 导致为半导体提供电子的有机物被氧化^[14].

但是, 由于光生 h^+ 与 e^- 在半导体表面或内部极易复合, 使得量子效率降低, 光催化活性受限. 因此也常需利用离子掺杂、表面沉积贵金属、表面光敏化、半导体复合等半导体改性方法来降低光生 e^- 和 h^+ 的复合, 提高光催化效率.

3 光(电)催化氧化技术在COD测定中的应用

原则上, 光催化氧化技术和光电催化氧化技术的主要区别在于去除光生电子的模式和使用的分析信号指示剂的不同, 但两者都能够不加区别、快速和完全地消化大多数有机污染物, 因此, 可以快速、准确、可靠地获得高质量的分析信号, 克服传统高温高压消解方法的限制, 在COD测定中有很大的发展潜力^[15].

3.1 光催化氧化

目前, 根据光生电子的去除模式和分析信号的产生方式的不同, 光催化氧化法测定COD的方法可以分为电极法和光度法两种检测模式. 电极法是指反应体系中光生电子的受体是溶液中自身存在的溶解氧, 通过氧电极测定光催化氧化过程中溶解氧浓度的变化来间接测定COD值^[16,17]; 光度法是通过外加氧化剂如 Cr_2O_7^- 、 MnO_4^- 、 Ce^{3+} 作为光生电子的受体, 结合分光光度法或荧光法测定氧化剂在反应前后的浓度变化值来测定COD值^[4].

3.1.1 氧电极法

Kim等^[18-20]将紫外光催化氧化技术与氧传感器流动注射停留分析技术结合, 建立了一种光催化传感器测定COD的新方法. 该方法将吸附了纳米TiO₂光催化剂的聚四氟乙烯薄膜附着在氧电极的传感膜上, 并检测氧含量的变化. 该实验装置是由磁力搅拌器、Clark氧电极、恒电位仪、计算机、恒温水浴、紫外灯、反应器七部分组成(图2). 其测定原理与过程如下: 将氧电极传感器插入废水中, 通过紫外光照射氧电极的传感薄膜, 纳米TiO₂光催化剂会催化氧化水中的有机污染物, 同时, 作为光生电子受体的溶解氧的浓度也随之降低, 从而引起氧电极上的电解电流发生变化, 从而间接求得COD值. 该方法使用仪器简单, 测定时间短, 传感器的响应时间约为3~4 min, 检测限为0.118 mg/L, 样品不需要预处理, 已用于湖水中COD的检测, 效果令人满意. 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, 在实际应用中受到限制.

3.1.2 光度法

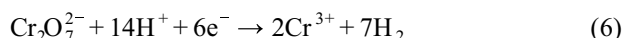
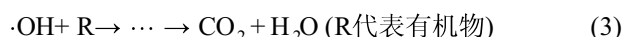
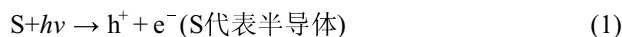
光催化氧化-光度法测定COD主要是利用半导体为催化剂, 通过光激发引起氧化-还原反应来氧化分解水体中的有机物. 由于反应体系中的氧化剂捕获光生e⁻的还原反应与有机污染物捕获光生h⁺发生的氧化反

应, 两者是按化学计量关系协同进行的, 因此可以通过反应体系中氧化剂浓度的变化值来测定水样中COD的值^[21]. 目前光催化氧化-光度法测定COD多采用分光光度法和荧光法两种测定方式.

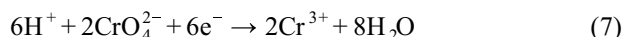
(1) 分光光度法

1) 重铬酸钾体系

重铬酸钾体系指以重铬酸钾(K₂Cr₂O₇)为外加氧化剂. K₂Cr₂O₇作为电子受体, 减少了光生e⁻和h⁺的复合, 进而提高了光生h⁺及·OH对有机物的氧化能力, 提高了光催化效率, 其反应机理见图1, 反应方程式如(1)~(7):



或



式中, K₂Cr₂O₇与半导体催化剂形成协同体系(如TiO₂-K₂Cr₂O₇、ZnO-K₂Cr₂O₇), 由此可建立一种基于Cr⁶⁺被还原成Cr³⁺, 然后利用分光光度法测定Cr³⁺的含量以快速测定COD的简便方法^[22]. 金利通团队^[23]采用浴式反应器在TiO₂粉末水悬浮液中进行光催化反应, 将样品溶液和K₂Cr₂O₇溶液与预定量的TiO₂一起加入反应器中, 反应器采用水套保持恒温, 并采用磁力搅拌器保持悬浮状态. 反应器中央采用11 W的紫外灯作为紫外源, 当紫外灯打开时, 有机化合物开始发生光催化氧化, 同时Cr⁶⁺光催化还原产生的Cr³⁺浓度增加. 辐照反应10 min后, 用离心机离心, 并用0.22 μm膜过滤器过滤TiO₂颗粒, 之后用分光光度计在610 nm处测定Cr³⁺的吸光度, 计算COD值. 该方法具有分析时间短、简单、加标回收率良好(92%~101%), 并且不需要昂贵和有毒的试剂等优点, 与传统方法测定值的相关系数R=0.9956.

尽管粉体催化剂具有比表面积大、量子效应显著等优点, 但是粉末态的催化剂容易在溶液发生聚集, 导致活性组分大量损失, 同时过滤回收催化剂难度

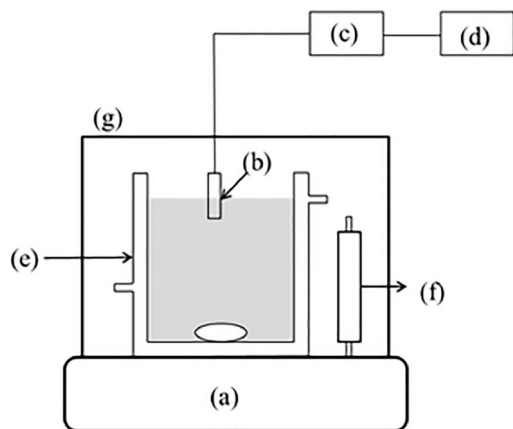


图2 测量仪器原理图^[18]. (a) 磁力搅拌器; (b) Clark氧电极; (c) 恒电位仪; (d) 计算机; (e) 恒温水浴; (f) 紫外灯; (g) 反应器

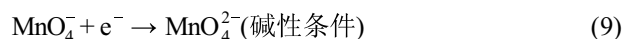
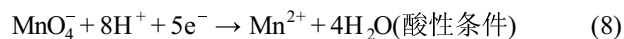
Figure 2 Schematic diagram of the measuring instrument [18]. (a) Magnetic stirrer; (b) microfabricated Clark-type oxygen electrode; (c) potentiostat; (d) computer; (e) thermostatic water bath; (f) UV lamp; (g) reflector.

