

# 有机物种类对恒电位电解法测定 COD 值准确性的影响

王西志<sup>1</sup> 莫恒亮<sup>1</sup> 方耀<sup>2</sup> 唐阳<sup>1</sup> 陈咏梅<sup>1\*</sup> 杨晓进<sup>1</sup> 万平玉<sup>1</sup>

(1. 北京化工大学 理学院 新危险化学品评估及事故鉴定国家级中心实验室, 北京 100029;

2. 杭州电化集团有限公司, 杭州 311228)

**摘要:**以  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ /石墨电极为工作电极,在支持电解溶液中加入一定量待测有机物,在低于析氧电位下进行恒电位电解时,因电极表面吸附态羟基自由基的消耗速率受电解质溶液中有有机物分子向电极表面的扩散过程控制,表现为阳极电流强度的增加值( $\Delta I$ )与有机物质量浓度 $\rho$ 之间呈线性关系。本文研究了多种待测有机物的 $\Delta I$ 与 $\rho$ 的线性关系,发现由于有机物种类不同造成羟基自由基消耗速率不同,因而线性比例系数有所不同。实验结果表明在测定混合水样的化学需氧量(COD)值时,应采用与待测水样具有相似有机物混合比例的标准溶液制作工作曲线,以减少测量误差。

**关键词:** $\beta$ - $\text{PbO}_2$ /石墨电极;化学需氧量(COD);恒电位电解;阳极电流强度;羟基自由基

**中图分类号:** O657.13; X853

## 引言

化学需氧量(COD)是评价水体水质的重要指标。测定COD的标准方法是在强酸性介质中以 $\text{K}_2\text{CrO}_4$ 或 $\text{KMnO}_4$ 为氧化剂来消解水样,用滴定法确定氧化剂的消耗量,并换算为单位体积水样所需氧气的质量( $\text{mg/L}$ )。这种检测方法所需的化学试剂用量大、易造成二次污染且耗时长。虽有人设计了采样、滴定及数据处理的程序化控制,但设备体积庞大,无法实现便携化和集成化,而采用光学<sup>[1]</sup>或电化学方法<sup>[2]</sup>将水中有机物浓度转换为光学或电学信号是实现便携式COD在线检测的有效途径之一。

基于有机物直接阳极氧化过程的电化学分析具有选择性,不符合水质COD的检测要求<sup>[3]</sup>。掺硼的金刚石(BDD)电极<sup>[4]</sup>和 $\text{PbO}_2$ 电极<sup>[5]</sup>具有高析氧电位,是COD检测的理想电极。目前公认的电化学法检测水中有机物含量的原理主要是基于电化学间接氧化过程<sup>[6]</sup>,例如 $\text{PbO}_2$ 电极在较高电位(出现大量析氧之前)下,电解液中的水分子在电极表面电解会产生大量吸附态羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ), $\cdot\text{OH}$ 氧化能力极强,几乎所有扩散至电极表面的有机物分子可被完全矿化成 $\text{CO}_2$ 。为补充消耗的电极表面吸附 $\cdot\text{OH}$

数量,表现为阳极电流值相对于背景值有所增加。若此时阳极电流值的增加量与水中有机物浓度成正比,就成为电化学法定量测定水中COD值的基础。

目前针对电化学法检测COD的研究大多关注于恒电位电解条件以获得良好重复性<sup>[7]</sup>,或者电极材料和结构以获得较好的灵敏度<sup>[8]</sup>,往往忽视了一些基本问题,诸如:有机物的种类对阳极产生电流强度的增加值( $\Delta I$ )与有机物质量浓度 $\rho$ 的线性关系是否有影响?当水中存在着多种有机物(实际水样常见情形)时,如何配制标准溶液才能获得更客观的测量结果?本文以电化学沉积法制备的 $\beta$ - $\text{PbO}_2$ /石墨电极为工作电极,采用恒电位法测定有机物种类对COD测试时有机物浓度与阳极电流之间线性关系的影响,考察电化学测定值与国标法 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 值之间的偏差,并探讨减少测定误差的混合水样工作曲线的制作方法。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{HNO}_3$ (质量分数65%~68%)、 $\text{NaF}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、葡萄糖、木糖,分析纯,北京化工厂;1,10-菲绕啉,分析纯,百灵威科技有限公司;溴甲酚绿(bromocresol green, BG),分析纯,沈阳金天源化工有限公司;硝酸铜、对苯二酚、对羟基苯甲酸、对硝基苯酚,分析纯,天津市福晨化学试剂厂。本实验中所用水均为高纯水( $18\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ )。

收稿日期: 2014-12-29

基金项目: 中央高校基本科研业务费(Y51406)

