

[文章编号] 1003-4684(2020)02-0106-05

# 基于二氧化硅石墨烯电极电化学法检测化学需氧量

黄梦萍<sup>1</sup>, 万端极<sup>1</sup>, 谢逾群<sup>2</sup>, 蒋心越<sup>1</sup>

(1 湖北工业大学土木建筑与环境学院, 湖北 武汉 430068; 2 湖北工业大学生物工程与食品学院, 湖北 武汉 430068)

[摘 要] 开发一种新的二氧化硅石墨烯电极的应用,通过恒电位电解检测化学需氧量,考察氧化电位、电解质浓度和溶液 pH 等基本参数对二氧化硅石墨烯电极响应电量的影响,获得了最佳操作条件。本方法检测时间为 15 min、样品用量 10 mL。检测范围为 5—60000 mg/L,检测限为 4.37 mg/L,稳定性强。将该电极应用于不同实际废水样品的测定,所得结果与重铬酸钾法一致。

[关键词] 化学需氧量; 二氧化硅石墨烯电极; 水质检测; 电化学

[中图分类号] X832 [文献标识码] A

化学需氧量(COD)是水体受有机还原物质污染程度的一个重要指标,也是评价湖泊、河流受污染状况及工业废水处理效果的一个相对容易获得且有实际意义的特征指标<sup>[1]</sup>。目前,重铬酸钾法检测 COD 的原理在于:在强酸性溶液中,用已知过量的重铬酸钾在硫酸银—硫酸、硫酸汞存在条件下氧化水样中的还原性物质,氧化回流 120 min,用硫酸亚铁铵滴定来确定水中有机物完全消耗的氧的量。即 COD 值(mg/L)<sup>[2]</sup>。然而,此法存在检测时间长、操作复杂、存在二次污染等问题。因此,检测时间短、操作简单、污染小、成本低的 COD 检测方法前景广阔<sup>[3]</sup>。目前,电化学检测 COD 方法备受关注,关键在于寻找和研制催化活性高、稳定性好、导电性能好的阳极材料。许多研究者使用纳米铜<sup>[4-6]</sup>、纳米镍<sup>[7, 8]</sup>、纳米  $\text{TiO}_2$ <sup>[9, 10]</sup>、 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{CuO}$ <sup>[11]</sup>、 $\text{M}-\text{PbO}_2$ <sup>[12-14]</sup>、掺硼金刚石(BDD)<sup>[15, 16]</sup>等材料制备电极,但电极的稳定性、使用寿命、价格不理想。本研究以改性后的二氧化硅晶片为基底,石油加工中的多碳组分(18-22 碳)为原料,经热裂解反应合成二氧化硅石墨烯电极,导电性和机械性能良好,采用恒电位极化研究葡萄糖溶液与响应电量的线性关系,并检测实际废水 COD。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂和仪器

二氧化硅晶片电极基底,苏州嘉思轩电子科技有限公司;石油加工中的多碳组分(18-22 碳),湖北

黄石防水材料工程有限公司; $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、乙烯基三甲氧基硅烷、无水乙醇、氨水等均为分析纯试剂。

CS350 电化学工作站、XB 220A 电子分析天平、79-1 型电磁加热搅拌器、KQ5200DE 型数控超声清洗机、雷磁 pHs-3C pH 计。

### 1.2 二氧化硅石墨烯电极的制备及形貌表征

将二氧化硅晶片用鳄鱼夹与铜导线连接,取 10 mL 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液于玻璃电解槽中,以二氧化硅晶片为工作电极(WE),碳棒为辅助电极(CE),饱和甘汞电极(SCE)为参比电极(RE)。在搅拌条件下,恒电位 2 V 进行稳态极化除杂 15 min,称取 10 g 硅烷偶联剂乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS)溶于 50 ml 的无水乙醇中并搅拌均匀,将干燥后的二氧化硅晶片放入其中,用氨水调节 pH 至 10,在 40 °C 的条件下搅拌 2 h,放入干燥箱 12 h(120 °C),冷却后放入洁净的坩埚内,选择大小合适的脱脂棉覆盖住坩埚,倒入 38 g 石油废弃物,将坩埚推入马弗炉正中央,关闭炉门,以 10 °C/min 的升温速度升温至 1000 °C,并以 200 ml/min 的速率通入氮气排除管内空气,待温度升至 1000 °C 反应 28 min,关闭氮气开关,冷却,从坩埚中取出制备的二氧化硅石墨烯电极。

