

仪器装置与实验技术

DOI: 10.3724/SP.J.1096.2010.01227

二氧化钛纳米管阵列光电催化测定地表水化学需氧量

董超平 张嘉凌 李金花 陈红冲 周保学*

(上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240)

摘要 利用 TiO_2 纳米管阵列 (TNA s) TNA s 和薄层反应器 (TCR) 体积小、传质快、反应时间短的特点, 建立了光电催化测定地表水化学需氧量 (COD) 的新方法。本方法对于地表水 COD 值的测定呈线性关系, 线性回归方程为 $Q_{\text{net}} = -0.18105\text{ThCOD} + 0.15444$, $r=0.9903$, 检出限为 0.30 mg/L ; $\text{RSD} < 5\%$; 分析时间 $< 2 \text{ min}$, 适宜 pH 范围是 $4 \sim 10$, Cl^- 不干扰。通过地表水实际水样分析表明, 本方法能够克服重铬酸钾法 (COD_{Cr}) 和高锰酸钾指数法 (COD_{Mn}) 的缺陷, 测定结果可靠, 稳定, 重现性好, 能够准确、快速地测定地表水的 COD 含量, 是一种极值得推广应用的测定 COD 的新方法。

关键词 光电催化; 化学需氧量; 薄层反应器; 二氧化钛; 纳米管阵列电极

1 引言

近年来, 尽管水污染控制技术快速发展, 但仍有大量未经处理的有机废水通过不同途径进入水体, 使江、河、湖等地表水的污染控制和监测愈加困难。传统的地表水有机物浓度的监测方法面临着新的挑战。

目前, 地表水化学需氧量 (COD) 监测方法主要有重铬酸钾氧化法 (COD_{Cr}) 和高锰酸钾指数法 (COD_{Mn})。 COD_{Cr} 法氧化性较强, 重现性较好, 测量范围宽, 适应范围广。但由于其检出限为 10 mg/L , 因此不适用于 COD 低于 10 mg/L 地表水的 COD 分析。该法分析时间长, 易产生二次污染, 且对于某些难降解的有机物 (如呋喃、吡啶、有机羧酸化合物等) 氧化能力极弱, 对于含有该类物质的水体, 其测定偏差大^[1-3]。 COD_{Mn} 法在氧化大多数有机物时, 仅表现出弱的氧化能力^[4]。显然, 无论是 COD_{Cr} 法或是 COD_{Mn} 法均存在严重缺陷, 特别是对于被难降解污染物污染的地表水, 更难以反映其实际的有机物含量和真实的污染状况。近年来, 通过纳米 TiO_2 光电催化过程产生的空穴及羟基自由基氧化有机物建立的 COD 测定方法备受关注^[5]。纳米 TiO_2 光电催化过程产生的空穴和羟基自由基具有极强的氧化能力, 可以氧化几乎所有有机污染物, 并能将有机物转化为 CO_2 和 H_2O 。文献 [6~11] 对纳米 TiO_2 光催化测定 COD 的方法进行了研究, 取得了明显进展。然而有关纳米 TiO_2 光催化测定 COD 方法中, 方法的稳定性、可靠性、可操作性以及可在线监测等实际应用过程的关键问题, 仍依赖于新的理论与技术的突破^[5]。

本课题组基于 TiO_2 纳米管阵列 (TNA s) 高效的光电催化氧化性^[12-16] 和薄层反应器 (TCR) 体积小、传质快、反应时间短的特点, 建立了一种测定 COD 的新方法^[15, 16]。本方法具有快速、准确、稳定、绿色化和便于在线监测等特点, 适用于监测含有难降解有机污染物的水体。在前期工作^[15, 16] 的基础上, 本方法有效地解决了 COD_{Cr} 法和 COD_{Mn} 法在测定低浓度 COD 时存在的缺陷, 并应用于地表水 COD 的监测。

2 实验部分

2.1 仪器

CH1601b 电位仪 (美国 CH 仪器公司); UV-A 紫外辐照器 (北京师范大学光电仪器厂); LED 点光源照射机 (365 nm, 香港蓝谱里克有限公司); Sirion 200 场发射扫描电子显微镜 (SEM, 荷兰 Philips 公司);

2010-01-14 收稿; 2010-04-04 接受

本文系中国高技术研究发展计划 (Na 2009AA063003)、国家自然科学基金 (Na 0677039)、上海市科委纳米科技专项 (Na 05nm05004) 资助

* E-mail: zhoubaoxue@sjtu.edu.cn

BRUKER-AXS 8 ADVANCE X射线粉末衍射仪 (XRE, 德国 BRUKER 公司); 恒温磁力搅拌器 (上海志威电器有限公司)。实验用水为超纯水。