第一作者: 男,1988年生,硕士生

\* 通讯联系人

E-mail: chenym@mail.buct.edu.cn

<http://www.journal.buct.edu.cn>

LK3200A 型电化学工作站,天津兰力科化学电子公司;UV-2550 型紫外-可见吸收光谱仪,日本岛津公司;FE20 型 pH 计,梅特勒-托利多仪器(上海)公司;B11-3 型恒温磁力搅拌器,上海司乐仪器公司;XRD-6000 型 X-射线衍射仪,日本岛津公司;SP 250MK3 型扫描电子显微镜,英国剑桥公司。

## 1.2 $\beta$ - $\text{PbO}_2$ /石墨电极的制备

将 15 mm × 10 mm × 1 mm 的石墨片置于 1.0 mol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液进行超声除油,以去离子水、乙醇超声清洗后,干燥备用。电镀液组成为:0.8 mol/L  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$ , 0.01 mol/L  $\text{NaF}$ , 0.5 mol/L  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 。在磁力搅拌下以石墨片为阳极,铜片为阴极,保持温度为 50 ℃,恒电流密度 25 mA/cm<sup>2</sup> 下电镀 4 h,基底表面生成约 2 mm 厚海蓝色薄膜,电极表面晶粒结构完整,经 XRD 表征为纯相  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ 。

## 1.3 阳极表面羟基自由基的产生

为了测定恒电位电解条件下  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ /石墨电极表面羟基自由基生成情况,将溴甲酚绿(BG)加入电解槽中,以 BG 的消耗速率来间接测定  $\cdot\text{OH}$  的生成速率<sup>[9]</sup>。以  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ /石墨电极为阳极、不锈钢电极为阴极、Ag/AgCl 电极为参比电极,在支持电解液中加入  $2.5 \times 10^{-5}$  mol/L BG,1.45 V 下进行恒电位电解。连续降解 50 min 内每隔 10 min 取样进行吸光度  $A$  测定(检测波长 442 nm)。单位时间内 BG 分子的减少量  $\Delta n$  由 BG 溶液的吸光度  $A$  与质量浓度  $\rho$  (mg/L) 间的线性回归方程( $y = 0.02643x + 0.004$ ,  $R^2 = 0.99988$ )求得。

## 1.4 水中有机物浓度的测定

### 1.4.1 恒电位电解法

以 1.2 节制备的  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ /石墨电极为阳极、不锈钢电极为阴极、Ag/AgCl 电极为参比电极,以 0.03 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液为支持电解液,在 1.30 ~ 1.60 V 工作电位下电解,约 100 s 后得到稳定的阳极电流值为背景值(记作  $I_b$ ),然后在一定搅拌速度下向支持电解液中加入 5 mL 水样,50 s 后测定阳极电流值  $I_r$ ,则响应电流值  $\Delta I$  ( $\Delta I = I_r - I_b$ ) 与水样中的有机物浓度值有关。为了消除电极表面残余氧化产物对测定的影响,每次测量后将电极放入 0.2 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  再生液中,搅拌下维持工作电极电位为 1.8 V 保持 3 min,再用去离子水洗涤 3 次后待用<sup>[10]</sup>。

### 1.4.2 重铬酸钾法

按照 GB1194—89 重铬酸钾法对有机物水样进行 COD 检测,准确量取 10 mL 水样和 5 mL 0.025

mol/L  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  在 50 mL 的圆底烧瓶中,加入适量的  $\text{Ag}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$  催化剂,回流反应 2 h,冷却后,加入 2 滴 1,10-菲绕啉指示剂,用 0.01 mol/L 的  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  标样对样品进行反滴定,最终通过计算得到水样的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\beta$ - $\text{PbO}_2$ /石墨电极的表面形貌及晶体结构

由 SEM 照片(图 1)可知,电镀制得的  $\text{PbO}_2$  镀层呈良好的结晶状态,晶粒堆积较紧密,分布均匀。由 XRD 图谱(图 2)可知,在  $2\theta = 25.40^\circ$ 、 $31.938^\circ$ 、 $36.220^\circ$ 、 $49.107^\circ$ 、 $52.069^\circ$ 、 $58.891^\circ$ 、 $62.528^\circ$  处的衍射峰强度和峰位,均与 JCPDS 标准卡片中四方金红石结构  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  的图谱相吻合,并且未发现任何杂相(如  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ )的衍射峰,说明制备电极镀层的成分为纯  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  相。据文献报道, $\beta$ - $\text{PbO}_2$  比  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  具有更高的电化活性<sup>[11]</sup>。