利用扫描电子显微镜(日本电子株式会社 JSM6390LV)表征电极表面形貌,加速电压 10.0 kv。利用扫描循环伏安表征电极焙烧状态,扫描电压范围 -0.5~1.0 V。

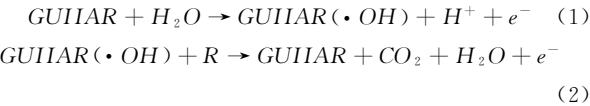
[收稿日期] 2019-10-20

[第一作者] 黄梦萍(1993—),女,湖北孝感人,湖北工业大学硕士研究生,研究方向电化学检测

[通信作者] 万端极(1953—),男,湖北宜昌人,湖北工业大学教授,研究方向为清洁生产,膜技术集成技术工业企业工艺改造

1.3 电化学法检测原理

水电解在电极阳极表面产生 ·OH(1), ·OH 的氧化还原电位高达 2.8 V,使污水中的绝大部分有机物(R)氧化降解成二氧化碳和水(2),引起工作电极上响应电量发生变化。



当式(1)的反应速率常数远大于式(2)时,即 ·OH 浓度远大于有机物浓度时,满足关系(3),也就是说产生 ·OH 的量远大于扩散到电极表面的有机物浓度,因此,响应电量  $Q_{RC}$  与水中有机物浓度  $C_R$  成正比,从而可以定量检测水中的 COD 值<sup>[17]</sup>。

$$Q_{RC} = 2 \times F \times A \times \frac{D}{\delta} \times C_R \times T \quad (3)$$

其中:  $Q_{RC}$  为响应电量,  $F$  为法拉第常数,  $A$  为电极面积,  $D$  为电解质溶液中有机物的扩散系数,  $\delta$  为电极表面的扩散层厚度,  $C_R$  为有机物浓度,  $T$  为时间。

当搅拌速度相同时,电极表面的扩散层厚度  $\delta$  近似相同。在工作面积一定的情况下,搅拌速度相同的有机物  $R$ ,有机分子的  $D$  近似相同。

1.4 电化学法检测 COD

所有电化学实验均在 CS3500 型电化学工作站上进行。电解池溶液用磁力搅拌器进行搅拌,电解池为直径 3.5 cm,高度 5 cm 的圆柱形玻璃容器,样品用量为 10 mL,支持电解质为 0.5 mol/L  $Na_2SO_4$  溶液。采用三电极系统,二氧化硅石墨烯电极为工作电极,其浸入面积分别为 0.04 cm<sup>2</sup>、0.08 cm<sup>2</sup>、0.16 cm<sup>2</sup>、0.22 cm<sup>2</sup>,饱和甘汞电极为参比电极,碳棒为辅助电极。在 2.5 V 电压下恒电位稳态极化 15 min(检测时间),记录空白背景电量( $Q_{blank}$ )和标准葡萄糖溶液的响应电量值( $Q_{signal}$ ),利用  $\Delta Q = Q_{signal} - Q_{blank}$  与葡萄糖浓度对数的线性关系,制作  $\Delta Q$ -log(COD) 标准曲线,对实际废水进行检测,利用  $\Delta Q$ -log(COD) 的关系计算出废水 COD,并与重铬酸钾法所测结果进行对比验证。本实验工作电极使用完毕在 0.5 mol/L  $Na_2SO_4$  中稳态极化 2 min(2.5 V)、5 min(-1.8 V)、5 min(2.0 V)以清洁电极,所有实验在室温下进行。检测装置如图 1 所示。

2 结果与讨论

2.1 电极形貌表征

焙烧改性后电极表面的扫描电镜(SEM)图像如图 2 所示。由图 2a 可以看出:整个电极表面连续,粒子分布均匀。由图 2b 可以看出:电极表面疏松,为电化学反应提供了更大的比表面积和维度,增

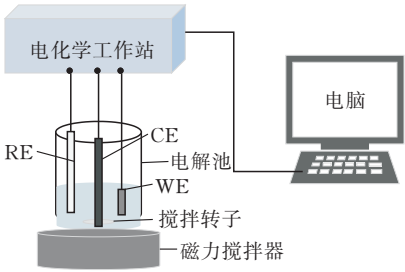


图 1 电化学 COD 检测装置示意图

强了二氧化硅石墨烯电极的导电性和吸附性。

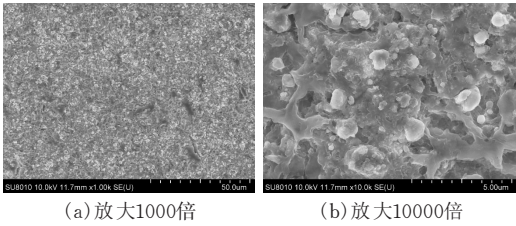


图 2 二氧化硅石墨烯电极 SEM 电镜图

2.2 循环伏安(CV)

