文章编号: 1006-4710(2011)01-0069-05

安培法直接测定水体中 COD 的方法研究

杜宝中, 路蕾蕾, 唐建红, 孙莎, 屈敏佳

(西安理工大学 理学院,陕西 西安 710048)

摘要: 以 Ti/PbO_2-Pt-Hg/Hg_2Cl_2 为电极组成三电极体系,采用安培法直接测定水体中葡萄糖 COD 值。优化测试条件为:工作电极电位 1.4 V,电解液浓度 0.02 mol/L,电解时间 1.5 min。工作电极的电流响应值与 COD 值在标准溶液 20 ~ 200 mg/L 范围内呈线性关系,检出限为 10 mg/L。通过增大电位气泡更新法来再生工作电极具有简便、快速,重现性好的优点,当其与标准法对照用于实际水样 COD 的测定时相对误差 <3%。

关键词: Ti/PbO_2 电极;安培法;化学需氧量(COD);再生

中图分类号: O613.71 **文献标志码:** A

Research on the Determination of COD in Water by Amperometry

DU Baozhong, LU Leilei, TANG Jianhong, SUN Sha, QU Minjia

(Faculty of Science, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: A three-electrode system with Ti/PbO_2 electrode as working anode is directly used to detect COD in water by amperometry. The optimized experimental conditions are: working electrode potential is 1.4 V; electrolyte concentration is 0.02 mol/L; determination time is 1.5 min. The current value on the anode in a standard solution with different concentrations of glucose appears to have the linear relation with COD in the range of 20 ~ 200 mg/L, whose detection limit is 10 mg/L. The surface of Ti/PbO_2 electrode is refreshed by bubbling to get good reproducibility. The method is applied to the determination of the COD in real samples with such good characteristions as simplicity, fastness and repeatability. It is found that the relative error between the determined values obtained by this method and the standard method is less than 3%.

Key words: Ti/PbO_2 electrode; amperometry; COD; refresh

化学需氧量(Chemical Oxygen Demand,COD)是评价水体受有机物污染程度的综合性指标,也是水质监测的重要参数。传统的 COD 测定方法[1](无论是化学分析法,还是仪器分析法)都需在强酸介质中以强氧化剂消解水样,以致分析周期长,试剂消耗量大,易造成二次污染,且无法真正实现在线连续监测的需求。基于紫外光谱法直接测定 COD 的方法虽然是一种无需样品前处理的绿色检测技术[2],但是只能测量水中的芳香族和带共轭双键的有机物,难以全面反映污染水体的其它还原性有机物质。利用 PbO_2 电极的高导电性、高过氧电势和耐腐蚀等特点,通过电催化阳极电生羟基自由基(·OH)以彻底氧化降解水体中还原性有机物,是一种无需外加氧化剂和消解水样而直接快速测定 COD 的新方法[3]。近年来为了提高 PbO_2 电极的催化活性和使用寿命,人们研究了氟掺杂纳米 PbO_2 电极和铂基 PbO_2 镀层电极[4-5],但由于制备工艺复杂、价格昂贵,镀层附着力较差等问题其实际应用一直受限。

本文以新型高析氧过电势的 Ti/PbO_2 电极为工作电极组成三电极体系,对其在还原性有机物水溶液中恒电位电解时的电流响应与 COD 的相关性进行了研究,实现了以电化学安培法直接测定 COD。通过对电解电压和时间、电解质浓度及电极再生等因素的考察与探讨,确定了适宜的测试条件。其与标准法对照用于实际水样中 COD 的测定可实现 RE <3%,且测定

收稿日期: 2010-11-22

基金项目: 陕西省工业攻关计划资助项目(2009K08-17)。

作者简介: 杜宝中(1958-),男,陕西米脂人,教授,研究方向为电化学与电分析化学。E-mail:bzhdu@xaut.edu.cn。

过程中只需加入少量惰性电解质,勿需酸化消解,无二次污染,操作简便,测量周期短。因此在环境水体的实时在线监测 COD 中有着良好的应用前景。

1 实验部分

1.1 方法原理

PbO_2 电极是一种半导体电极,在阳极极化下 PbO_2 晶格中的空穴受激发,与吸附在阳极表面的水分子或者 OH^- 发生反应,生成具有很高氧化电位的羟基自由基(·OH),可迅速氧化水体中的有机物。其反应机理[5-6]为:

$$PbO_2 + H_2O \rightarrow PbO_2[\cdot OH] + H^+ + e^- \quad (1)$$

$$PbO_2 + OH^- \rightarrow PbO_2(\cdot OH) + e$$

$$R + PbO_2[\cdot OH]_z \rightarrow z/2CO_2 + PbO_2 + zH^+ + ze^- \quad (2)$$

式中,R 表示有机物。·OH 被消耗的同时 PbO_2 工作电极上的电流将产生变化,保持工作电极电位恒定时电流的变化与水中有机物的含量成正比关系。若用葡萄糖溶液为 COD 的标准样品来绘制电流与 COD 值的标准曲线,则测量样品溶液电解时的电流值即可求得其 COD 值。

