

文章编号:1001-5132(2008)02-0251-04

# 二氧化钛紫外光在线消解测定 COD 的研究

赵 燕, 但德忠

(宁波大学 生命科学与生物工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要:以TiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>协同光催化氧化体系为基础,结合流动注射分析方法建立了一种快速测定水样中化学需氧量(COD)的简便方法.该方法测试速度快,不需有毒、昂贵的试剂,具有广阔的应用前景. COD含量在10~100 mg·L<sup>-1</sup>和100~1000 mg·L<sup>-1</sup>范围内,吸光度与COD含量均呈良好的线性关系;测定30 mg·L<sup>-1</sup>和300 mg·L<sup>-1</sup>的COD标准溶液, RSD 5.1%(n=7);将本系统应用于实际环境水样测定,与国家标准分析方法测定结果相符.

关键词:化学需氧量;二氧化钛;在线分析;光催化氧化

中图分类号:X832

文献标识码:A

化学需氧量(COD)是评价水体污染的重要指标之一. COD测定的主要方法有高锰酸盐指数法和重铬酸钾氧化法<sup>[1]</sup>. 高锰酸盐指数法对有机物的氧化率较低,适用于饮用水、水源水和地面水的测定. 重铬酸钾氧化法测定结果准确、重现性好,但要消耗昂贵的硫酸银和毒性大的硫酸汞,造成严重的二次污染,且加热消解时间长,耗能大,缺点十分明显. 为此,寻找一种快速、简便、可靠的COD测定方法是目前分析科学和环境科学的研究热点之一.

近年来,利用半导体氧化物如TiO<sub>2</sub>光催化剂的强氧化性降解有机污染物,修复环境的技术引起了人们极大的关注,并将此技术应用于COD的测定中<sup>[2-6]</sup>. 艾仕云等<sup>[3]</sup>提出纳米ZnO和KMnO<sub>4</sub>协同氧化体系,并据此建立了测定COD的方法,所得结果的可靠性和重现性与标准法相当. 此外,他们还使用K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>氧化剂、纳米TiO<sub>2</sub>光催化剂测定COD<sup>[4]</sup>. 通过光催化还原K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>生成的Cr<sup>3+</sup>浓度变化,可以获得样品的COD值. 但反应仍需恒温搅拌,反应液需

离心过滤,操作烦琐,不能在线快速分析.

本实验利用TiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>的协同光催化氧化效应,提出了TiO<sub>2</sub>紫外光催化氧化测定COD的方法. 催化剂TiO<sub>2</sub>在紫外光照射下,激发态TiO<sub>2</sub>表面形成了空穴-电子对,空穴-电子对与被表面吸收的物质(如氧气)发生反应,同时在水溶液中产生能分解有机物的高活性自由基(O<sub>2</sub><sup>·-</sup>, ·OH等),从而将有机物分子降解为CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O等无机小分子物质. 该方法不会产生二次污染,在常温常压下进行. 同时,实验引入了流动注射技术,大大提高了检测效率.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

精密主动型蠕动泵(LEAD-1,保定兰格恒流泵有限公司);分光光度计(721A型,四川分析仪器厂);在线紫外消解器(自制,紫外灯15W);数字万用表(UT60E,优利德科技有限公司);超声波

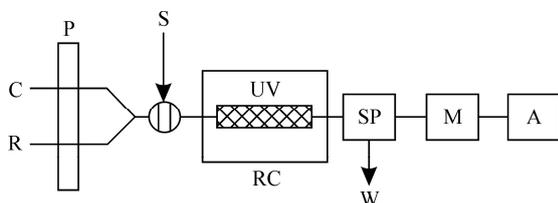
(KQ100-DB, 上海天普分析仪器有限公司); 聚四氟乙烯反应管(0.8 mm i.d, 西安瑞迈电子科技有限公司).

COD标准溶液  $1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ : 称取 120 下烘干 2 h 的邻苯二甲酸氢钾 0.852 0 g 溶于水中, 并稀释至 1 L;  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液的配制: 120 干燥  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  2 h, 然后称取 12.258 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶于蒸馏水稀释到 1 000 mL;  $2\ \text{mol}\ \text{L}^{-1}\ \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液.

实验所用试剂均为分析纯, 光催化剂 P25  $\text{TiO}_2$  粉末(德国 Degussa 公司).  $\text{TiO}_2$  反应管制备方法见文献[7]. 实验用水为二次蒸馏水.

## 1.2 实验方法

按图 1 所示, 采用高精度主动式蠕动泵以一定流速将 R( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) 与 C( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 泵入流路与手动注射的样品 S 混合, 在 RC 紫外光消解器中反应, 通过 SP 分光光度计于 600 nm 波长处测定  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  还原成  $\text{Cr}^{3+}$  产生的吸光度值进行定量.