2.2 TNA s 电极的制备及其组装

参照电化学阳极氧化法制备 TNA s 电极^[12, 17]。将样品置于马弗炉中, 500 °C 烧结 3 h。衍射 (XRD) 分析表明, 得到的 TNA s 其晶相结构为锐钛矿型。

TCR 的具体结构参见文献 [15, 16], 反应池体的薄层厚度为 0.1 mm, 池体体积 0.785 μL, 石英窗 = 1 cm, 用于通过紫外光。

2.3 水样预处理

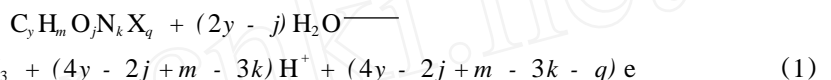
实际水样取自地表水, 经过 0.45 μm 的微孔滤膜过滤后使用。

3 结果与讨论

3.1 TCR 测定有机污染物的适应性及其与理论 COD 的关系

3.1.1 COD 测定原理

有机物在 TCR 电极上氧化过程可以用如下化学式表示:



N 和 X 分别表示氮和卤原子, 有机物中的碳, 氢, 氧, 氮和卤素的原子数量分别用 y, m, j, k, q 表示。

根据法拉第定律, 当有机物完全矿化时, 理论 COD (ThCOD) 与有机物质氧化过程理论电子转移的库仑电量 (Q_{net}) 相关^[16, 17]:

$$ThCOD = K Q_{net} \quad (2)$$

以标准样品的 ThCOD 与样品有机物完全矿化的库仑电量 (Q_{net}) 作校准曲线, 由此可测定实际水体的 COD 值。图 1 是用 TCR 测定 37.5 mg/L 的葡萄糖, 连续测 7 次的电流时间曲线。由图 1 可知, 平均 $Q_{net} = 53.05$ mC, RSD = 3.02%, 表明本方法具有良好的稳定性和重现性。

3.1.2 TCR 方法的适应性及其分析性能

选取了不同种类有机物, 在 TCR 中测定每种有机物不同的 ThCOD 与完全矿化的库仑电量的关系 (Q_{net} -ThCOD)。图 2 给出了多种化合物的 Q_{net} -ThCOD 的关系曲线, 其中葡萄糖和邻苯二甲酸氢钾分别是 COD_{Mn} 法和 COD_{Cr} 法用于测试 COD 的标准物质, 烟酸是一种典型的吡啶类难降解的有机物。由图 2 可见, COD 在 0 ~ 50 mg/L 范围内, ThCOD 与 Q_{net} 呈良好的线性关系, 表明本方法无论是对易降解的化合物还是难降解的化合物均能彻底氧化, 准确测定, 其相应的线性回归方程为 $Q_{net} = -0.18105 ThCOD + 0.15444$, $r = 0.9903$ 。本方法的检出限为 0.30 mg/L。

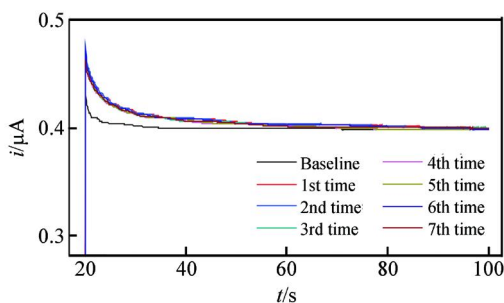


图 1 37.5 mg/L 的葡萄糖在 TCR 中降解的光电流时间曲线

Fig 1 Current-time curve of glucose (37.5 mg/L) in thin-cell reactor (TCR)

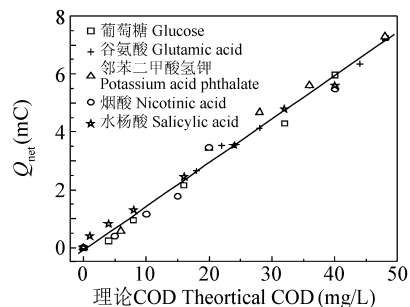


图 2 有机物的理论 COD 与 Q_{net} 的线性关系

Fig 2 Linear relation between net charge (Q_{net}) and chemical oxygen demand (COD) value

分别对 COD 为 30 mg/L 的葡萄糖标准溶液以及 27.3 mg/L 的江水平行实验 6 次, 测得其 RSD 为 2.3% 和 3.8%。实验表明, 利用 TCR 测定 COD < 50 mg/L 的样品, 所需氧化时间 < 2 min, 重现性好。因此本方法比传统的 COD_{Cr} 法和 COD_{Mn} 法更快捷。