大、耗时时间长,不利于在线仪器的研制. 2004年, Martyanov和Klabunde^[24]比较了粉末态悬浮体系和石英负载纳米薄膜体系对水体中有机物的光催化氧化效率,结果表明薄膜的量子产率高于粉末的量子产率,即薄膜结构的光催化活性更高. 2006年,金利通团队^[25]也采用镀有TiO₂薄膜的石英管的浴式反应器系统进行光催化反应,结果表明TiO₂薄膜法线性范围20~500 mg/L,检测限为20 mg/L. 陆华等^[26]采用镀有纳米ZnO薄膜的石英管的光催化反应器检测COD,线性范围为50~1000 mg/L,最低检测限为20 mg/L,加标回收率为92%~103%. 该方法与金利通团队所采用的方法相同,只是所采用的半导体光催化剂不同,但均克服了粉末状催化剂的缺点. 此外,不同负载的催化性能也有所差别^[27], Wang等^[28]通过将TiO₂纳米颗粒固定在4A分子筛上,形成TiO₂-4A纳米复合光催化剂,提出了一种使用4A-TiO₂-K₂Cr₂O₇共存体系测量COD的新方法. 研究发现,分子筛具有独特的均匀孔隙、超强吸附能力和特殊的离子交换能力,还能克服直接使用TiO₂产生的光衰减和回收困难等缺点^[29],该传感器的检测限为0.24 mg/L,线性范围为3.0~15 mg/L,回收率为97%~103%,对复杂样品无需预处理,缩短了检测时间,已成功地应用于实际样品中COD的测定.

将K₂Cr₂O₇作为电子清除剂引入光催化体系存在多个显著优点: 首先, K₂Cr₂O₇具有较高的催化活性和选择性,能有效促进光催化反应; 其次, K₂Cr₂O₇对紫外光有较强的吸收能力,可以提高光催化反应的效率,并克服传统方法所带来的限制. 然而,铬盐作为一种有毒且有致癌性的强氧化剂,容易对环境造成二次污染,对环境造成的污染和高测试成本等问题仍然需要解决.

2) 高锰酸钾体系

高锰酸钾体系指以高锰酸钾(KMnO₄)为外加氧化剂,其反应机理与K₂Cr₂O₇体系相似,最终通过测定体系中KMnO₄浓度的变化值可间接测定水样中的COD值,反应方程式见(1)~(5)和(8)~(9):



艾仕云等^[30]最先提出ZnO-KMnO₄协同体系光催化测定COD,该方法可检测1.5~10 mg/L的COD值,检测限为0.5 mg/L,低于传统的氧化消解法的检出限. Dan等^[31]制作了一种结合紫外光催化氧化技术的流动

注射装置,用于淡水中COD的测定(图3). 该流动注射装置由双通道变速蠕动泵、切换阀和分光光度计组成,配有光程为1 cm的流通池(18 μL)及信号记录器,消解过程通过15 W紫外灯以及一个氟乙烯聚合物(FEP)光反应器线圈来实现. 首先将100 μL样品溶液注入含有0.1 mol/L (NH₄)₂SO₄的0.3 mol/L的硫酸溶液中,并与KMnO₄溶液(8×10⁻⁴ mol/L)混合,随后通过泵输送到FEP管,进行光催化氧化反应. 该方法检测限为0.5 mg/L,线性范围为0.5~50 mg/L (D-葡萄糖, R²=0.9966),其测定值与国标法(碱性高锰酸钾法)测定的结果一致性较好. 同时,该方法测定时间短,测定过程简便,且FEP管作为光反应器线圈增强了紫外光辐射的效果,更有利于有机物的光催化氧化. 遗憾的是,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,未进一步开发应用.

表面掺杂是提高半导体光催化效率的有效手段. Zhu等^[32]利用表面修饰的纳米TiO₂为光催化剂,建立了基于氟化TiO₂-KMnO₄体系测定COD的方法. 与纯TiO₂相比, F改性的TiO₂的催化性能提高,主要是由于F化学吸附到TiO₂表面形成≡Ti-F基团, ≡Ti-F基团能够加速·OH的产生(反应式(10)~(12)),较高浓度的·OH累积在TiO₂表面,因此大多数吸附在TiO₂表面的有机物被分解(图4),从而提高了光催化反应的效率^[33~35]. 选择邻苯二甲酸氢钾标准物质进行测定条件优化,使得该方法检出限低至0.02 mg/L,线性范围为0.1~280 mg/L,可用于自来水、湖水和造纸工业污水样品中COD的检测.

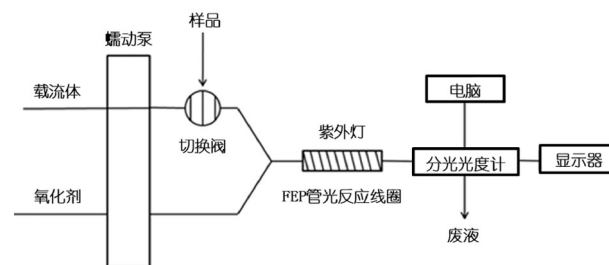
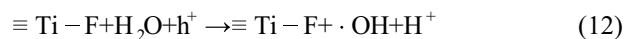
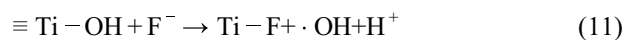


图3 紫外光催化氧化COD流动注射装置示意图^[31]

Figure 3 Schematic diagram of COD FI manifold with UV photochemical oxidation [31].