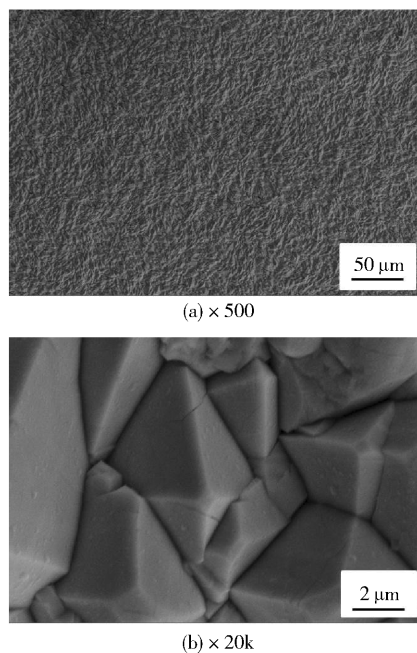


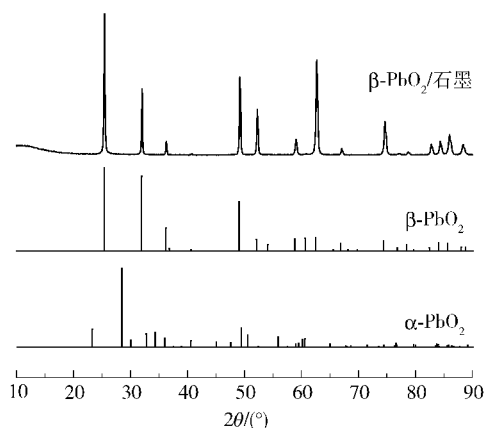
图 1 电化学沉积法制得的石墨基  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  电极扫描电镜图

Fig. 1 SEM images of a  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ /graphite electrode prepared by the electroplating method

### 2.2 $\beta$ - $\text{PbO}_2$ /石墨电极的电化学性能

#### 2.2.1 阳极线性极化曲线和电流-时间曲线

从  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ /石墨电极的阳极线性极化曲线(图 3(a))可以看出,从 1.30 V 扫描至 1.45 V 时,阳极电流密度由 0.1046 mA/cm<sup>2</sup> 增至 0.1351 mA/cm<sup>2</sup>,当电位扫描至 1.60 V 时,阳极电流密度达到 0.1878

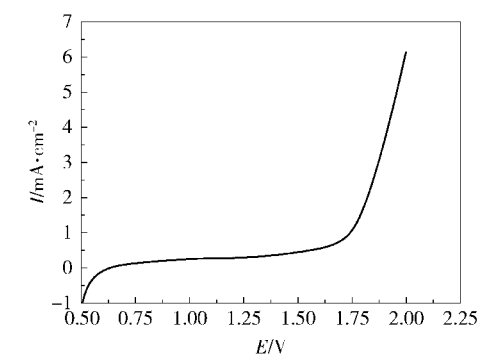
图2  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ /石墨电极的XRD图谱Fig. 2 XRD pattern of the  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ /graphite electrode

$\text{mA}/\text{cm}^2$ , 随后电流急剧增加, 电极表面出现明显的氧气析出现象。根据水溶液体系中阳极反应原理, 1.30~1.60 V 范围内的阳极电流产生原因是在  $\text{OH}^-$  发生 4 电子氧化生成氧气之前, 出现了 2 电子氧化过程产生羟基自由基的电极过程。

在电解液搅拌速率一定的条件下, 以  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ /石墨电极为工作电极在 1.30~1.60 V 范围内进行恒电位电解时, 发现在恒定电位下电流-时间曲线表现为稳定的直线(图 3(b)); 若搅拌速率不变, 阳极电流值  $I$  随电解电位的增加而增加; 若电位不变, 则阳极电流值随搅拌速率的增加而增加。上述现象可解释为, 由于  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  电极表面对氧化中间产物  $\cdot\text{OH}$  的强烈吸附能力, 阻止了进一步的电化学氧化过程, 表现出较高的析氧电位。也就是说, 电极表面吸附的羟基自由基数量取决于电极表面活性吸附位数量, 当吸附态羟基自由基因自身分解、复合或消耗等原因而发生减少时, 阳极因补充  $\cdot\text{OH}$  数量而表现出一定的阳极电流值, 该阳极电流值大小与羟基自由基的产生和消耗速率直接相关。因此, 在支持电解液中(没有可氧化物质时), 由于羟基自由基的产生速率随着电解电位的增加而增加, 且自身分解和复合速率随搅拌速率的增加而增加, 表现出阳极电流值的增加。由此推测, 当支持电解液中存在着可氧化物质时, 由于羟基自由基的大量消耗而表现出阳极电流值的显著增加。

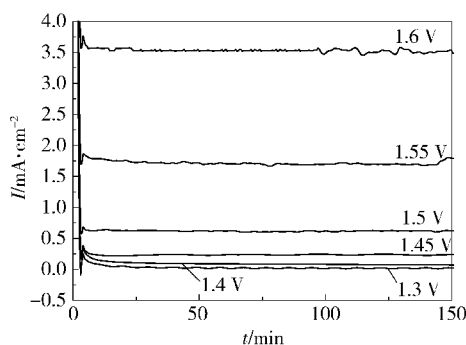
### 2.2.2 恒电位电解溴甲酚绿

若在支持电解液中加入一定量的溴甲酚绿, 以  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ /石墨电极为工作电极进行恒电位电解时, 电解液中 BG 的吸光度  $A$  的减少量可以体现阳极表面羟基自由基的生成情况。图 4(a) 为一定搅拌速