1.2 仪器与试剂

Ti/PbO_2 电极(自制),铂电极(江苏江分电分析仪器有限公司),饱和甘汞电极(外盐桥充以 1 mol/L KNO_3,上海精密科学仪器有限公司),CHI660b 电化学工作站(上海辰华仪器公司),HJ-3 数显恒温磁力搅拌器(常州国华电器有限公司),D/max-3C 型自动 X 射线衍射仪(日本理学)。采用 Cu 阳极,石墨单色器,电压 40 kV,电流 30 mA,狭缝为 DS1°、SS1°、RS 0.15 mm。扫描范围(2θ)为 10°~90°。

葡萄糖标准溶液:准确称取 1.032 1 g 葡萄糖,溶于 1 L 去离子水中,COD 值为 1 000 mg/L。

电解质溶液:0.1 mol/L Na_2SO_4;再生溶液:0.5 mol/L Na_2SO_4。

实验所用试剂均为分析纯,水为去离子水。

1.3 Ti/PbO_2 电极的制备

文献报道[7]制备 Ti/PbO_2 电极的方法是将 Ti 基经打磨和表面洁净处理后,分别电沉积 α-PbO_2 和 β-PbO_2 层制成,其缺点是 PbO_2 镀层附着力差,易剥落。为此,实验将 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$、$SbCl_3$ 按一定比例用盐酸溶解后,再溶于正丁醇和乙二醇作为底层涂液,然后均匀地涂刷于 Ti 基片上,在烘箱中于 120℃~140℃干燥 15 min,反复 5~10 次,最后在马弗炉中于 450℃~500℃焙烧 1 h。

以 PbO(饱和)-3.5 mol/L NaOH 溶液为电镀液,涂敷后的 Ti 片为阳极,不锈钢为阴极,镀液温度 45℃,控制电流密度 50 mA/cm^2 电沉积 30 min,即在钛片上镀上一层 α-PbO_2 层。用去离子水洗净后,再置于 200 g/L $Pb(NO_3)_2$-7g/L HNO_3-0.5 g/L NaF 的电镀液中,控制电流密度 25 mA/cm^2,镀液温度 65℃,电沉积 2 h,可在 α-PbO_2 层上沉积 β-PbO_2 层,用去离子水洗净即可。依此法制成的电极 PbO_2 层附着力强,不易剥落。

1.4 测定方法

采用 Ti/PbO_2 电极、饱和甘汞电极、Pt 电极的三电极体系,在一定的工作电极电位和搅拌下,于 20 mL 电解液中分别加入 5 mL 不同浓度的葡萄糖标准溶液,反应 1.5 min,测其电流值,绘制电流值与 COD 值的标准曲线。于相同条件下加 5 mL 样品测电流值求 COD。每次测量后将电极放入再生液中,搅拌下保持工作电极电位 1.8 V,再生 2 min。去离子水搅拌洗涤 1~2 min,进行下次测定。

2 结果与讨论

2.1 电极形貌分析与极化电位

Ti 基上采用涂敷热分解法制备锡/锑氧化物底层,可以避免电沉积 PbO_2 时生成不导电的 TiO_2,同时可提高基体与 PbO_2 的结合力和导电性,以增加电极的使用寿命和机械强度。

由电极的表面形貌 SEM 图(见图 1)可以看出,电极表面晶体发育良好,颗粒化程度高,晶粒分布均匀、致密,且无裂纹等缺陷。这将有效增加电极的比表面积,提高电极的电催化活性。