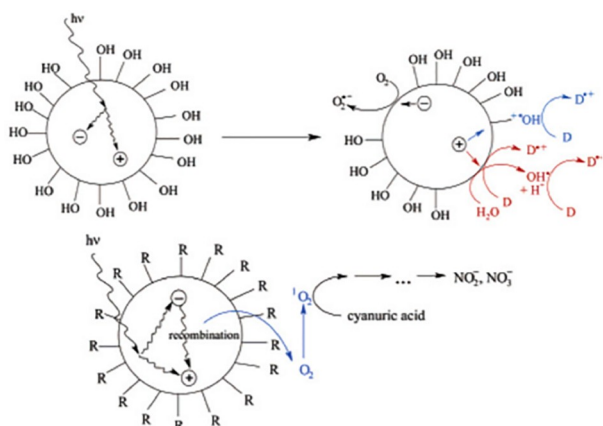


图4 原始TiO₂(上部)和F-TiO₂(下部)主要工艺的比较, 其中R表示吸附在TiO₂表面的氟离子(≡Ti-F)^[35] (网络版彩图)

Figure 4 Comparison of the primary processes in pristine TiO₂ (upper) and F-TiO₂ (lower), where “R” represents fluoride ions adsorbed on the surface of TiO₂ (≡Ti-F)^[35] (color online).

除表面掺杂的催化剂改性方法外, 半导体复合也是提高光催化效率的有效手段. 半导体复合本质上是一种颗粒对另一种颗粒的修饰, 可调节半导体的带隙和光谱的吸收范围, 使得电子和空穴更好地分离, 以提高光催化效率^[36]. Zhang等^[37]采用纳米ZnO/TiO₂-KMnO₄复合光催化剂体系测定地下水中的COD值, 表明复合膜相比于单一膜具有更高的降解有机化合物的催化效率, 可缩短测定时间, 提高灵敏度. 该法检测限为0.1 mg/L, 线性范围为0.3~10.0 mg/L, 结果与传统COD方法一致.

氟化TiO₂和复合ZnO/TiO₂虽都可以提高光催化效率, 但其线性范围有限. Li等^[38]通过利用5-磺基水杨酸(5-SA)对TiO₂表面进行原位修饰, 提出了一种使用5-SA-TiO₂-KMnO₄体系测量COD的新方法, 获得了较广的线性范围0.3~400 mg/L, 检测限为0.01 mg/L. 但是该方法要求在80℃条件下进行光催化反应, 而且使用有机酸修饰TiO₂会存在光腐蚀现象, 影响催化剂的活性.

利用外加氧化剂KMnO₄作为光生电子的受体具有很多优势: KMnO₄体系不仅可以用于酸性环境中也可用在碱性环境中, 相比于K₂Cr₂O₇体系, KMnO₄体系避免了铬盐对环境造成的二次污染, 对环境更加友好. 但是KMnO₄的氧化效率要弱于K₂Cr₂O₇法, 需要通过光催化剂改性、半导体复合等方法提高体系的催化效率, 缩短分析时间.

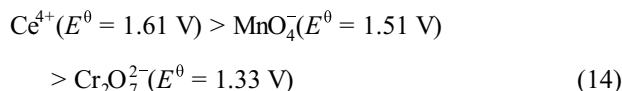
3) 硫酸铈体系

硫酸铈体系是以Ce(SO₄)₂为外加氧化剂, 与半导体催化剂形成共存体系, 通过Ce离子浓度变化值来间接测定COD的值的方法. 反应方程式如(1)~(5)和(13):



Chai等^[39]采用Ce⁴⁺作为纳米材料表面的光生电子的受体, 提出了一种利用纳米TiO₂-Ce(SO₄)₂共存体系(粉末态)测量COD的方法. 该方法光催化氧化只需要2 min, 检出限为0.4 mg/L, 线性范围为1.0~12.0 mg/L, 且当Cl⁻浓度高达1000 mg/L时, 不会对测定结果产生干扰, 可用于低COD高盐度样品的测定, 是一种快速灵敏、准确且无二次污染的方法. 丁红春等^[40]采用纳米薄膜TiO₂-Ce(SO₄)₂协同催化体系测定地表水中COD, 线性范围和检出限与Chai等的粉末态的结果一样, 但制备的TiO₂薄膜可以反复多次使用, 且操作更为简单.

TiO₂-Ce(SO₄)₂协同催化体系相比于TiO₂-KMnO₄体系和TiO₂-K₂Cr₂O₇体系具有更高的氧化效率, 因为根据三者的电极电位关系如表达式(14), Ce⁴⁺的电极电位较高, 纳米TiO₂-Ce(SO₄)₂协同催化氧化体系的氧化效率较强, 且对环境更为友好, 无二次污染^[41].



(2) 荧光法

荧光法是指有机物经过光催化氧化消解后, 用荧光法来代替分光光度法检测氧化剂的浓度变化值, 从而间接来计算COD值的方法. Li等^[42]采用TiO₂-Ce(SO₄)₂体系用于COD的测定, Ce⁴⁺作为光生e⁻的受体得到e⁻生成Ce³⁺ (反应式(13)), 由于Ce³⁺具有荧光特性, 因此用荧光法测定Ce³⁺浓度值来间接求得COD值, 该方法检出限为0.9 mg/L, 线性范围为0~100 mg/L, 氯化物浓度高达2000 mg/L对测定结果无影响.

荧光法相较于分光光度法具有较高的灵敏度和较好的选择性^[43], 但荧光法能分析的体系有限^[44], 目前对光催化氧化/荧光法测定水样COD的报道还很少, 还需要不断地去探索.

3.2 光电催化氧化

在光催化氧化反应中, e⁻和h⁺极易复合一直是限

制光催化剂效率的主要原因, 光电催化氧化技术的提出为解决这一难题提供了一个可行的研究方案. 前述的光催化氧化法是引入无机氧化性离子作为电子捕集剂抑制 e^- 和 h^+ 的复合来提高催化效率, 而光电催化氧化法则是通过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 $\cdot OH$ 等自由基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, e^- 的单向流动, 进一步阻止了 e^- 和 h^+ 复合(图5), 从而有效提高催化效率^[45]. 通常半导体作为阳极, 铂作为阴极^[46], 通过外加电场阻止 e^- 和 h^+ 的复合, 因此, 光电催化氧化技术本质上是一种电化学辅助的光催化反应技术. 澳大利亚Aqua Diagnosti生产的COD快速分析仪即利用光电催化氧化技术, 其核心部件为 TiO_2 光催化传感器, 通过检测光电流的变化得到COD值, 无需消解, 不受氯化物影响, 可以测定海水的COD值.