$c(\text{Na}_2\text{SO}_4)=0.1 \text{ mol/L}$ ; 扫描范围 0.5~2.0 V; 线性扫描速率 50 mV/s。

(a) 阳极线性扫描曲线



$c(\text{Na}_2\text{SO}_4)=0.03 \text{ mol/L}$ ; 施加电位 1.30~1.60 V; 搅拌速率 160 r/min。

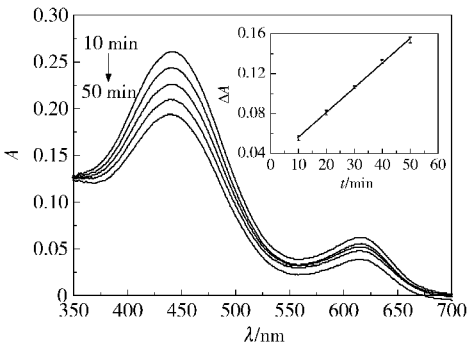
(b)  $I$ - $t$  响应曲线图3  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ /石墨电极在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中的电化学性能Fig. 3 Electrochemical behavior of  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ /graphite electrode in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution

率下 1.45 V 恒电位电解时 BG 的吸光度  $A$  随电解时间的变化曲线, 可以看出, 电解液中 BG 浓度随电解时间的增加而逐渐减少, 并且单位时间内的减少量相同。图 4(b) 为相同搅拌速率、不同电解电位下, 电解相同时间(10 min)后 BG 物质的量改变量  $\Delta n$ , 可以看出  $\Delta n$  的数值随电解电位的增加而增大。

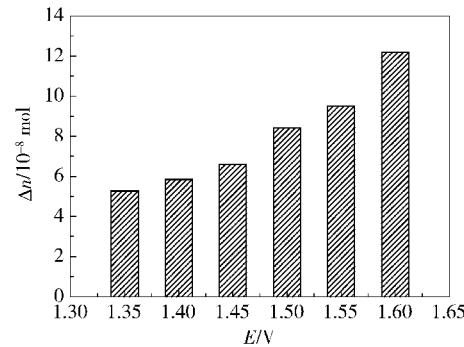
在本文中, 电解液中 BG 的量相对于电极表面的羟基自由基数量是过量的, 因此单位时间内 BG 的减少量保持不变意味着阳极表面产生的羟基自由基速率保持恒定, 同时也意味着 BG 与羟基自由基的反应速率受 BG 分子向电极表面的扩散速率控制。

由此可知, 本研究所采用的  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ /石墨电极具有较高的析氧电位(1.60 V), 在析氧之前的阳极电流值与电极表面生成大量具有强氧化能力的羟基自由基有关。当电极表面的  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  镀层性质确定后, 恒电位下电极表面产生吸附羟基自由基的活性位点数量是一定的。当羟基自由基因自身分解、复合或与电解液中的可氧化物质发生氧化而消耗时, 因补充这些羟基自由基而产生的阳极电流增加值





电位 1.45 V; NaAc-HCl 缓冲溶液 pH=3.4; 电极面积 1.5 cm<sup>2</sup>。  
(a) BG 紫外吸收光谱图随时间的变化



NaAc-HCl 缓冲溶液 pH=3.4; 电极面积 1.5 cm<sup>2</sup>。  
(b) 电解 10 min 后 BG 物质的量的改变量对比

图 4 恒电位电解条件下溴甲酚绿在 β-PbO<sub>2</sub>/石墨电极上的浓度变化情况

Fig. 4 The change in concentration of BG during electrolysis with a β-PbO<sub>2</sub>/graphite electrode under constant potential

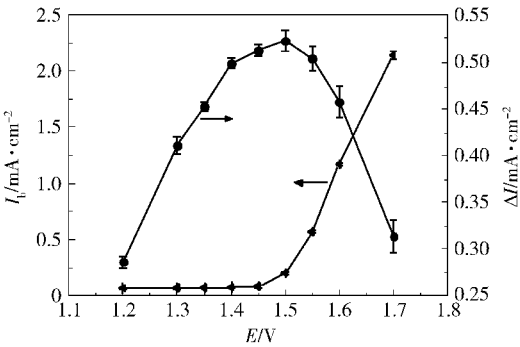
( $\Delta I$ ) 与羟基自由基的消耗速率成正比,在其他条件不变的情况下, $\Delta I$  与电解液中有机物质量浓度  $\rho$  之间成正比。这是  $\beta\text{-PbO}_2/\text{石墨}$  电极用于检测溶液中有机物浓度的定量基础。