用  $K_3[Fe(CN)_6]$  溶液研究了基底晶片和所制电极的 CV 响应,在 50 mV/s 的扫描速率下,从 -0.5 V 到 1.0 V 进行连续伏安电位扫描。从图 3 中可以看出基底晶片(A)无明显的氧化还原峰,制备电极(B)出现了明显的氧化还原峰,且氧化峰电位与还原峰电位的差值小,说明基底电极材料催化活性差,而焙烧处理后提高了电极的电化学性能。这表明二氧化硅石墨烯电极在 COD 分析中显示出更好的重现性和更高的催化氧化能力。

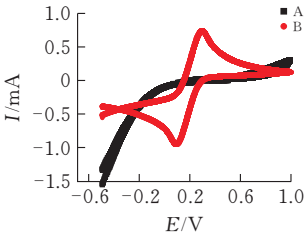


图 3 基底晶片(A)和所制电极(B)的循环伏安曲线图

2.3 电化学检测条件优化

- 2.3.1 氧化电位的选择 在常温搅拌条件下,分别在 1.0 V、1.5 V、2.0 V、2.5 V、3.0 V 条件下,采取恒电位稳态极化扫描测定 0 mg/L、500 mg/L 葡萄糖溶液的电量值以筛选二氧化硅石墨烯电极电化学法检测 COD 的最佳氧化电位。由图 4 可知,随着氧化电位的增大,溶液的背景电量增大,净响应电量在 1.0—2.0 V 明显增大,在 2.0—2.5 V 增幅较小,3 V 净响应电量达到最高。由于 3.0 V 检测时电极的使用寿命短,约为 20 次,而 2.5 V 检测时电极可重复使用。因此,综合电极有效使用次数和净响应电量的影响,最佳氧化电位选择 2.5 V(vs. SCE)。
- 2.3.2 电解质浓度的选择 在 2.5 V 条件下,分别

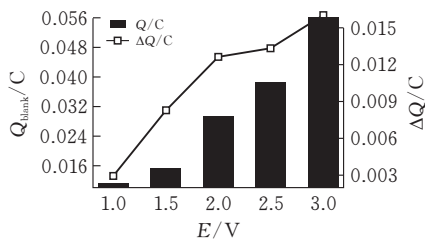


图 4 不同氧化电位下的背景电量和净响应电量对比

在 0.05 M、0.25 M、0.50 M、0.75 M、1.00 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  条件下,稳态极化测定 0 mg/L、500 mg/L 葡萄糖溶液的电量值以选择最佳电解质浓度。由图 5 可知,二氧化硅石墨烯电极在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中的背景电量随着  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液浓度的升高而增大,可能是电解质中  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液浓度越高,电解质的导电性越好,越有利于电子传递和电极表面的水电解,引起背景电量值增大。而过高的背景电量值会影响溶液中的有机物向电极表面扩散,从而导致净电量与浓度的线性关系,选择电解质浓度为 0.5 mol/L。

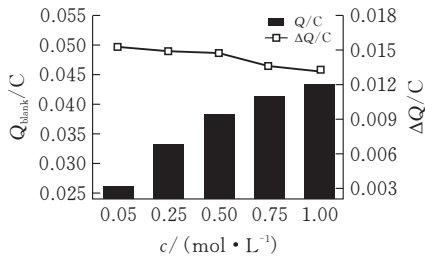


图 5 不同浓度  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  中的背景电量和净响应电量对比

**2.3.3 溶液 pH 的选择** 用  $\text{NaOH}$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  来调节 pH,在 pH=2、4、6、8、10、12 条件下,采用稳态极化测定 0 mg/L、500 mg/L 葡萄糖溶液的电量值,从而得到 pH 值对 COD 检测的影响。由图 6 可知,pH 在 4—10 之间在空白电解质产生的响应电量值和 500 mg/L 葡萄糖溶液中产生的净响应电量值相对稳定;当  $\text{pH}<4$  时,阳极响应电量减小,是因为电极水解是一个可逆反应 ( $\text{GUIAR} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{GUIAR}(\cdot\text{OH}) + \text{H}^+ + \text{e}^-$ ),电解水产生  $\cdot\text{OH}$  的同时还产生  $\text{H}^+$ ,而过小的 pH 会使反应逆向进行,从而抑制  $\cdot\text{OH}$  的生成,减小了单位时间  $\cdot\text{OH}$  与有机物的反应<sup>[18]</sup>,从而产生的响应电量下降;当  $\text{pH}>10$  时,电解产生了较高的背景电量,且 500 mg/L 葡萄糖样品的净响应电量下降,可能是溶液碱性过强,产生了析氧副反应,大量  $\cdot\text{OH}$  发生自复合反应,不能有效利用  $\cdot\text{OH}$ ,所以净响应电量降低。因此,电化学检测 COD 的适宜 pH 范围为 4—10。

