•研究论文•

光催化氧化法测定地表水化学需氧量的研究

丁红春 柴怡浩 张中海 鲜跃仲 潘振声 金利通* (华东师范大学化学系 上海 200062)

摘要 用溶胶-凝胶法在石英管上制备了纳米 TiO₂ 膜,并采用光催化氧化法建立了一种测定地表水化学需氧量(COD)的新方法.以 Ce(IV)作为纳米 TiO₂ 光生电子的接受体,从而减少了纳米 TiO₂ 光生电子和光生空穴的复合,提高纳米 TiO₂的光催化氧化能力.以测定 Ce(IV)的紫外吸收为手段探讨了光催化氧化测定 COD 的机理,考察了测定 COD 的最 佳反应条件.实验结果表明,该方法条件温和,不会造成二次污染,能够实现地表水等低 COD 值水样的快速准确测定. 在该实验所选择的条件下,可准确地测定 1.0~12 mg•L⁻¹之间的 COD 值,检测限为 0.4 mg•L⁻¹. 关键词 化学需氧量(COD);光催化氧化;纳米 TiO₂膜; Ce(IV)

Investigation of Photocatalytic Oxidation for Determination of Chemical Oxygen Demand of the Ground Water

| DING, Hong-Chun | CHAI, Yi-Hao | ZHANG, Zhong-Hai |
|---------------------------|------------------------|--------------------------|
| XIAN, Yue-Zhong | PAN, Zhen-Sheng | g JIN, Li-Tong* |
| (Department of Chemistry, | East China Normal Univ | ersity, Shanghai 200062) |

Abstract A photocatalytic oxidation method for the detection of the chemical oxygen demand (COD) of the ground water using sol-gel-based nano-TiO₂ film, which was coated onto the quartz tube, was proposed. In this method, the photo-exited conduction band electrons released from illuminated nano-TiO₂ film could be easily accepted by Ce(IV) to enhance the activity of photocatalytic degradation of organic compounds. Therefore, the COD of a given sample can be assessed by determination of the change of the concentration of Ce(IV). Under the optimum operation conditions, the determination range of COD was $1.0 \sim 12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and the limit of detection was $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. This method was also applied to the determination of the COD of ground water samples. The results were in good agreement with those from the conventional (*i.e.*, permanganate) COD methods.

Keywords chemical oxygen demand; photocatalytic oxidation; nano-TiO₂ film; Ce(IV)

化学需氧量(COD)是评价水体污染的重要指标之 一^[1],是水质监测分析中最常测定的项目. 传统的 COD 测定方法大多用重铬酸钾作为氧化剂,在高温和回流的 条件下消解有机污染物^[2]. 尽管该方法具有测定结果准 确、重现性好等优点,但仍有着一些弊端^[3]:如分析时间 过长(约 2~4 h),需要消耗昂贵的(Ag₂SO₄)、有毒的 (HgSO₄)化学试剂,成本高而且会带来对水体的二次污 染;同时对操作者的实验技能要求较高,而且重铬酸钾 回流法对测定10 mg•L⁻¹以下的低 COD 值误差很大.因 此在饮用水、自来水、水库水等地表水的低 COD 的测 定中,我国推荐使用高锰酸钾指数法⁽⁴⁾,但此方法尚存 在氧化能力弱及测定准确度差等缺点.

近年来,利用半导体氧化物进行光催化降解有机物 的方法引起了人们极大的关注^[5~8].该方法是用能量等

Received July 14, 2004; revised and accepted September 28, 2004. 国家自然科学基金(No. 20327001)和科技攻关(No. 2002AA601330)资助项目.

^{*} E-mail: litongjin@263. net

于或大于半导体禁带宽度(3.2 eV)的光照射半导体时, 能在半导体的导带和禁带上分别形成电子与空穴对(e⁻, h⁺).光生空穴与水反应生成羟基自由基(•OH), h⁺ 及•OH 有很强的得电子能力,具有强氧化性,能降解有 机物.其中 TiO₂应用最为广泛,这是因为它具有无毒、 无光腐蚀、能够降解大多数有机污染物等优点^[9~11].人 们大多采用粉状颗粒的纳米 TiO₂,使用 TiO₂ 粉虽然光 催化活性很强,但由于纳米颗粒极为细小,存在难以回 收、容易凝结和中毒等缺点.因而发展了不少把纳米 TiO₂固定在载体上的光催化氧化方法^[12~15].