2.3 测试条件的优化

为了考察  $\beta\text{-PbO}_2/\text{石墨}$  电极恒电位电解法定量测定水溶液中有机物浓度时,检测的线性范围和检测灵敏度等影响因素,本文以葡萄糖作为待测有机物代表进行研究。

2.3.1 电解电位

如 2.2.2 节所述,电极表面产生羟基自由基的速率随电解电位的增加而增加,然而过快的产生速率导致羟基自由基的复合反应(产生氧气)速率加快,实际可与待测有机物反应的羟基自由基数量并未显著增加。如图 5 所示,在葡萄糖浓度一定和恒定搅拌速率的条件下,响应电流值( $\Delta I$ )在 1.45 V 左右达到最大值,随后因析氧副反应的发生有所降低。



工作电极为  $\beta\text{-PbO}_2/\text{石墨}$  电极;支持电解质为 0.03 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  $\rho(\text{葡萄糖}) = 93.84 \text{ mg/L}$ 。

图 5 不同电位下恒电位电解所产生的背景电流及对相同葡萄糖浓度的响应电流值对比图

Fig. 5 Comparison of the background current and the signal current for the same concentration of glucose at different potentials

2.3.2 支持电解质浓度

本文将 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液作为支持电解质溶液,以提高溶液的离子导电性。在不同浓度的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中,以  $\beta\text{-PbO}_2/\text{石墨}$  电极为工作电极在 1.45 V 下恒电位电解,滴加系列葡萄糖标准溶液(9.0 ~ 180 mg/L),绘制阳极响应电流  $\Delta I$  与葡萄糖质量浓度  $\rho$  之间的线性关系,所得线性回归系数  $R^2$  与 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液浓度之间的对应关系列于表 1 中。

表 1 支持电解质浓度对葡萄糖检测线性回归系数的影响  
Table 1 Influence of electrolyte concentration on the detection linearity of glucose

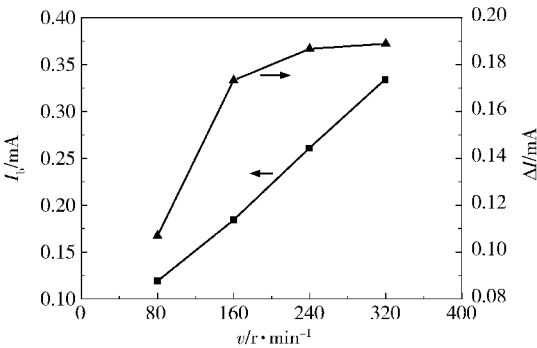
| $c(\text{Na}_2\text{SO}_4)/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | $R^2$ | $c(\text{Na}_2\text{SO}_4)/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | $R^2$ |
|--|-------|--|-------|
| 0.01   | 0.801 | 0.03   | 0.992 |
| 0.015  | 0.907 | 0.04   | 0.995 |
| 0.02   | 0.912 | 0.05   | 0.937 |
| 0.025  | 0.954 |  |       |

由实验结果可知,适当提高支持电解质溶液浓度,有利于提高离子导电性,从而提高响应电流值  $\Delta I$  与有机物质量浓度  $\rho$  的线性关系;然而过高的支持电解质浓度,有可能干扰本体溶液中的有机物向电极表面的扩散,从而导致  $\Delta I$  与  $\rho$  的线性关系(特别是当有机物浓度较高时)变差。因此,支持电解质 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液最佳浓度为 0.03 mol/L。

2.3.3 搅拌速度

不同搅拌速率  $v$  下,在 0.03 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 支持电解质溶液中加入一定浓度葡萄糖,1.45 V 恒电位电解的背景电流值( $I_b$ )和响应电流( $\Delta I$ )值如图 6

所示。可以看出,响应电流值虽然亦随着搅拌速率的增加而增加,但增幅为非线性,可解释为水中有机物在电极表面的降解过程受有机物分子向电极表面的扩散速率影响,但该影响小于吸附态羟基自由基受搅拌速率的影响,造成  $\Delta I$  呈非线性增加的变化趋势。上述研究表明,为了实现测试的重复性,在测试过程中应选择并保持合适的电解质溶液搅拌速率。



$\rho(\text{葡萄糖}) = 93.8 \text{ mg/L}$

图6 搅拌速度对背景电流和响应信号的影响

Fig. 6 The effect of stirring speed on the background current and the signal current