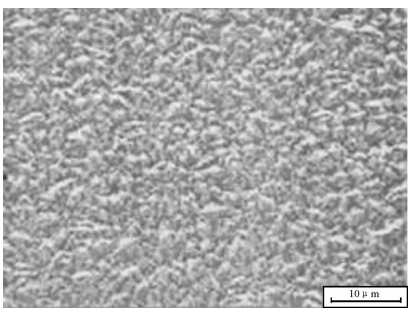

图 1 电极表面形貌 SEM
Fig. 1 SEM image of electrode

由图 2 可见,在 2θ = 25.354°、31.936°、36.190°、49.070°、52.068°、54.231°、58.763°、60.676°处出现衍射峰,这与 JCPDS 卡片中的标准 β-PbO_2 图谱相吻合,说明制备的 PbO_2 电极表面层主要成分为 β-PbO_2。Pt 电极和 Ti/PbO_2 电极的极化曲线测试结果表明,新型 Ti/PbO_2 电极的析氧过

电势(1.75 V 下同)较 Pt 电极(1.53 V)提高了 0.22 V(见图 3)。而高的析氧过电势可有效抑制阳极发生析氧反应,利于羟基自由基的形成,同时又可确保较高的电流效率。其析氧过电势的提高可能是氟化物掺杂所致。

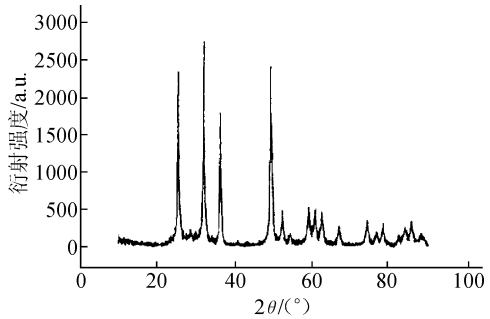

图 2 电极表面层 XRD 谱图
Fig. 2 XRD spectra of electrode surface

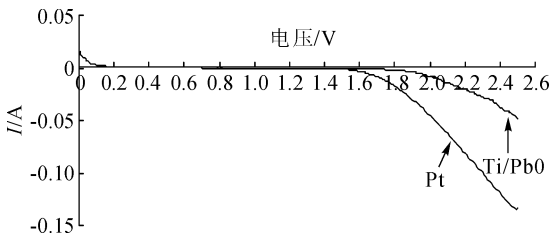

图 3 电极阳极极化曲线
Fig. 3 Polarization curve of electrode

2.2 测量条件的选择

2.2.1 工作电压

在搅拌下控制电压在 0 ~ 2.0 V 范围内进行恒电位电解。结果表明在 0 ~ 1.1 V 范围内电流很小,但超过 1.1 V 时电流迅速增大,当电压超过 1.75 V 时 Ti/PbO_2 电极表面已产生气泡,说明有氧气析出。考虑到外加电压过大,对电极寿命的影响以及导致体系中其他组分可能发生的电极反应,本实验选择工作电极电位为 1.2 ~ 1.6 V、电解液浓度为 0.02 mol/L,测定 COD 值为 20 ~ 200 mg/L 葡萄糖标准溶液中的电流响应值,并对各组数据进行线性回归,结果见表 1。

表 1 工作电极电位对电流值的影响
Tab. 1 The influence of working electrode potential on current value

电压/V	1.2	1.3	1.35	1.4	1.45	1.5	1.6
R^2	0.915 8	0.945 1	0.958 7	0.962 8	0.946 4	0.926 8	0.911 8

由表 1 知工作电极电位在 1.35 ~ 1.45 V 时为电流值的稳定区域,COD 浓度与电流值的线性关系好。故确定工作电极电位 1.4 V。

2.2.2 电解液浓度

控制工作电极电位 1.4 V,考察电解液浓度对电流值的影响。分别取不同浓度的 Na_2SO_4,测定 COD 值为 20 ~ 200 mg/L 葡萄糖标准溶液的电流值,对各组数据进行线性回归,见表 2 所示。

表 2 电解液浓度对电流值的影响
Tab. 2 The influence of electrolyte concentration on current value

Na_2SO_4 /(mol · L^{-1})	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
R^2	0.941 7	0.964 2	0.950 4	0.929 0	0.907 2

实验结果表明,Na_2SO_4 浓度越高反应速度越快,Na_2SO_4 浓度越低反应速度越慢,两种情况下其相关性均较差,当 Na_2SO_4 浓度为 0.02 mol/L 时,电流值与 COD 的线性关系较好,测量范围较宽。故确定 Na_2SO_4 浓度为 0.02 mol/L。