在本文中,采用溶胶-凝胶法在石英管上制备纳米 TiO₂膜,以Ce(IV)作为纳米TiO₂光生电子的接受体,减 少光生电子和光生空穴的复合,提高纳米TiO₂对有机 物的降解能力.据此首次建立了纳米TiO₂-Ce(SO₄)₂协 同催化氧化体系测定水体中低值COD的新方法.实验 中通过Ce(IV)的紫外吸收值的变化定量水样中的COD 值,其检测限为 0.4 mg•L⁻¹,是一种快速、准确、灵敏 的测定方法,用于地表水低COD值实际样品的检测取 得满意结果.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

紫外分光光度计 (美国 Varian 公司 Cary50);紫外 灯(11 W,上海金光灯具厂,中心波长 253.7 nm);氧化 还原电位电极(ORP,上海三信仪表厂);马福炉;AJ-03 原子力显微镜(AFM,上海爱建公司);钛酸异丙酯 Ti(*i*-OC₃H₇)₄(山东齐鲁塑料制品有限公司);乙醇、硝酸、 硫酸高铈、葡萄糖、草酸钠、高锰酸钾,调节酸度的硫 酸或氢氧化钠及其他有机和无机试剂均为分析纯,溶液 用二次蒸馏水配制.

1.2 纳米 TiO₂ 膜的制备

用溶胶-凝胶法将钛酸异丙酯 Ti(*i*-OC₃H₇)₄ 加入到 一定量的乙醇中混合均匀. 配备去离子水、硝酸和乙醇 的混合溶液,将该溶液缓慢加入到钛酸异丙酯-乙醇的 混合液中,0℃下搅拌 30 min. 最终溶液中各组分的物 质的量之比为 Ti(*i*-OC₃H₇)₄:H₂O:C₂H₅OH:HNO₃= 1:1:10:0.2. 石英玻璃管预先分别用丙酮、无水乙醇 和蒸馏水超声处理 3 min,然后浸入到上述溶液中,以 1 mm•s⁻¹的速度匀速提拉,100℃下烘干.三次提拉和 烘干之后,放入马福炉,450℃下煅烧1h.

1.3 实验方法

在 pH 为 1.2 的 1.0×10⁻³ mg•L⁻¹硫酸高铈溶液中加入一定 COD 值的标准溶液(以葡萄糖配置 COD 值的标 准溶液),置于浸没式反应器中,恒温搅拌,反应装置如 图 1 所示. 石英玻璃管为圆筒, 下端有三只石英玻璃脚, 以便反应器中内外反应液的流动. 具有纳米 TiO₂ 膜的 石英管应放置在反应器的中央. 反应溶液总体积为 40 mL. 光照反应 5 min 后, 取少许溶液用紫外分光光度法 测定溶液中剩余 Ce(IV)的吸光度, 测定波长为 320 nm. 以标准 COD 值与对应 Ce(IV)的吸光度的变化值 ΔA (ΔA=A₀-A₁, A₀空白测得的 Ce(IV)的吸光度值, A₁光催 化后测得的 Ce(IV)的吸光度值), 作测定水样的标准曲 线.

将上述 COD 标准溶液换为待测水样,以同样方法 测定 Ce(IV)的吸光度值,根据标准曲线求得实际水样的 COD 值.



图1 光催化氧化反应器

1一制备有纳米 TiO2 膜的石英玻璃管; 2-反应器; 3-搅拌子; 4-紫外灯; 5-恒温水浴; 6-磁力搅拌器

Figure 1 Diagram of photocatalytic reactor

2 结果与讨论

2.1 纳米 TiO₂ 薄膜材料的表征

图 2 为石英玻璃管在制备 TiO₂后的 AFM 表征图. 从图中可以看出,石英玻璃表面覆有一层致密的纳米微 粒,粒径约为 40 nm.