3.2 溶液 pH 值的影响

选择 COD 为 20 mg/L 的葡萄糖溶液为标准溶液,用 NaOH 和 H₂SO₄ 分别将其 pH 值调至 2, 4, 6, 8, 10 和 12,考察了溶液 pH 值对测定结果的影响,在 pH < 2 时,测得的 COD 值明显低于 ThCOD 值,偏差 (RD) 高达 -52.40%;当 pH > 10 时,测得的 COD 与 ThCOD 值的偏差明显增加;在 pH 4 ~ 10 之间,测定 COD 的结果不受 pH 值的影响,并且与 ThCOD 值几乎相等, RD < 3.6%。因此应用 TCR 测定 COD 的适宜 pH 范围为 4 ~ 10。

3.3 Cl⁻ 的影响

在 COD 的测定中, Cl⁻ 是主要的干扰离子。但未被污染的河流、湖泊、地下水等的 Cl⁻ 含量一般低于 20 mg/L。本研究主要针对地表水低浓度 COD 的测定,结果表明,在 Cl⁻ 浓度 < 50 mg/L 时,对 COD 的测定没有影响。如 Cl⁻ 浓度为 30 mg/L 时,本方法的 RSD = 2.7%。

3.4 回收率实验

表 1 为 4 种废水加标回收实验的结果。加标回收率为 90% ~ 104%。

表 1 废水加标回收率 (COD, mg/L)

Table 1 Results of recovery experiment

废水样 Water sample	样品 COD COD of sample (mg/L)	加入 COD COD added (mg/L)	实测 COD Found (mg/L)	回收率 Recovery (%)
污水处理厂出水 Municipal wastewater treatment plant effluent	17.3	10	27.3	100
黄浦江水 Huangpu River	26.7	10	35.7	90
樱桃河水 Yingtao River	36.3	10	47.2	109
思源湖水 Siyuan Lake	25.0	10	35.4	104

3.5 实际废水 COD 的测定

为了验证本方法的适用性,将其用于地表水的测定。COD_{Cr}法, COD_{Mn}法以及本方法测定实际水样 COD 的比较结果见表 2。由表 2 可见,由于本研究的 TNA s 光电催化法对有机物的氧化能力比 COD_{Cr}法强,因此有些情况下所测得的值会略大于 COD_{Cr}。而 COD_{Mn}法的氧化能力更弱,测得的 COD 值远小于前两种方法。此结果与文献 [3] 等的研究一致。COD_{Cr}法和 COD_{Mn}法对于难降解有机物的 COD 与 ThCOD 的线性相关度较差,尤其是后者的氧化能力较弱,线性相关性很差。

表 2 不同方法测定实际地表水 COD 的结果比较

Table 2 Comparison of COD values of various surface water samples obtained by different methods

样品 Sample	重铬酸钾法 COD _{Cr}		TNA s 测定法 TiO ₂ nanotube array method		高锰酸钾指数法 K ₂ MnO ₇ method	
	测定值 Measured COD (mg/L)	RSD (%, n = 7)	测定值 Measured COD (mg/L)	RSD (%, n = 7)	测定值 Measured COD (mg/L)	RSD (%, n = 7)
污水处理厂出水 Municipal wastewater treatment plant effluent	16.1	1.7	17.3	1.5	6.7	4.8
黄浦江水 Huangpu river	25.0	2.7	6.7	0.3	8.3	4.2
樱桃河水 Yingtao river	33.8	2.7	6.3	1.0	10.7	4.0
闵行区自来水 * Tap water from Minhang	-	-	13.3	1.1	4.3	3.0
矿泉水 Mineral spring water	-	-	2.7	1.1	1.0	3.9
低浓度染料废水 Dyeing wastewater at low concentration	28.3	2.1	29.3	0.2	11.0	4.9

* : 水源为黄浦江 (The source of Minhang tap water is Huangpu River)。

本方法采用的 TNA s 电极有良好的稳定性,使用半年后仍保持良好的光电性能。与传统的地表水 COD 测定方法相比,本方法能够完全氧化难降解有机物,具有耗时短、测定准确、干扰小、无二次污染的特点,是一种绿色、快速、准确的地表水 COD 测定方法。