很多学者也对光电催化氧化法测定COD进行了一系列的研究和改进. Zhao等^[47]提出了一种基于光电催化氧化降解原理的快速测定COD的方法, 将 TiO_2 作为工作电极, 铂电极和饱和氯化汞电极分别作为辅助电极和参比电极, 形成薄层三电极电化学电池系统(图6a). 通过适当的外加正电压, 有机物在工作电极上被氧化, 光电子通过外电路被送到辅助电极, 通过记录光电催化降解有机物过程中转移电子数来计量COD. 该方法检测限为0.2 mg/L, 线性范围0~200 mg/L, 分析时间大约在1~5 min/样, 具有灵敏度高、环境友好、快速和自动化等优点. 此外, 该方法由于能够彻底氧化样品中大量有机物, 因此不需要物质校准, 不受基质效应的影响. Zhang等^[48]对上面这个光电化学系统进行了实验优化, 优化了光照强度、外加偏压、电解质浓度等重要实验条件, 并探讨了克服 Cl^- 干扰的方法, 将线性范围扩大到了0~360 mg/L^[49]. 此后, 该团队^[50]又利用此光电池化学系统结合连续流动分析技术, 开发了在线光电催化氧化检测方法, 得到检测限为1 mg/L、线性范围为1~100 mg/L的连续流动分析系统(图6b), 该方法已成功地应用于各种工业废水中实际样品的COD测定. 由于这种传统反应器中存在大量反应物, 很难在短时间内完全降解, 因此对反应器的体积有一定限制. Mu等^[51]将具有固定化 TiO_2 纳米纤维(TNFs)结构的催化剂用作由聚二甲基硅氧烷(PDMS)

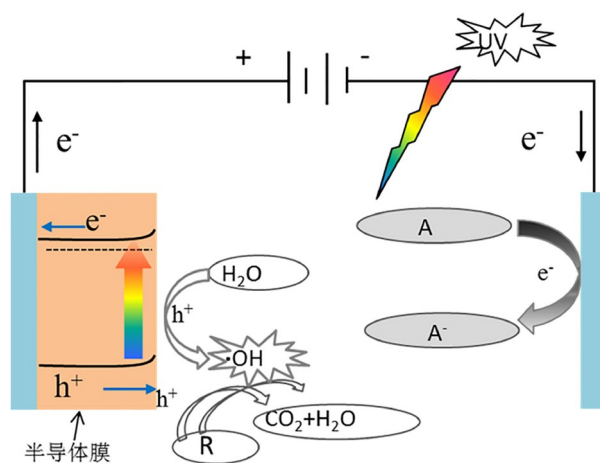


图5 光电催化氧化水中有机物的基本原理^[12] (网络版彩图)

Figure 5 The principle of photoelectrocatalytic organic matter in water ^[12] (color online).

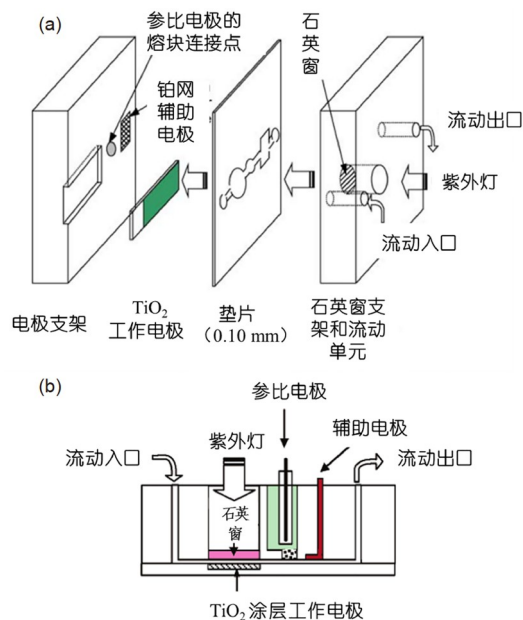


图6 (a) 薄层三电极电化学电池系统^[48]; (b) 薄层三电极电化学电池系统的连续流动分析系统示意图^[50] (网络版彩图)

Figure 6 (a) Schematic diagram of the thin-layer photoelectrochemical cell ^[48]; (b) schematic diagram of the photoelectrochemical thin-layer cell for continuous flow analysis ^[50] (color online).

制成的透明微流体装置中的工作电极(图7), 以进行有机物的光电催化氧化, 利用高表面积比来改善有机化合物的矿化. TNF膜与纳米颗粒组成的 TiO_2 膜相比(图8), TNF膜中的松散多孔结构取代了致密的填充状

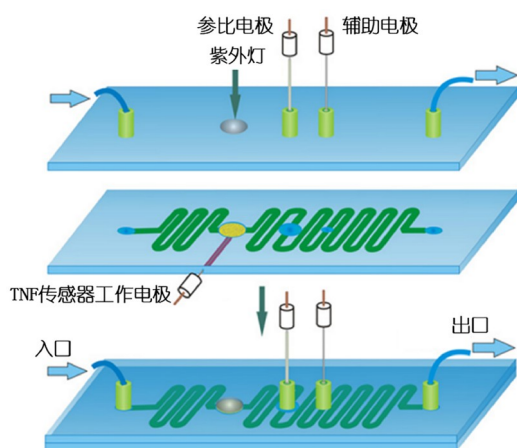


图7 微流体装置示意图^[51] (网络版彩图)

Figure 7 Schematic drawing of the microfluidic device ^[51] (color online).

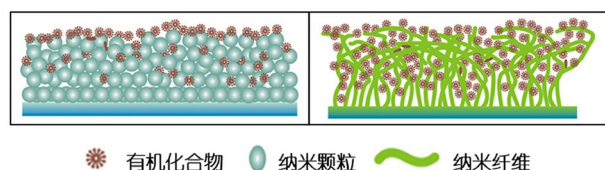


图8 有机化合物在TiO₂纳米颗粒(左)和纳米纤维(右)上的吸附示意图^[51] (网络版彩图)

Figure 8 Schematic illustration of the adsorption of organic compounds on TiO₂ nanoparticles (left) and nanofibers (right) ^[51] (color online).