2.2 光催化氧化测定 COD 的机理

纳米 TiO₂ 光催化是在紫外光($hv > E_g$)照射下, 处于 价带的电子(e⁻)就会被激发到导带上, 价带上产生空穴 (h^+), 从而在半导体表面产生具有高度活性的空穴/电子 对(如方程 1 所示). 空穴与水反应产生羟基自由基, 空 穴与羟基自由基都具有强氧化性, 与半导体颗粒表面被 吸附物质作用, 使有机物氧化, 反应如式(3), (4)所示:

$$\Gamma i O_2 + hv \rightarrow h^+ + e^- \tag{1}$$

$$h^+ + H_2 O \rightarrow \bullet OH + H^+$$
 (2)

$$\bullet OH + R \rightarrow \cdots \rightarrow CO_2 + H_2 O \tag{3}$$



$$h^+$$
+R →···→ CO₂+H₂O (R 代表有机物) (4)

 $h^+ + e^- \rightarrow hv$ (or heat) (5)

在上述体系中, Ce(IV)可以获得光生电子, 如式(6) 所示:

$$Ce^{4+} + e^{-} \rightarrow Ce^{3+} \tag{6}$$

Ce⁴⁺获得光生电子可减少光生电子和光生空穴的 复合,从而加快反应(3),(4)的速度,增加纳米 TiO₂的光 催化氧化能力. Ce⁴⁺的还原与有机物的降解是协同进行 的,因此我们可以用 Ce(SO₄)₂浓度的变化定量计算水样 中的 COD 值.

2.3 光催化氧化条件的选择

2.3.1 电子接受体及其浓度选择

在传统的 COD 的标准法测定中, 需要高温及长时间回流, 且由于使用有毒的 HgSO₄, 会对水体产生二次污染, 同时对于测定 10 mg•L⁻¹以下的低 COD 值误差很大, 因此希望寻找一种在较为温和的条件下快速测定低 COD 值的方法. 采用薄膜 TiO₂-Ce(SO₄)₂ 协同体系为解 决上述问题创造了条件, 这是因为 Ce⁴⁺的氧化性比 K₂Cr₂O₇大.

Ce⁴⁺与MnO₄⁻, Cr₂O₇⁻的电极电位为:
Ce⁴⁺+e⁻ → Ce³⁺
$$E^{\Theta}$$
=1.61 V (1)
MnO₄⁻+8H⁺+5e⁻→Mn²⁺+4H₂O E^{Θ} =1.51 V

(V vs. NHE) (2)

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O E^{\Theta} = 1.33 V(3)$$

根据电极电位的比较,可见 Ce(IV)的氧化性比 $MnO_4^- 和 Cr_2O_7^- 强, 因此利用纳米 TiO_2 和 Ce(SO_4)_2 协$

同催化氧化体系可以使得有机物的降解反应更快,催化 氧化时间只需 5 min,远小于高锰酸钾指数法的 30 min 和重铬酸钾回流法的 120 min.

由于 Ce(IV)的得电子能力极强,因此提高了纳米 TiO₂ 的 光 催 化 氧 化 降 解 有 机 物 的 能 力,导 致 TiO₂-Ce(SO₄)₂ 协同体系与作者提出的 K₂Cr₂O₇-TiO₂ 协 同体系相比有更低的检测限,K₂Cr₂O₇-TiO₂ 体系的检测 限为 5 mg•L^{-1[16]},本方法的检测限为 0.4 mg•L⁻¹COD.

图 3 中 a 和 b 是 Ce(IV)及 Ce(III)的紫外吸收峰, Ce(IV)的最大紫外吸收峰在 320 nm. 由图可见,在 320 nm 处, Ce(III)的吸收峰基本可以忽略,这就使得 Ce(IV) 的紫外吸收峰值随着 COD 值的增加而成线性下降,这 也是本实验定量的依据. Ce(III)在 250 nm 左右有一吸收 峰,但由于 Ce(IV)在此处也有紫外吸收,对其产生影响, 使得 Ce(III)在此的紫外吸收随着 COD 值的增加并不成 线性上升,因此无法用 Ce(III)的吸光度变化作为定量的 基础.