References

- 1 Baker J R, Milke M W, Mihelcic J R. *Water Research*, 1999, 33(2): 327 ~ 334

- 2 Moore W A, Kröner R C, Ruchhoft C C. *Anal Chem.*, **1949**, 21(8): 953 ~ 957
- 3 Kim Y C, Sasaki S, Yano K, Ikebukuro K, Hashimoto K, Karube I. *Analyst*, **2001**, 432(1): 1915 ~ 1918
- 4 CHEN Huai-Yu (陈怀玉). *Environment and Exploitation (环境与开发)*, **2000**, 15(2): 46 ~ 47
- 5 ZHENG Qing (郑青), HAN Hai-Bo (韩海波), ZHOU Bao-Xue (周保学), LI Jing-Hua (李金花), BAI Jing (白晶), CAI Wei-Min (蔡伟民). *Chinese Science Bulletin (科学通报)*, **2009**, 54(21): 3241 ~ 3250
- 6 WANG Cheng-Yan (王成艳), LI Xi (刘曦), RAN Xiang-Cheng (冉祥成), ZANG Chuan-Mei (臧传梅), ZHANG Wen-Hua (张文华). *Environmental Monitoring in China (中国环境监测)*, **2009**, 25(3): 66 ~ 68
- 7 Ai Shi-Yun (艾仕云), LI Jia-Qing (李嘉庆), YANG Ya (杨娅), CHAI Yi-Hao (柴怡浩), SUN Zheng-Dong (孙郑冬), JIN Li-Tong (金利通). *Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报)*, **2004**, 25(5): 823 ~ 826
- 8 DING Hong-Chun (丁红春), CHAI Yi-Hao (柴怡浩), ZHANG Zhong-Hai (张中海), XIAN Yue-Zhong (鲜跃仲), PAN Zhen-Sheng (潘振声), JIN Li-Tong (金利通). *Acta Chimica Sinica (化学学报)*, **2005**, 63(2): 148 ~ 152
- 9 ZHAO Deng-Shan (赵登山). *Chinese Journal of Analysis Laboratory (分析实验室)*, **2007**, 26(9): 116 ~ 119
- 10 CHEN Yu-Er (陈玉娥), WU Ying-Hui (吴映辉), ZHU Li-Hua (朱丽华), LI Xiu-Rong (李秀容), HUANG Chui-Xiu (黄垂秀), LIU Hong-Fang (刘宏芳), TANG He-Qing (唐和清). *Chinese J. Anal Chem. (分析化学)*, **2006**, 34(11): 1595 ~ 1598
- 11 TIAN Yu-Hua (田玉华), LI Xin-Jun (李新军), ZHEN Shao-Jian (郑少健), ZHANG Yu-Yuan (张玉媛), FENG Man-Zhi (冯满枝). *Ecology and Environment (生态环境)*, **2008**, 17(2): 489 ~ 494
- 12 Bai J, Zhou B X, Li J H, Zheng Q, Liu Y B, Shao J H, Zhu X Y, Cai W M. *Journal of Materials Science*, **2008**, 43(6): 1880 ~ 1884
- 13 Liu Y B, Zhou B X, Li J H, Gan X J, Bai J, Cai W M. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2009**, 92(3 ~ 4): 326 ~ 332
- 14 Liu Y B, Li J H, Zhou B X, Bai J, Zheng Q, Cai W M. *Environmental Chemistry Letters*, **2009**, 7(4): 363 ~ 368
- 15 Zheng Q, Zhou B X, Bai J, Li L H, Jin Z J, Zhang J L, Li J H, Liu Y B, Cai W M, Zhu X Y. *Adv Mater*, **2008**, 20(5): 1044 ~ 1049
- 16 Zhang J L, Zhou B X, Zheng Q, Li J H, Bai J, Liu Y B, Cai W M. *Water Research*, **2009**, 43(7): 1986 ~ 1992
- 17 Gong D, Grimes C A, Varghese O K, Hu W, Singh R S, Chen Z, Dickey E C. *Journal of Materials Research*, **2001**, 16(12): 3331 ~ 3334

A Photoelectrocatalytic Method Using Highly Ordered TiO₂ Nanotube Array for Determination of Surface Water

DONG Chao-Ping, ZHANG Jia-Ling, LI Jin-Hua, CHEN Hong-Chong, ZHOU Bao-Xue*

(School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

Abstract The highly effective TiO₂ nanotube arrays (TNAs) has excellent photoelectrocatalytic properties. A novel method for COD determination of surface water in a thin-cell reactor using a TNAs electrode was described. The result showed that this method can be used to accurately determine COD in a short time. The linear equation was as follows: $y = -0.18105x + 0.15444$, $r = 0.9903$, with a detection limit of 0.30 mg/L and a suitable pH range of 4 - 10. The COD value was independent of the concentration of Cl⁻, the time of determination was less than 2 min and the RSD is less than 5%. When this method was applied to determine the COD of wastewater samples, the disadvantages of potassium dichromate method (COD_{Cr}) and potassium permanganate method (COD_{Mn}) can be overcome.

Keywords Photoelectrocatalysis; Chemical oxygen demand; Thin-cell reactor; Titanium oxide; Nanotube array electrode

(Received 14 January 2010; accepted 4 April 2010)