2.4 水中有机物检测的结果评价

2.4.1 不同水样的 COD 检测结果

配制葡萄糖、木糖、对苯二酚、对羟基苯甲酸、对硝基苯酚 5 种有机物的系列浓度水溶液,分别绘制阳极响应电流  $\Delta I(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$  与其 COD 浓度之间的线性关系,所得结果列于表 2 中。其中,5 种有机物标准溶液的质量浓度  $\rho$  均换算为理论 COD 浓度 ( $\text{mg/L}$ )(用  $u$  表示),所谓理论 COD 浓度是指将有机物完全氧化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  理论上所需氧气的量。

表2 5 种有机物溶液 COD 浓度  $u$  与阳极响应电流值  $\Delta I$  之间的线性曲线

Table 2 The linear relationship between the signal current ( $\Delta I$ ) and the COD concentration  $u$  for the 5 types of organic matter

| 有机物种类  | 线性方程                         | 线性                                   | $R^2$ | 检测限/<br>$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ |
|--------|------------------------------|--------------------------------------|-------|---------------------------------------|
|        |                              | 范围/<br>$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ |       |                                       |
| 对苯二酚   | $\Delta I = 1.878u + 0.0192$ | 50 ~ 3500                            | 0.999 | 4.15                                  |
| 对羟基苯甲酸 | $\Delta I = 1.692u + 0.0108$ | 50 ~ 1500                            | 0.998 | 9.57                                  |
| 对硝基苯酚  | $\Delta I = 1.591u + 0.0136$ | 50 ~ 450                             | 0.997 | 8.43                                  |
| 木糖     | $\Delta I = 1.922u + 0.0154$ | 50 ~ 5500                            | 0.995 | 6.04                                  |
| 葡萄糖    | $\Delta I = 1.992u + 0.0113$ | 50 ~ 5000                            | 0.997 | 7.88                                  |

施加电位 1.45 V; 支持电解质为 0.03 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 搅拌速度 160 r/min; 以信噪比  $S/N = 3$  计算检测限。

从表 2 结果可以看出,对于 5 种有机物来说,其阳极响应电流强度均分别与其浓度之间呈良好的线性关系,线性系数均在 0.994 以上。然而,5 种有机物的标准曲线中比例系数并不相同,即对于相同剂量(单位理论 COD 浓度)的不同种类有机物来说,阳极响应电流值不同,意味着阳极产生羟基自由基的速率不同。一般来说,对于分子量较小、容易氧化的物质,在阳极表面的扩散层中羟基自由基的消耗速率较快,阳极响应电流较高,表现为  $\Delta I-u$  线性关系的比例系数较高。

本文的电化学法 COD 检测原理完全不同于重铬酸钾法,为了考察二者的差别,分别利用恒电位电解法和重铬酸钾法对 5 种有机物的标准浓度水溶液(浓度以理论 COD 计)进行检测,结果如表 3 所示。

表3 恒电位电解法和国标重铬酸钾法对不同种类有机物的水样 COD 值检测结果比较

Table 3 Comparison chart of COD detection results for different water samples between  $\text{PbO}_2/\text{graphite}$  electrode method and the standard dichromate method

| 有机物种类  | COD/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ |                    | RE/%                |                   |
|--------|------------------------------------|--------------------|---------------------|-------------------|
|        | COD <sub>Th</sub> <sup>a)</sup>    | 电化学法 <sup>b)</sup> | 重铬酸钾法 <sup>b)</sup> | 电化学法/%<br>重铬酸钾法/% |
| 葡萄糖    | 100                                | 108.3              | 105.6               | 8.30              |
|        | 300                                | 289.3              | 312.6               | -3.56             |
|        | 500                                | 507.6              | 480.2               | 1.52              |
| 木糖     | 100                                | 88.5               | 99.7                | -11.5             |
|        | 300                                | 286.8              | 293.2               | -4.40             |
|        | 500                                | 485.7              | 491.9               | -2.86             |
| 对硝基苯酚  | 100                                | 106.3              | 99.6                | 6.30              |
|        | 300                                | 291.8              | 282.2               | -2.73             |
|        | 500                                | - <sup>c)</sup>    | - <sup>c)</sup>     | -1.26             |
| 对苯二酚   | 100                                | 104.2              | 95.8                | 4.20              |
|        | 300                                | 315.2              | 288.5               | 5.07              |
|        | 500                                | 518.7              | 489.1               | 3.74              |
| 对羟基苯甲酸 | 100                                | 93.2               | 99.4                | -6.80             |
|        | 300                                | 312.4              | 293.9               | 4.13              |
|        | 500                                | 483.6              | 479.4               | -3.28             |

a—理论 COD 值;b—3 次测量求平均值;c—超出检测限。

由表 3 可知,通过恒电位电解法的检测结果相对误差在  $\pm 9\%$  范围内,而重铬酸钾法检测结果在  $\pm 6\%$  范围内。虽然恒电位电解法的相对误差高于重铬酸钾法,但仍在环境分析所要求的误差允许范围内。