图 3 Ce(IV)和Ce(III)在pH 1.2硫酸溶液中的紫外吸收扫描图 Figure 3 UV absorption scan spectra of Ce(IV) and Ce(III) in pH 1.2 sulphuric acid solution

(a) $1.0 \times 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Ce(IV); (b) $1.0 \times 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Ce(III)

在固定 COD 标准样品葡萄糖浓度的条件下,改变 Ce(IV)的初始浓度,催化氧化后测得吸光度 A 与 Ce(IV) 的初始浓度的关系曲线如图 4 所示.由图 4 可见,当初 始浓度较低时,基本测不到其紫外吸收,其后随着浓度



图 4 Ce(IV) 初始浓度对其吸光度值的影响

Figure 4 Effect of initial Ce(IV) concentration on absorption of Ce(IV)

Condition: pH=1.2; *T*: 50 °C; *t*: 5 min; COD: 5 mg•L⁻¹

的增大成直线上升,但若浓度过大时,则超出了紫外吸收的范围.因此在本实验中选择 Ce(IV)的初始浓度为 1.0×10⁻³ mg•L⁻¹,使其紫外吸收峰处于线性范围之内. 2.3.2 溶液 pH 值的影响

图 5 显示了 Ce(IV)溶液在不同 pH 值下测得的电位 响应值(Pt-Ag/AgCl 电极),由图可知,随着溶液酸度的 减小,Ce(IV)的氧化电位降低,这主要是由于 Ce(IV)在 H₂SO₄中将形成稳定性不同的络离子^[17],如下式所示:

 $\operatorname{Ce}^{4+} + \operatorname{HSO}_{4}^{-} \rightarrow \operatorname{CeSO}_{4}^{2+} + \operatorname{H}^{+} \qquad K_1 = 3500$

$$CeSO_4^{2+} + HSO_4^- \rightarrow Ce(SO_4)_2 + H^+ \qquad K_2 = 200$$

$$\operatorname{Ce}(\operatorname{SO}_4)_2 + \operatorname{HSO}_4^- \rightarrow \operatorname{Ce}(\operatorname{SO}_4)_3^{2-} + \operatorname{H}^+ \qquad K_3 = 20$$

从方程式可以看出较低酸度溶液中, Ce(IV)更加容 易发生聚合,因此,其 Ce(IV)浓度将明显降低, $E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}$ 也随之降低.所以酸度过小不利于反应的进 行.同时,考虑到在 COD 测定中,在较高酸度溶液中, Cl⁻易和氧化性物质发生反应,增加测定的误差.由于 上述的各原因,本实验选择 pH 值为 1.2 的反应溶液.



Figure 5 Change of $E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}$ under different pH values

2.3.3 氯离子和氧气的影响

在 COD 测定的标准法中需加入硫酸汞来掩蔽氯离子的干扰,而在本方法中,在适宜的酸度条件下,无需加入任何物质也基本不受氯离子的干扰.表 1 为 pH= 1.2, COD 值为 5 mg•L⁻¹时,在不同 Cl⁻浓度下的 Ce(IV) 吸光度值.

溶液中的溶解氧是一种和 Ce(IV)竞争的电子捕获 剂,在实验中发现,当向溶液中通入 N₂ 时, Ce(IV)的吸 光度值的变化基本没有发生改变,说明溶解氧对 COD 的测定几乎没有影响.这是因为 Ce(IV)氧化性(E^{Θ} = 1.61 V/vs. NHE)远大于溶液中的溶解氧的缘故(E^{Θ} = 0.682 V/vs. NHE).

同时考察了温度对该实验的影响,实验结果表明,

温度升高,光催化反应加快,Ce(IV)的协同还原反应也 随之加强,但溶液温度过高会影响 COD 测定的稳定性 和重现性.本文选择测定温度为 50 ℃.

本实验的最佳条件是: pH 1.2, Ce(IV)的初始浓度为 1.0×10⁻³ mg•L⁻¹, 温度为 50 ℃, 光照时间为 5 min.