C: 载流( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); R: 氧化剂( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ); P: 蠕动泵; S: 样品或标准溶液; RC: 紫外光消解器; UV: 紫外灯; SP: 分光光度计; W: 废液; M: 万用表; A: 计算机

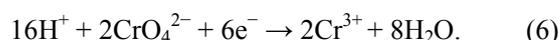
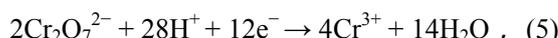
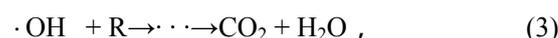
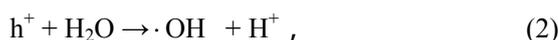
图 1  $\text{TiO}_2$  紫外光在线消解测定 COD 流程

## 2 结果与讨论

### 2.1 协同光催化氧化机理

$\text{TiO}_2$  在紫外光的照射下产生具有高度活性的空穴 - 电子对. 其中空穴 ( $h^+$ ) 与水反应生成  $\cdot\text{OH}$ , 空穴与  $\cdot\text{OH}$  均具有强氧化能力, 能与吸附在  $\text{TiO}_2$  表面的有机化合物反应, 使有机物氧化为  $\text{CO}_2$  与  $\text{H}_2\text{O}$ . 此时溶液中共存的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  作为电子受体则通过接受  $\text{TiO}_2$  表面上的光生电子而被还原, 从而减少了光生电子与空穴的复合机会, 提高了协同体系的氧化

能力. 由于  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  的还原与有机物的氧化降解是按化学计量关系协同进行的<sup>[5]</sup>, 因此可以通过测定体系中  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  浓度的变化值来间接测定水样中的 COD 值. 本体系的主要反应如下:



### 2.2 溶液 pH 值的影响

以下单因素实验均使用 COD 含量为  $30\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $300\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的邻苯二甲酸氢钾(KHP)标准溶液. pH 值对 COD 测定的影响如图 2 所示. 降低光催化反应体系的 pH 值对测定有利. 考虑到随后实验中  $\text{TiO}_2$  催化剂的影响, P-25  $\text{TiO}_2$  的等电点 pH 值是 6.25, 当  $\text{pH} < 6.25$ ,  $\text{TiO}_2$  表面呈正电性而容易吸附  $\text{CrO}_7^{2-}$ ; 当酸性太强时,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  的氧化 - 还原电势较高, 对有机物的氧化能力较强, 因此使得反应体系对有机物的氧化过程主要是  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  的均相氧化, 而影响了  $\text{TiO}_2$  的异相光催化氧化<sup>[4]</sup>. 因此, 经综合考虑, 本实验选用  $0.6\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的硫酸.

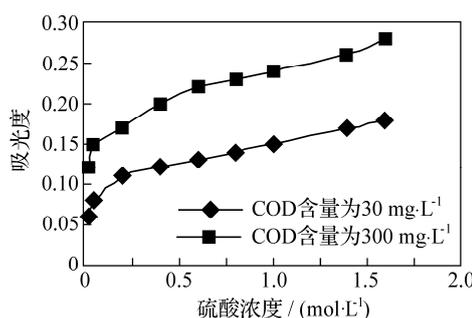


图 2 硫酸浓度与吸光度的关系曲线

### 2.3 重铬酸钾浓度的影响

从图 3 可看出, 随着  $C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$  浓度的增加吸光度呈增加趋势, 当  $C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$  浓度大于  $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 吸光度增加趋势缓慢. 考虑到  $C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$  浓度对  $\text{TiO}_2$  光催化氧化能力的影响<sup>[8,9]</sup>, 本实验选用  $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

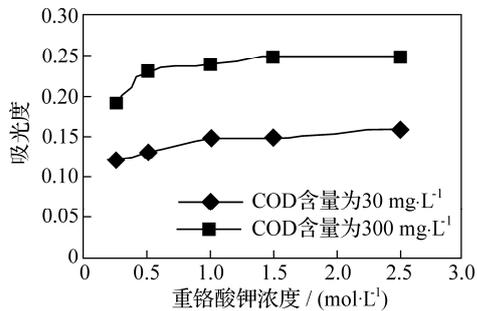


图3 重铬酸钾浓度与吸光度的关系曲线

## 2.4 流速的影响

从图4可以看出,流速越快,吸光度下降越快,表明反应越不完全。但流速过慢,采样频率要受到影响。如若选择流速为 $0.50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,采样频率可以达到5 min一个样品。综合考虑上述两方面,本实验选择流速为 $0.50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