以  $\beta\text{-PbO}_2/\text{石墨}$  电极恒电位电解法对相同浓度葡萄糖水溶液进行 5 次测量, 所得结果如表 4 所示。从表中可以看出, 5 次测量值的相对标准偏差 RSD 在 5% 之内, 表明恒电位电解法检测结果在精确控制搅拌等因素的影响后重复性良好。

表 4  $\beta\text{-PbO}_2/\text{石墨}$  电极恒电位电解法对不同浓度葡萄糖溶液的检测重复性评价

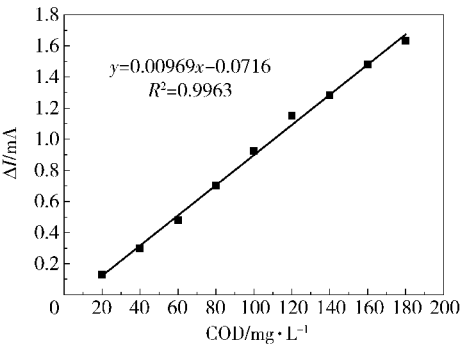
Table 4 Repeatability and reproducibility tests for glucose solutions using the  $\text{PbO}_2/\text{graphite}$  electrode method

| $\rho(\text{葡萄糖})/$<br>$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | $\Delta I/\text{mA}$ |       |       |       |       | 平均<br>值/<br>$\text{mA}$ | RSD/<br>% |
|--|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------------------------|-----------|
|  | 测试 1                 | 测试 2  | 测试 3  | 测试 4  | 测试 5  |                         |           |
| 46.8   | 0.064                | 0.068 | 0.062 | 0.068 | 0.066 | 0.066                   | 3.75      |
| 93.8   | 0.094                | 0.096 | 0.090 | 0.095 | 0.102 | 0.095                   | 4.24      |
| 187.6  | 0.244                | 0.265 | 0.264 | 0.245 | 0.244 | 0.252                   | 3.92      |

施加电位 1.45 V (vs. Ag/AgCl); 支持电解质为 0.03 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 搅拌速度 160 r/min。

2.4.2 模拟混合水样的 COD 值检测结果

将葡萄糖、木糖、对苯二酚、对硝基苯酚、对羟基苯甲酸 5 种有机物按物质的量数相等的比例混合配制总理论 COD 值在 50 ~ 1000 mg/L 范围内的系列混合标准样品, 采用  $\beta\text{-PbO}_2/\text{石墨}$  电极为检测电极, 在 0.03 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  为电解质中, 控制搅拌速度为 160 r/min, 施加 1.45 V 恒电位下进行恒电位电解, 绘制 COD 值与响应电流值 ( $\Delta I$ ) 的工作曲线(图 7)。可以看出, 二者之间线性关系良好, 线性方程为  $\Delta I = 0.00969u - 0.0716$ , 相关系数  $R^2 = 0.9963$ , 检出限 15 mg/L (以 3 倍信噪比  $S/N = 3$  计算最低检测限)。



施加电位 1.45 V; 支持电解质为 0.03 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 搅拌速度 160 r/min。

图 7 恒电位电解法测定不同浓度混合水样的检测电流值与其理论 COD 之间的工作曲线

Fig. 7 Calibration plot for the detected signal current against the concentration of the standard mixed water samples (calculated as the theoretical COD values)

以  $\beta\text{-PbO}_2/\text{石墨}$  电极恒电位电解法测定 3 种未知混合水样的 COD 值与国标重铬酸钾法检测结果对比, 结果如表 5 所示。可以看出, 电化学法测得未知混合水样的 COD 值与利用国标重铬酸钾法测得的结果相对误差小于  $\pm 4\%$ , 具有较好的一致性。

表 5  $\beta\text{-PbO}_2/\text{石墨}$  电极法和重铬酸钾法测定未知混合水样的结果对比

Table 5 Comparison of the measurement results for real samples using the  $\text{PbO}_2/\text{graphite}$  electrode method and the standard dichromate method

| 实际水样 | COD 检测值/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ |       | RE/%  |
|------|--|-------|-------|
|      | 重铬酸钾法                                  | 电化学法  |       |
| 样品 1 | 103.6                                  | 102.9 | -0.64 |
| 样品 2 | 292.3                                  | 284.3 | -2.74 |
| 样品 3 | 496.5                                  | 513.6 | 3.45  |