表1 不同浓度 Cl⁻对于测定 COD 的影响 Table 1 Effect of chloride concentration on the determination of COD

| $COD/(mg \bullet L^{-1})$ | $\text{Cl}^{-}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | 紫外吸收值 | 相对误差/% |
|---------------------------|---|-------|--------|
| 5 | 0 | 1.559 | — |
| 5 | 10 | 1.508 | -1.5 |
| 5 | 50 | 1.586 | -2.7 |
| 5 | 100 | 1.555 | 2.5 |
| 5 | 500 | 1.595 | 5.5 |
| 5 | 1000 | 1.505 | 6.3 |

2.3.4 TiO2 膜的重现性和稳定性

为检验该系统的重现性,采用 5 mg•L⁻¹的葡萄糖溶 液作为待测样品,重复实验 9 次. 9 次实验结果的相对标 准偏差为 4.82%,表明该系统有较好的重现性. TiO₂ 膜 的稳定性,通过为期 15 d 的葡萄糖溶液(COD=5 mg•L⁻¹)的连续检测考察,所得 15 个结果的相对标准偏差为 3.42%,表明 TiO₂ 膜表面没有发生显著的变化,具有较 好的稳定性.

2.4 COD 的标准曲线和检测限

在以上选定的光催化氧化体系中,依次用不同浓度的葡萄糖标准溶液进行光催化反应,反应后测定 Ce(IV)的吸光度值.在本实验所选择的条件下,Ce(IV)吸光度的变化值(ΔA)与 COD 值在 1.0~12 mg•L⁻¹之间有良好的线性关系,其相应的线性方程为 y=0.2384x+0.0293,相关系数 r 为 0.9967,检测限为 0.4 mg•L⁻¹.

2.5 实际样品测定

以不同地区地表水样为考察对象,考察该方法的实用性,对于实际样品 COD 值超过 12 mg•L⁻¹,可用稀释 法测定. 该法测得的地表水 COD 值,与用 COD 高锰酸 钾指数法测得的结果进行比较,如表 2 所示.表 2 表明, 采用本文所述的方法测得的 COD 的值和用推荐方法得 到的值基本相符.

用本方法和我国推荐的 KMnO₄ 指数法测定的 COD 值进行比较(*n*=7),其线性方程和相关系数分别为 y= 1.1004*x*+0.6357 和 *r*=0.9980. 结果表明该方法与高锰 酸钾指数法相比没有显著差异,具有很好的实际应用前 景. 表 2 本法与高锰酸钾指数法(COD_{Mn})的实测样品比较 Table 2 Comparison of COD values (mg-L⁻¹) obtained by the proposed method with those by the conventional (COD_{Mn}) method

| | $COD/(mg \cdot L^{-1})$ | | | |
|------|-------------------------|-------|-------------|--------|
| 实际水样 | 本法 | RSD/% | 高锰酸钾 指数注 | RSD/% |
| | | (11) | 11 9010 | (11 7) |
| 山泉 1 | 1.52 | 4.5 | 1.95 | 5.0 |
| 山泉 2 | 1.82 | 3.7 | 2.18 | 3.6 |
| 自来水 | 3.14 | 2.8 | 3.90 | 3.8 |
| 水库水 | 4.34 | 4.4 | 4.20 | 5.0 |
| 长江口水 | 13.46 | 3.6 | 12.52 | 3.4 |
| 西湖水 | 15.36 | 2.8 | 14.20 | 4.2 |
| 修竹湖水 | 15.20 | 3.5 | 14.93 | 3.2 |