2.2.3 测定时间

控制工作电极电位 1.4 V,电解液浓度 0.02 mol/L,COD 浓度为 60 mg/L 葡萄糖标准溶液,测定反应体系中电流随时间的变化曲线,如图 4。

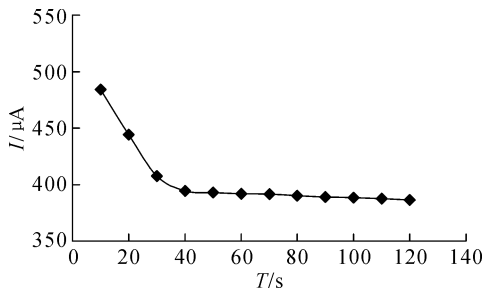

图 4 测定时间与电流的关系
Fig. 4 The relationship between determination time and current value

从图 4 可以看出,电解 40 s 后电流已基本趋于稳定,但实验选择测定时间应大于 40 s。原因是测定时间太短反应体系还没有完全平衡,受溶液中传质速率和电极/溶液界面反应动力学因素的控制,测定时间太长则由于有机物被电解从而增加了溶液中的无机离子,电解液浓度增大电流值与 COD 值之间的线性范围变窄。因此选择测定时间为 1.5 min。

2.3 再生条件的确定

2.3.1 再生电压

由电极反应机理可知,在电解过程中 PbO_2 电极表面会形成一层水合膜(PbO_2[· OH]),易造成大量电荷的累积。因此,为了保证每次测量时电极表面的一致性和测量结果的重现性,须在每次测量后对电极进行再生,以消除测量状态时堆集在电极

周围的电荷,使工作电极恢复到初始状态,同时清洗测量池及电极表面。实验以增大电位气泡法进行电极再生,将电极置于再生液中,在搅拌下增大工作电极电位并观察电极表面产生的气泡。电极再生的原理如方程式(3)所示。

$$PbO_2[\cdot OH] \rightarrow 1/2O2 + H^+ + e^- + PbO_2 \quad (3)$$

由实验结果可知,再生电压增加到1.8 V时,工作电极和辅助电极的表面有大量气泡生成,表明电极得到充分再生。

2.3.2 再生时间

将测量后的 Ti/PbO_2 电极,用去离子水清洗,浸入再生液电解再生。测定不同再生时间的电流值,对各组数据进行线性回归,结果见表3。

表3 再生时间对电流值的影响

Tab.3 The influence of refresh time on current value

再生时间/min	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
R^2	0.940 6	0.982 0	0.994 4	0.996 4	0.998 2

电极再生的目的是消除堆积在电极表面的电荷,并同时清洗电极表面的吸附物。因此再生的时间越长,电极表面的一致性和测量结果的重现性就越好。但为了缩短测量周期在精度要求范围内应尽量缩短再生时间。由表3可知,当再生时间≥2 min时,电极已得到充分再生。

2.4 工作曲线

将葡萄糖配成系列COD标准溶液,工作电极电位1.4 V,电解液(Na_2SO_4)浓度0.02 mg/L,搅拌下电解1.5 min后测定其电流值。得到电流值与COD的关系曲线,见图5。

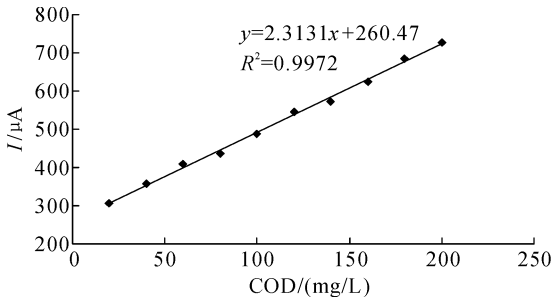

图5 工作曲线

Fig.5 Calibration curve for COD

由图5可知,在COD为20~200 mg/L时电流值与COD之间呈线性关系。线性方程式 $y = 2.3131x + 260.47$,相关系数 $R^2 = 0.997\ 2$,检出限10 mg/L。实验同时验证了在邻苯二甲酸氢钾和草酸标准溶液中电流值与COD之间的线性关系。本文制备的 Ti/PbO_2 电极连续使用90 d电流值无明显变化。

2.5 精密度

分别对以葡萄糖配制不同浓度的COD标准溶液进行6次测定,考察方法的精密度,结果见表4。

表4 精密度

Tab.4 The precision

COD值/(mg/L)	I/μA						平均值/μA	SD	RSD/%
50	395.5	388.5	383.3	374.6	385.2	378.8	384.3	7.34	1.91
100	493.6	483.6	474.2	479.2	487.3	471.1	480.2	9.99	2.08
150	594.6	605.4	591.3	582.7	576.5	567.2	586.3	13.66	2.33