态, 具有更高的比表面积, 允许更多的有机分子扩散到内部并接触吸附, 从而抑制光生电子与空穴的复合。此外TNF膜还可以通过散射进一步增强光收集能力, 进一步提高光催化效率, 方法检测限为0.95 mg/L, 线性范围为0~250 mg/L, 对环境友好, 易于自动化, 可用于地表水COD的测定。

Zheng等^[52]制备了TiO₂纳米管传感器(TNTs)作为薄电池反应器中的工作电极, 具有较高的催化活性。该传感器具有较宽的线性范围0~700 mg/L, 良好的准确性、稳定性、再现性和环境友好等优点, 在线监测和控制环境污染物的设备研发方面有很大的潜力。Heng等^[53]制备了分级TiO₂纳米管(H-TNTs)电极, 与纯TNTs相比, H-TNTs电极具有高比表面积, 允许更多有机分子被吸附(图9), 可以抑制光生电子对的复合, 延长载流子的寿命, 提高光催化效率。将H-TNTs电极与微流体装置结合, 得到COD检测限为1 mg/L, 线性范围

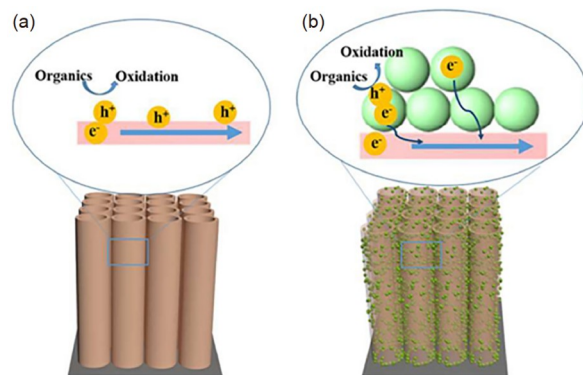


图9 TNTs (a)和H-TNTs (b)的电子路径示意图^[53] (网络版彩图)

Figure 9 Schematic diagrams of electron pathways of (a) TNTs and (b) H-TNTs ^[53] (color online).

为0~300 mg/L。Li等^[54]将TNTs光电极传感器与流动注射技术相结合用于在线COD检测设备的开发, 其检测限为1 mg/L, 线性范围为1~500 mg/L, 可用于难降解有机物、低浓度废水和地表水的COD测定。梁琳红等^[55]在TNTs中嵌入金纳米粒子, 通过金属掺杂来制备Au-TNTs, 并将该传感器应用于水样中COD的测定, 检测限为0.3 mg/L, 线性范围为1~800 mg/L。

然而, 相较于多维纳米电极, 一维纳米TiO₂光电极, 如TNTs、TiO₂纳米棒(TNRs)、TNFs和涂层TiO₂纳米薄膜电极, 都具有比表面积小、宽禁带对光源的利用有限等缺点, 从而导致光电催化降解效率低。为此, 也有研究学者对TiO₂光电极进行改性得到多维纳米TiO₂光电极, 从而提高光电催化效率。Si等^[56]制备了负载有Au纳米颗粒的3D TiO₂纳米管阵列(3D Au-NP/TNTAs), 结合流动注射传感系统, 其检测限为0.18 mg/L, 线性范围为1.92~3360 mg/L, 传感系统表现出了长期稳定性和良好的再现性。

上述光电催化氧化法测定COD需要紫外灯的照射, 一些研究人员也在太阳能(可见光)方面进行了研究。Wang等^[57]制备的Cu₂O掺杂的TiO₂纳米管阵列电极可在可见光下测定COD, 其光电响应与TiO₂纳米管阵列电极相比显著增强, 但遗憾的是, 其检出限太高(15 mg/L), 线性范围为20~300 mg/L, 不适合检测较清洁的地表水^[58], 且Cu₂O颗粒易受到光腐蚀, 电极寿命不理想。Wang等^[59]对TNRs进行氢化处理, 采用氢化纳米棒(H-TNRs)阵列作光电极, 在可见光下表现出高灵敏度和稳定的光电流, 线性范围为0~288 mg/L。何卓

容等^[60]采用新型BiVO₄/rGO涂膜电极在可见光作用下测定水样的COD含量,两者复合强化了复合物的光电催化性能并大大缩短了光生载流子的复合时间,该方法线性范围为12.18~719.8 mg/L,且Cl⁻浓度在0~800 mg/L范围内,影响可忽略不计,相对标准偏差小于5%。尽管目前对BiVO₄/rGO做光电极测定水样COD的研究极少,但其可以满足光电催化材料的稳定和重现要求,还可多次循环可持续利用,具有良好的发展前景。

传统的光电催化法需要三电极配置,成为了器件小型化的障碍,而且工作电极的降解效率相对较低,也导致了增加瞬态响应和提高灵敏度的困难。此外,利用电化学电路直接收集TiO₂电极输出的电信号对COD的实时分析和远程控制较难实现。因此,一些学者引入换能器以解决这些限制。Liao等^[61]采用有机电化学晶体管(OECT)微型光电化学传感器,使用铂纳米颗粒的改性TiO₂纳米管阵列(Pt-NPs/TNTAs)作为栅电极,检测限低至0.01 mg/L,适用于污染程度较轻的水样。但是,其线性范围相对较窄,且半导体活性层与测试水样直接接触的稳定性差,限制了其在实时在线监测平台和远程控制中的应用。Si等^[17]使用延伸栅极型晶体管(EGFET)开发了一款实时在线光电化学传感器(图10),FET栅极由Ti网状电极组成,为Pt纳米颗粒修饰的3D TiO₂纳米管阵列(3D Pt-NPs/TNTAs/Ti)。样品溶液连续流过流动入口,并与光电化学薄层电池的矩形外壳内的电极发生反应,当在FET上施加一定的电压偏置后,使用计时电流法记录传感器电极上由于有机化合物的降解而引起的相应电流变化,此电流变化值与有机物浓度成比例,并可转化为等效的COD值。当流速为1.0 mL/s时,线性范围为1.44~672 mg/L,检测限为0.12 mg/L,此传感器具有可实时分析、适合实时在线传感和远程控制、具有长期稳定性、可回收性等优点,可以满足COD轻微波动的实时在线测定需求。

光(电)催化氧化法检测COD的研究进展及研究现状如表1和2所示,可以发现,光催化氧化技术的反应温度不超过80℃,相比传统的高温高压消解法,是一个质的飞跃。随着技术的不断进步,催化剂掺杂改性、复合改性等一系列改进措施,光(电)催化氧化的检测限越来越低、线性范围也逐渐满足实际样品的检测需求。此外,有学者认为光电催化氧化法可直接通过有机污染物光催化降解产生的电流/电压信号计算COD含量,