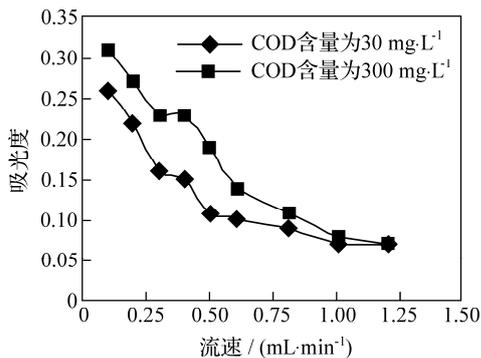


图4 流速与吸光度的关系曲线

## 2.5 进样环体积及其反应圈长度的影响

固定其他实验条件,在 $50 \sim 300 \mu\text{L}$ 范围内,研究进样环体积对测定结果的影响。结果表明,随着进样环体积增加,吸光度增加,但体积到 $200 \mu\text{L}$ 后,吸光度不再增加,反应圈长度越长,反应越充分,但是过长,会增加反应时间,造成生成物在管道内的滞留,而且由于对流引起生成物浓度的降低,使吸光度减小。综合考虑进样环体积和反应圈长度,进样环采用 $200 \mu\text{L}$ ,反应圈长度为 $250 \text{ cm}$ 。

## 2.6 校准曲线及精密度

在上述最佳条件下,KHP标准溶液在 $10 \sim 1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内有良好的线性关系。为了提高测定的准确度,校准曲线分段绘制,见表1。对 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的KHP溶液7次测定结果的

RSD小于5.1%。

表1 校准曲线范围和回归方程

浓度范围 X/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	回归方程	相关系数
10 ~ 100	$Y = 0.0009X + 0.1065$	0.9904
100 ~ 1000	$Y = 0.0002X + 0.1835$	0.9964

## 2.7 水样分析

与国家标准方法对照,对不同废水样,采用本法与国家标准方法测定,结果见表2。

表2 水样中COD测定结果( $n=3$ )

水样	本法结果/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	国家标准方法结果/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
实验室废水	337	324
制药废水	492	503
生活污水	107	110

## 参考文献:

- [1] 国家环保局编委会. 水和废水检测分析方法[M]. 北京: 中国环境出版社, 1989.
- [2] Kim Y C, Lee K H, Sasaki S, et al. Photocatalytic sensor for chemical oxygen demand determination based on oxygen[J]. Electrode Anal Chem, 2000, 72:3 379-3 382.
- [3] 艾仕云, 李嘉庆, 杨娅, 等. 一种新的光催化氧化体系用于化学需氧量的测定研究[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25:823-826.
- [4] Ai Shiyun, Li Jiaqing, Yang Ya, et al. Study on photocatalytic oxidation for determination of chemical oxygen demand using a nano-TiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> system[J]. Anal Chim Acta, 2004, 509:237-241.
- [5] 丁红春, 柴怡浩, 张中海, 等. 光催化氧化法测定地表水化学需氧量的研究[J]. 化学学报, 2005, 63(2):148-152.
- [6] Chen J, Zhang J, Xian Y, et al. Preparation and application of TiO<sub>2</sub> photocatalytic sensor for chemical oxygen demand determination in water research[J]. Water Research, 2005, 39(7):1 340-1 346.
- [7] Gary K C Low, Matthews R W. Flow-injection detection of organic contaminants in water using an ultraviolet-mediated titanium dioxide film reactor[J]. Analytica Chimica Acta, 1990, 231:13-20.
- [8] Deng B, Stone A T. Surface-catalyzed chromium(VI)

reduction: Reactivity comparisons of different organic reductants and different oxide surfaces[J]. Environ Sci Technol, 1996, 30:2 484-2 494.

[9] Deng B, Stone A T. Surface-catalyzed chromium(VI) reduction: The  $\text{TiO}_2$ -Cr(VI)-Mandelic acid system[J]. Environ Sci Technol, 1996, 30:463-472.

## Study on the Determination of Chemical Oxygen Demand Using On-line $\text{TiO}_2$ -UV Photocatalytic Oxidation Detection

ZHAO Yan, DAN De-zhong

( Faculty of Life Science and Biotechnology, Ningbo University, Ningbo 315211, China )

**Abstract:** Based on a  $\text{TiO}_2$ - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  photocatalytic oxidation system, a rapid determination method of chemical oxygen demand (COD) with flow injection is proposed. The method can respond linearly to COD of potassium hydrogen phthalate (KHP) in the range of  $10\sim 100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  and  $100\sim 1\ 000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . For COD  $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  and  $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , the RSD  $\leq 5.1\%$  ( $n=7$ ). The system is applied to determine the COD of the water sample, and the results come up satisfactorily.

**Key words:** chemical oxygen demand;  $\text{TiO}_2$ ; on-line analysis; photocatalytic oxidation

**CLC number:** X832

**Document code:** A

(责任编辑 史小丽)