3 结论

- (1) 通过电镀法制备的  $\beta\text{-PbO}_2/\text{石墨}$  电极镀层结晶状态良好, 晶粒堆积紧密, 分布均匀, 晶体纯度高, 析氧电位高, 有利于电化学产生羟基自由基。
- (2) 实验优化的电化学 COD 检测条件为: 电解电位 1.45 V, 支持电解质为 0.03 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液, 在测试过程中应选择并保持合适的搅拌速率, 有利于测试的重复性和稳定性。
- (3) 在低于析氧电位下对有机物进行恒电位电解的检测结果表明, 不同种类待测有机物的  $\Delta I$  与  $\rho$  间呈良好的线性关系, 对葡萄糖标样 5 次平行测量结果的相对标准偏差在 5% 以内; 然而, 不同种类有机物之间的比例系数不同, 偏差在 20% 之内。为此本文提出在测定混合水样的 COD 值时, 应采用与待测水样具有相似有机物混合比例的标准溶液制作工作曲线, 可以使电化学法 COD 检测值与  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  值的相对误差控制在 5% 之内。

参考文献:

[1] Zhang S, Li L, Zhao H. A portable photo-electrochemical probe for rapid determination of chemical oxygen demand in wastewaters[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(20): 7810-7815.

[2] 于庆凯, 朱玉亮. 电化学法测定化学需氧量的研究及应用动态[J]. 环境科学与管理, 2010, 35(9): 116-118.

Yu Q K, Zhu Y L. The research and application trends for determination of chemical oxygen demand by means of

- electrochemical process[J]. *Environmental Science and Management*, 2010, 35(9): 116–118. (in Chinese)
- [3] Lee K, Ishikawa T, Mcniven S J, et al. Evaluation of chemical oxygen demand (COD) based on coulometric determination of electrochemical oxygen demand (EOD) using a surface oxidized copper electrode [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1999, 398(2): 161–171.
- [4] Kondo T, Tamura Y, Hoshino M, et al. Direct determination of chemical oxygen demand by anodic decomposition of organic compounds at a diamond electrode [J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(16): 8066–8072.
- [5] Ai S Y, Gao M N, Zhang W, et al. Preparation of Ce-PbO<sub>2</sub> modified electrode and its application in detection of anilines[J]. *Talanta*, 2004, 62(3): 445–450.
- [6] Comninellis C, Pulgarin C. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1991, 21(8): 703–708.
- [7] 周喜凤. 基于掺硼金刚石(BDD)电极的 COD 在线监测仪测试条件的优化[D]. 辽宁 大连: 大连理工大学, 2010.
- Zhou X F. Optimizing the operation condition of COD on-line monitoring instrument based on boron doped diamond electrode[D]. Dalian, Liaoning: Dalian University of Technology, 2010. (in Chinese)
- [8] Zhao G H, Li P Q, Nong F Q, et al. Construction and high performance of a novel modified boron-doped diamond film electrode endowed with superior electro-catalysis[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114: 5906–5913.
- [9] Zhu H B, Wang L, Chen Y M, et al. Electrochemical depolymerization of lignin into renewable aromatic compounds in a non-diaphragm electrolytic cell[J]. *RSC Advances*, 2014, 56(4): 29917–29924.
- [10] 童少平, 马淳安, 费会. 两类不同阳极电氧化过程中的失活现象及氧化机制[J]. *物理化学学报*, 2007, 23(3): 424–428.
- Tong S P, Ma C A, Fei H. Deactivation of two different kinds of anodes during the degradation of organics and their oxidative mechanisms [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2007, 23(3): 424–428. (in Chinese)
- [11] Zheng Y H, Su W Q, Chen S Y, et al. Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-RuO<sub>2</sub>/α-PbO<sub>2</sub>/β-PbO<sub>2</sub> electrodes for pollutants degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 174(1): 304–309.

## The effect of chemical species on the accuracy of COD values measured by constant potential electrolysis method

WANG XiZhi<sup>1</sup> MO HengLiang<sup>1</sup> FANG Yao<sup>2</sup> TANG Yang<sup>1</sup> CHEN YongMei<sup>1\*</sup>  
YANG XiaoJin<sup>1</sup> WAN PingYu<sup>1</sup>

(1. National Fundamental Research Laboratory of New Hazardous Chemicals, School of Science,

Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Hangzhou Electrochemical Group Co. Ltd., Hangzhou 311228, China)

**Abstract:** When the organic matter in aqueous solution is electrolyzed at constant potential using a β-PbO<sub>2</sub>/graphite electrode as the working anode, the reaction rate between organic molecules and adsorbed hydroxyl radicals is controlled by the diffusion of the organic molecules towards to the surface of the electrode. For fixed stirring rate and viscosity, the variation in anodic current has a linear relationship with the concentration of organic matter in water. Different kinds of chemical species were tested in this study. Although each chemical species displayed a good linear relationship, the proportionality coefficients were different due to the different diffusion coefficients. Therefore, when a sample containing a mixture of chemical species is tested, a calibration curve should be made based on standard solutions with similar proportions of these chemicals.

**Key words:** β-PbO<sub>2</sub>/graphite electrode; chemical oxygen demand(COD); constant potential electrolysis; anodic current; hydroxyl radical