3 结论

本文采用溶胶-凝胶法在石英管上制备了 TiO2 膜, 首次提出了一种以纳米薄膜 TiO2-Ce(SO4)2 协同体系光 催化氧化测定地表水中 COD 的新方法. 在纳米 TiO₂-Ce(SO₄)₂协同体系中, Ce(SO₄)₂极易捕获纳米材料 表面光生电子而提高纳米 TiO₂ 光催化氧化能力,同时 被定量地还原. 对于给定样品, 可以利用分光光度法测 定 Ce(IV)浓度的变化, 来定量计算样品的 COD 值. 以 葡萄糖为标准物质探讨了该方法测定 COD 的最佳反应 条件.实验表明,该方法条件温和,不会造成二次污染, 能适用于地表水在低 COD 值水体的测定. 在所选择的 实验条件下, Ce(IV)浓度的变化与 COD 值在 1.0~12 mg•L⁻¹范围内呈良好的线性关系. 其检测限为 0.4 mg• L⁻¹. 本方法具有快速、准确、灵敏等特点, 而且制备的 纳米 TiO2 膜可以反复多次使用. 在测定实际样品中, 本 方法与高锰酸钾指数法相比没有显著差异, 是一种极有 应用前景的 COD 测定新方法.

References

 Al-Momani, F.; Touraud, E.; Degorce-Dumas, J. R.; Roussdy, J.; Thomas, O. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2002, 153, 191.

- National Environmental Protection Bureau, Analytical Method on Monitoring Water and Waste Water, 3rd ed., China Environmental Science Press, Beijing, 1989, p. 3543 (in Chinese).
 (国家环保局编, 水和污水监测分析方法, 第三版, 中国 环境出版社, 北京, 1989, p. 3543.)
- 3 Abuzaid, N. S.; Al-Malack, M. H.; El-Mubarak, A. H. Bull. Environ. Contam. Toxicol. **1997**, 59, 626.
- 4 National Environmental Protection Bureau, Analytical Method on Monitoring Water and Waste Water, 3rd ed., China Environmental Science Press, Beijing, 1989, p. 359 (in Chinese).
 (国家环保局编,水和污水监测分析方法,第三版,中国
- 5 Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W. Y.; Bahnemann, D. W. Chem. Rev. **1995**, 95, 69.
- 6 Chen, D.; Ray, K. Appl. Catal. B: Environ. 1999, 23, 143.

环境出版社,北京,1989, p. 359.)

- 7 Gamil, A.; Lisa, H. S.; Muftah, A. G. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2003, 154, 219.
- 8 Chiang, K.; Amal, R.; Tran, T. J. Mol. Catal. A: Chem. 2003, 193, 285.
- Jing, L.-Q.; Sun, X.-J.; Cai, W.-M.; Li, X.-Q.; Fu, H.-G.; Hou, H.-G.; Fan, N.-Y. Acta Chim. Sinica 2003, 61, 1241 (in Chinese).
 (并立强,孙晓君,蔡伟民,李晓倩,付宏刚,候海鸽,范 乃英,化学学报, 2003, 61, 1241.)
- Zhang, H.-X.; Zhang, Y.-H.; Xu, Y.-X.; Wang, Y.-G. Acta Chim. Sinica 2003, 61, 1813 (in Chinese).
 (张华星,张玉红,徐永熙,王彦广,化学学报, 2003, 61, 1813.)
- 11 Poulios, I.; Kositzi, M.; Kouras, A. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1998, 115, 175.
- Monica, P.; Maria, P.; Giuseppe, D. A.; Marica, O.; Marina, C. *Talanta* 2002, *58*, 481.
- Komazaki, Y.; Shimizu, H.; Tanaka, S. Atmos. Environ.
 1999, 33, 4363.
- 14 Mishima, Y.; Motonaka, J.; Maruyama, K.; Ikeda, S. Anal. Chem. Acta 1998, 358, 291.
- Yu, J.-G.; Yu, H.-G.; Cheng, B.; Lei, M.; Zhao, X.-J. Acta Chim. Sinica 2003, 61, 1271 (in Chinese).
 (余家国, 余火根, 程蓓, 雷鸣, 赵修建, 化学学报, 2003, 61, 1271.)
- 16 Ai, S.-Y.; Li, J.-Q.; Yang, Y.; Gao, M.-N.; Pan, Z.-S.; Jin, L.-T. Anal. Chim. Acta 2004, 259, 237.
- 17 Hardweck, J.; Robertson, E. Can. J. Chem. 1951, 29, 828.

(A0407148 CHENG, B.; DONG, H. Z.)