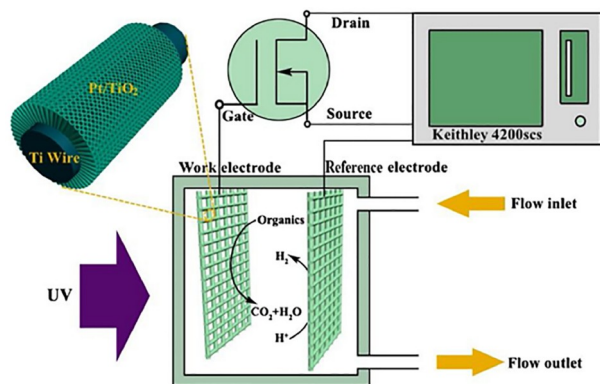


图10 3D Pt-NPs/TNTAs/Ti延伸栅极场效应晶体管传感器及其主要COD测量机制示意图^[17] (Flow inlet: 流动入口; Flow outlet: 流动出口; Gate: 栅极; Drain: 漏极; Source: 源极; Keithley 4200scs: 半导体参数分析仪; Work electrode: 工作电极; Reference electrode: 参比电极) (网络版彩图)

Figure 10 Schematic diagram of 3D Pt-NPs/TNTAs/Ti extended-gate field-effect transistor sensor and COD measurement mechanism ^[17] (color online).

快速准确,被认为可能是COD测定最有希望的替代方法。然而,目前在光(电)催化活性和稳定性方面均需很大的提升空间,光电催化剂与载体的附着牢固程度和均匀程度也需要很好地控制和改进。

4 总结与展望

本文主要综述了光(电)催化氧化技术测定COD的机理及研究进展,侧重于评述各方法的技术特点及其优缺点。光(电)催化氧化方法作为水体COD测定的新方法,有着氧化效率高、可不依赖加热设备在低温或常温下氧化有机物、对环境更加友好、易于自动化设备相结合、发展潜力大等优势,有望成为COD测定的替代方法。同时,还可通过半导体复合、金属离子掺杂等催化剂改性技术提高催化活性,从而缩短反应时间。此外,光(电)催化氧化技术还可与电化学技术、流动注射技术等相结合,不断扩展研究思路和用途,提高测定灵敏度。然而,目前该技术还存在一定的局限性,如光源利用率低、催化剂回收再利用困难、催化剂活性不高等,这就使之后的研究主要集中在催化剂的固载、光源的设计、催化剂的改性上,以制备出更加高效且成本低的光催化剂,提高光催化剂的活性,使光(电)催化氧化技术更好地用于水体COD的测定中。同时,应利用光(电)催化氧化技术的优势,将其拓展至自

表 1 光催化氧化法检测COD方法技术汇总

Table 1 Summary of COD detection by photocatalytic oxidation

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(%)或 相关性	加标回收 率(%)	参考文 献
氧电极法	氧传感器与FIA技术结合	0.12~8	0.118	4.4	—	—	[18] [19]
光度法	重铬酸钾 体系	TiO ₂ 粉末悬浮体系, 最佳温度: $T=80^{\circ}\text{C}$	100~500	—	—	$\pm 10\%$	92~101 [23]
		TiO ₂ 薄膜体系, 最佳温度: $T=60^{\circ}\text{C}$, (负载为石英管)	20~500	20	<5	—	92~103 [25]
		ZnO薄膜体系, 最佳温度: $T=60^{\circ}\text{C}$, (负载为石英管)	50~1000	20	—	$\pm 5\%$	92~103 [26]
		TiO ₂ -4A纳米颗粒体系, 最佳温度: $T=\text{室温}$ (负载为4A分子筛)	3~15	0.24	—	—	97~103 [28]
	分光 光度法	ZnO粉末体系, 最佳温度: $T=80^{\circ}\text{C}$,	1.5~10	0.5	<3	$R^2=0.9979$	— [30]
		紫外光结合FIA催化氧化技术, 最佳流速为0.4 mL/min	0.5~50	0.5	—	—	83~111 [31]
		氟化TiO ₂ -KMnO ₄ 体系, 最佳温度: $T=80^{\circ}\text{C}$:	0.1~280	0.02	<1.1	-5.2%~0%	97.3~99.67 [32]
		ZnO/TiO ₂ - KMnO ₄ 体系, 最佳温度: $T=50^{\circ}\text{C}$:	0.3~10	0.1	2.35	—	— [37]
	高锰酸钾 体系	5-磺基水杨酸TiO ₂ -KMnO ₄ 体系, 最佳温度: $T=80^{\circ}\text{C}$:	0.3~400	0.01	1.5~3.2	—	95.6~103.9 [38]
		硫酸铈体系 TiO ₂ -Ce(SO ₄) ₂ 共存体系(粉末态)	1~12	0.4	0.9~3.3	$R^2=0.9940$	— [39]
荧光法	TiO ₂ -Ce(SO ₄) ₂ 共存体系, 用荧光法代替 分光光度法	0~100	0.9	—	—	—	92.9 [42]

表 2 光电催化氧化法检测COD方法技术汇总

Table 2 Summary of COD detection methods by photoelectrocatalytic oxidation

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(%)或 相关性	加标回 收率(%)	参考文 献
光电催化 氧化法	TiO ₂ 纳米颗粒固定在导电基地上	0~360	0.2	0.87	—	—	[48]
	基于微流控装置的TNFs工作电极	0~250	0.95	1.85	—	—	[51]
	TiO ₂ 纳米管传感器工作电极	0~700	—	2.4~3.82	—	—	[52]
	分级TiO ₂ 纳米管电极(H-TNTs)	0~300	1	1.42	$R^2=0.9973$	—	[53]
	Au- TiO ₂ 纳米管传感器工作电极	1~800	0.3	<5.2	—	—	[55]
	FIA与TNTs结合	1~500	1	2.52	—	—	[54]
	FIA与3D-Au-NP/TNTs电极结合	1.92~3360	0.18	3.7	—	—	[56]
	Cu ₂ O掺杂TiO ₂ 纳米管阵列电极 (可见光下)	20~300	15	<4.5	—	—	[57]
	氢化TiO ₂ 纳米棒电极(H-TNRs) (可见光下)	0~288	—	—	$R^2=0.9960$	—	[59]
	BiVO ₄ /rGO涂膜电极(可见光下)	12.18~719.8	—	<5	$R^2=0.993$	—	[60]
	有机电化学晶体管微型光电化学传感器	—	0.01	<5	$\pm 6\%$	—	[61]
	EGFET与3D Pt-NP/TNTAs/Ti传感电极 相结合	1.44~672	0.12	<9	<10%	—	[17]