2.6 pH的影响

实验表明,随着pH值的增大,电流响应增大;当pH>8时,对电流响应的影响不大;而pH过高会导致有机降解产物在电极表面的积累和吸附,减少电极表面的活性位。当pH<1.5时,不利于·OH的生成。故控制pH值在1.5到8之间。

2.7 氯离子的影响

在各种测定COD的方法中,Cl^-是主要的干扰因素,须加 $HgSO_4$ 予以消除。采用电化学方法测定COD时由于 Cl^- 被氧化而消耗羟基自由基,同时 Cl^- 阳极放电而产生干扰。因此应避免 Cl^- 的存在或引入。实验表明 Cl^- 浓度大于10 mg/L时产生干扰,可加入 $HgSO_4$ 消除。此外,为了避免饱和甘汞电极KCl参比液的渗漏对测定结果产生影响,外盐桥添加1 mol/L KNO_3 最宜。

2.8 实际水样测定

在确定的测试条件下,不同水样与标准回流法[8]进行对照测定,结果如表5。

表5 实际水样测定

Tab.5 Determination results of samples

样品	理论值/(mg·L⁻¹)	标准法/(mg·L⁻¹)	本法/(mg·L⁻¹)	相对误差/%
邻苯二甲酸氢钾	50	50.3	51.13	1.65
河水1#	—	65.2	64.32	-1.35
河水2#	—	38.7	39.72	2.64
河水3#	—	76.3	78.26	2.57
废水1#	—	376.5	382.7	1.65

由表 5 测定结果可知，本法与标准方法对照，RE <3%，有较好的一致性。

3 结 论

以 Ti/PbO_2 电极为工作阳极，与 Pt 片辅助电极和饱和甘汞参比电极组成三电极体系，在实验优化的测试条件下采用安培法直接测定水体中 COD，与标准回流法对照用于实际样品测定，结果吻合性较好。表明恒电位电生羟基自由基氧化有机物直接测定 COD 的方法可行。此法测定 COD，仅需加入少量惰性电解质，无二次污染，勿需消解试样，简便快速，易于实现在线自动检测。电极经简单再生，可多次使用，重现性良好。因此具有推广应用价值。

参考文献：

[1] 杨彤，李雪梅，程晓菁，等. 四种化学需氧量测定标准方法的比较[J]. 中国环境监测，2010，26(1)：15-20.
Yang Tong, Li Xuemei, Cheng Xiaoqing, et al. The comparison of four standard methods for chemical oxygen demand[J]. Environmental Monitoring in China, 2010, 26(1): 15-20.

[2] 赵友全，王慧敏，刘子毓，等. 基于紫外光谱法的水质化学需氧量在线检测技术[J]. 仪器仪表学报，2010，31(9)：1297-1231.
Zhao Youquan, Wang Huimin, Liu Ziyu, et al. Novel-method for on-line water COD determination using UV spectrum technolog[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2010, 31(9): 1297-1231.

[3] 刘学文，Mike P L. 一种新型 COD 在线自动监测仪[J]. 分析仪器，2002，(2)：15-17.
Liu Xuewen, Mike P L. A novel online automatic COD monitor[J]. Analytical Instrument, 2002, (2): 15-17.

[4] 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[J]. 科学通报，2009，54(21)：3241-3250.
Zheng Qing, Han Haibo, Zhou Baoxue, et al. Progress in new methods for rapid determination of chemical oxygen demand(COD)[J]. Chinese Science Bull, 2009, 54(21): 3241-3250.

[5] Li J Q, Li L T, Zheng L, et al. Amperometric determination of chemical oxygen demand with flow injection analysis using F-PbO_2 modified electrode[J]. Anal China Acta, 2005, 548(1-2): 199-204.

[6] Comninellis C, Pulgarin C. Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO_2 anodes[J]. Apply Electrochem, 1991, 21(8): 703-708.

[7] 谢振伟，于红，但德忠，等. 电化学法直接快速测定 COD_{Cr} 初步研究[J]. 环境工程，2004，22(3)：60-63.
Xie Zhenwei, Yu Hong, Dan Dezhong, et al. Preliminary study on electrochemical method for direct and rapid determination of COD_{Cr}[J]. Environmental Engineering, 2004, 22(3): 60-63.

[8] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法[M]. 第 4 版. 北京：中国环境出版社，2002.

（责任编辑　李虹燕）