动检测仪器设备的研制上, 以期研制出自动化、智能化、可用于大批量样品分析、分析周期短、功耗小、能耗小的在线或原位监测仪器, 应用于不同的检/监测现场, 以满足不同环境、不同用途的检/监测需求。

参考文献

- Chen L. Study on rapid determination of COD. *Dissertation for Master's Degree*. Changsha: Central South University, 2014 (in Chinese) [陈丽. COD的快速测定方法研究. 硕士学位论文. 长沙: 中南大学, 2014]
- Yao J, Jin QF, Gu YF. *Chem Eng Des Commun*, 2021, 47: 173–174 (in Chinese) [姚坚, 金琴芳, 顾叶锋. 化工设计通讯, 2021, 47: 173–174]
- Chen YE. A nano-TiO₂-KMnO₄ photocatalytic oxidation system for determination of chemical oxygen demand and a study on biodegradation of methyl orange. *Dissertation for Master's Degree*. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2006 (in Chinese) [陈玉娥. 纳米TiO₂-KMnO₄协同光催化氧化法测定COD以及微生物降解甲基橙的研究. 硕士学位论文. 武汉: 华中科技大学, 2006]
- 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]
- 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
- Zang HC, Zang HC, Zhang Y. The research and application of ozonation seawater chemical oxygen demand analyzer. In: *2017 IEEE 2nd ICBDA*. Beijing, 2017. 872–875
- Carchi T, Lapo B, Alvarado J, Espinoza-Montero PJ, Liorca J, Fernandez L. *Sensor*, 2019, 19
- Kangkun N, Ponchio C. *Appl Surf Sci*, 2020, 526
- Jung DG, Jung D, Kong SH. *Solid-State Electron*, 2018, 140: 100–108
- Hodges BC, Cates EL, Kim JH. *Nat Nanotech*, 2018, 13: 642–650
- Chen T. *Environ Dev*, 2018, 30: 115–117 (in Chinese) [陈瞳. 环境与发展, 2018, 30: 115–117]
- Sun X, Fu L, Liu Y, Zhao J, Chen L. *Sci Sin Chim*, 2021, 52: 71–88 (in Chinese) [孙西艳, 付龙文, 刘永亮, 赵建民, 陈令新. 中国科学: 化学, 2021, 52: 71–88]
- Fujishima A, Honda K. *Nature*, 1972, 238: 37–38
- Li JQ. Study on photocatalysis of TiO₂ film and its application in COD determination. *Dissertation for Master's Degree*. Shanghai: East China Normal University, 2007 (in Chinese) [李嘉庆. TiO₂薄膜的光催化性能及其在化学需氧量测定中的应用研究. 硕士学位论文. 上海: 华东师范大学, 2007]
- Zhang A, Zhou M, Zhou Q. *Anal Chim Acta*, 2011, 686: 133–143
- Li J, Luo G, He LJ, Xu J, Lyu J. *Crit Rev Anal Chem*, 2018, 48: 47–65
- Si H, Pan N, Zhang X, Liao J, Rumyantseva MN, Gaskov AM, Lin S. *Sens Actuat B-Chem*, 2019, 289: 106–113
- Lee KH, Kim YC, Suzuki H, Ikebukuro K, Hashimoto K, Karube I. *Electroanalysis*, 2000, 12: 1334–1338
- Kim YC, Sasaki S, Yano K, Ikebukuro K, Hashimoto K, Karube I. *Anal Chim Acta*, 2001, 432: 59–66
- Kim YC, Sasaki S, Yano K, Ikebukuro K, Hashimoto K, Karube I. *Anal Chem*, 2002, 74: 3858–3864
- Chen YE, Wu YH, Zhu LH, Li XR, Huang CX, Liu HF, Tang HQ. *Chin J Anal Chem*, 2006, 34: 1595–1598 (in Chinese) [陈玉娥, 吴映辉, 朱丽华, 李秀容, 黄垂秀, 刘宏芳, 唐和清. 分析化学, 2006, 34: 1595–1598]
- Li CF, Yu HM, Peng M, Wu H, Song GW. *J Hubei U*, 2009, 31: 55–58 (in Chinese) [李成芳, 余红敏, 彭毛, 吴辉, 宋功武. 湖北大学学报(自然科学版), 2009, 31: 55–58]
- Ai S, Li J, Yang Y, Gao M, Pan Z, Jin L. *Anal Chim Acta*, 2004, 509: 237–241
- Martyanov I. *J Catal*, 2004, 225: 408–416
- Li J, Li L, Zheng L, Xian Y, Jin L. *Talanta*, 2006, 68: 765–770
- Lu H, Qu YH, Zhou TS, Zheng L, Shi GY. *J East China Normal U*, 2007, 62–68, 96 (in Chinese) [陆华, 曲云鹤, 周天舒, 郑蕾, 施国跃. 华东师范大学学报(自然科学版), 2007, 62–68, 96]
- Xie QJ, Chen ZD, Teng CL, Dai J. *J Jiangsu U*, 2018, 39: 704–707 (in Chinese) [解清杰, 陈再东, 滕辰亮, 戴竞. 江苏大学学报(自然科学版), 2018, 39: 704–707]
- Wang H, Zhong S, He Y, Song G. *Sens Actuat B-Chem*, 2011, 160: 189–195
- Anandan S, Yoon M. *J Photochem Photobiol C-Photochem Rev*, 2003, 4: 5–18

- 30 Ai SY, Li JQ, Yang Y, Chai YH, Sun ZD, Jin LT. *Chem J Chin U*, 2004, 25: 823–826 (in Chinese) [艾仕云, 李嘉庆, 杨娅, 柴怡浩, 孙郑东, 金利通. 高等学校化学学报, 2004, 25: 823–826]
- 31 Dan D, Sandford RC, Worsfold PJ. *Analyst*, 2005, 130: 227–232
- 32 Zhu L, Chen Y, Wu Y, Li X, Tang H. *Anal Chim Acta*, 2006, 571: 242–247
- 33 Wang HX, Li XX, Tang L, Yan YT. *J Synth Cryst*, 2019, 48: 1072–1077 (in Chinese) [王红侠, 李新星, 汤亮, 严尹涛. 人工晶体学报, 2019, 48: 1072–1077]
- 34 Park H, Choi W. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 4086–4093
- 35 Li X, Wu X, Liu S, Li Y, Fan J, Lv K. *Chin J Catal*, 2020, 41: 1451–1467
- 36 Yuan Y, Zhang ZH, Fang YJ, Liang LH, Ding HC, Jin LT. *Chem Sens*, 2006, 26: 23–27 (in Chinese) [袁园, 张中海, 方艳菊, 梁琳红, 丁红春, 金利通. 化学传感器, 2006, 26: 23–27]
- 37 Zhang Z, Yuan Y, Fang Y, Liang L, Ding H, Jin L. *Talanta*, 2007, 73: 523–528
- 38 Li S, Zheng F, Cai S, Liang W, Li Y. *Sens Actuat B-Chem*, 2013, 188: 280–285
- 39 Chai Y, Ding H, Zhang Z, Xian Y, Pan Z, Jin L. *Talanta*, 2006, 68: 610–615
- 40 Ding HC, Chai YH, Zhang ZH, Xian YZ, Pan ZS, Jin LT. *Acta Chem Sin*, 2005, 63: 148–152 (in Chinese) [丁红春, 柴怡浩, 张中海, 鲜跃仲, 潘振声, 金利通. 化学学报, 2005, 63: 148–152]
- 41 Liang LH. Preparation and application of high performance nano-photocatalyst for chemical oxygen demand determination. *Dissertation for Master's Degree*. Shanghai: East China Normal University, 2009 (in Chinese) [梁琳红. 高活性纳米二氧化钛光催化剂的制备及其在化学需氧量测定中的研究应用. 硕士学位论文. 上海: 华东师范大学, 2009]
- 42 Li C, Song G. *Sens Actuat B-Chem*, 2009, 137: 432–436
- 43 Guo LP, Liu GL, Zhang ZY, Liu SD, Wang LY. *J Northeast Normal U*, 2001, 33: 34–38 (in Chinese) [郭黎平, 刘国良, 张卓勇, 刘思东, 王丽颖. 东北师大学报(自然科学版), 2001, 33: 34–38]
- 44 Liu D, Shao JB, Zhu JT, Yuan CD, Zhang YP. *Anal Instrum*, 2019, 143–146 (in Chinese) [刘聘, 邵建斌, 朱金涛, 袁陈娣, 张一平. 分析仪器, 2019, 143–146]
- 45 Wei C. Chemical oxygen demand: a study of a mercury free analysis method and the significance of water quality science. *Dissertation for Master's Degree*. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2017 (in Chinese) [韦聪. COD的水质学意义及其无汞分析方法研究. 硕士学位论文. 广州: 广东工业大学, 2017]
- 46 Azer BB, Gulsaran A, Pennings JR, Saritas R, Kocer S, Bennett JL, Abhang YD, Pope MA, Adbel-Rahman E, Yavuz M. *J Electroanal Chem*, 2022, 918
- 47 Zhao H, Jiang D, Zhang S, Catterall K, John R. *Anal Chem*, 2004, 76: 155–160
- 48 Zhang S, Zhao H, Jiang D, John R. *Anal Chim Acta*, 2015, 514: 89–97
- 49 Zhang S, Zhao H. *Analyst*, 2008, 133: 1684–1691
- 50 Zhang S, Jiang D, Zhao H. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 2363–2368
- 51 Mu Q, Li Y, Zhang Q, Wang H. *Sens Actuat B-Chem*, 2011, 155: 804–809
- 52 Zheng Q, Zhou B, Bai J, Li L, Jin Z, Zhang J, Li J, Liu Y, Cai W, Zhu X. *Adv Mater*, 2008, 20: 1044–1049
- 53 Heng W, Zhang W, Zhang Q, Wang H, Li Y. *RSC Adv*, 2016, 6: 49824–49830
- 54 Li X, Yin W, Li J, Bai J, Huang K, Li J, Zhou B. *Water Environ Res*, 2014, 86: 532–539
- 55 Liang L, Zhang Z, Yuan Y, Zeng L, Jin L. *Chem Senses*, 2008, 28: 57–69 [(in Chinese)梁琳红, 张中海, 袁园, 曾立平, 金利通. 化学传感器, 2008, 28: 57–61]
- 56 Si H, Zhang X, Lin S. *Front Mater*, 2019, 6: 238–244
- 57 Wang C, Wu J, Wang P, Ao Y, Hou J, Qian J. *Sens Actuat B-Chem*, 2013, 181: 1–8
- 58 Wang J, Ji G, Liu Y, Gondal MA, Chang X. *Catal Commun*, 2014, 46: 17–21
- 59 Wang X, Zhang S, Wang H, Yu H, Wang H, Zhang S, Peng F. *RSC Adv*, 2015, 5: 76315–76320
- 60 He ZR. Photoelectrocatalytic determination of COD in water with visible-light responsive BiVO₄/rGO film electrode. *Dissertation for Master's Degree*. Shanghai: Donghua University, 2022 (in Chinese) [何卓容. 可见光响应型BiVO₄/rGO涂膜电极光电催化法测定水样中的COD. 硕士学位论文. 上海: 东华大学, 2022]
- 61 Liao J, Lin S, Zeng M, Yang Y. *Water Res*, 2016, 94: 296–304

Recent advances in determination of chemical oxygen demand based on photocatalytic oxidation and photoelectrocatalytic oxidation

Chengying Jiang^{1,2,3}, Xiyan Sun^{1,2,3*}, Longwen Fu², Rongfang Zhao², Lingxin Chen^{2*}

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

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

³ University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding authors (email: lxchen@yic.ac.cn; xysun@yic.ac.cn)

Abstract: Chemical oxygen demand (COD) is a chemical measurement to measure the amount of reducing substances that need to be oxidized in water samples, and it is a comprehensive evaluation indicator to reflect the environmental organic pollution of water bodies. The traditional high-temperature and high-pressure COD digestion method has some disadvantages, such as long analysis time, tedious operation process and poor operation safety. In recent years, researchers have gradually focused on the improvement of digestion methods. Among them, photocatalytic (photoelectrocatalytic) oxidation has been identified as the most promising organic oxidation technology, which has shown great superiority in the field of water analysis. This paper reviews the application of photocatalytic oxidation technology and photoelectrocatalytic oxidation technology in COD determination, mainly introduces the mechanism and research progress of photocatalytic (photoelectrocatalytic) oxidation technology in COD determination, and looks forward to the future research focus and development trend of photocatalytic (photoelectrocatalytic) oxidation technology in the field of COD determination.

Keywords: chemical oxygen demand, photocatalytic oxidation, photoelectrocatalytic oxidation, semiconductor

doi: [10.1360/SSC-2023-0120](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0120)