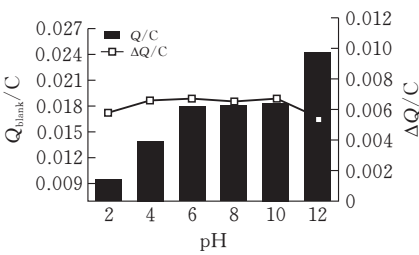
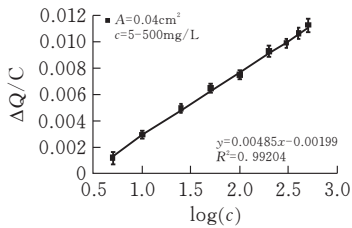


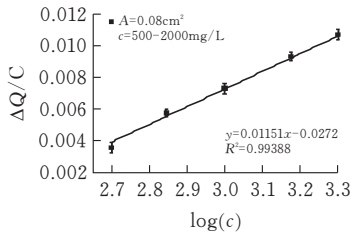
图 6 不同 pH 的背景电量和净响应电量对比

2.4 检测葡萄糖浓度

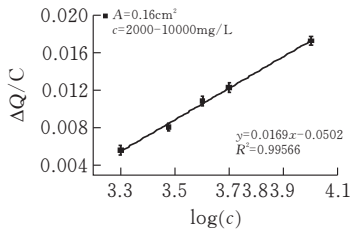
在最佳检测条件下,以二氧化硅石墨烯电极作为工作电极,在 5—60000 mg/L 的葡萄糖溶液进行稳态极化测试。由于电极面积不同电极表面活性空位数量不同,当电极面积确定时,活性空位的数目为定值,即能产生的  $\text{GUIAR}(\cdot\text{OH})$  为定值,能与有机物反应的量一定。因此分别以电极面积为 0.04  $\text{cm}^2$ 、0.08  $\text{cm}^2$ 、0.16  $\text{cm}^2$ 、0.22  $\text{cm}^2$  检测 5—60000 mg/L 的葡萄糖溶液(分四段)。以净响应电量  $\Delta Q$  为纵坐标,对应的 COD 值的对数为横坐标绘制标准曲线,如图 7 所示。



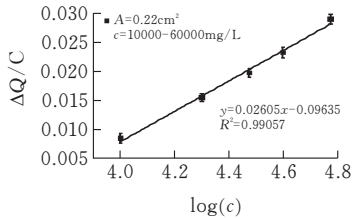
(a)一段



(b)二段



(c)三段



(d)四段

图 7 二氧化硅石墨烯电极  $\log(c)-\Delta Q$  标准曲线

5—500 mg/L 范围内,净响应电量  $\Delta Q$  与 COD 浓度的对数  $\log(c)$  线性关系良好,  $\Delta Q = 0.00485\log(c) - 0.00199$ , 线性相关系数  $R^2 = 0.99204$ , 检测限为 4.37 mg/L ( $S/N=3$ ); 500—2000 mg/L 范围内,净响应电量  $\Delta Q$  与 COD 浓度的对数  $\log(c)$  线性关系良好,  $\Delta Q = 0.01151\log(c) - 0.0272$ , 线性相关系数  $R^2 = 0.99388$ ; 2000—10000 mg/L 范围内,净响应电量  $\Delta Q$  与 COD 浓度的对数  $\log(c)$  线性关系良好,  $\Delta Q = 0.0169\log(c) - 0.0502$ , 线性相关系数  $R^2 = 0.99565$ ; 在 10000—60000 mg/L 范围内,  $\Delta Q = 0.02605\log(c) - 0.09635$ , 线性相关系数  $R^2 = 0.99057$ 。

### 2.5 重复性、稳定性和氯离子干扰

通过检测相同批次 500 mg/L 的葡萄糖溶液,标准偏差(RSD)氧化电量为 0.04429 C,表明工作电

极具有良好的重现性。将二氧化硅石墨烯电极在室温放置 10 d 后测定相同浓度的葡萄糖溶液,清洁电极后 11 次测定结果与初始响应结果无明显差异,表明此电极具有良好的稳定性。在重铬酸钾法中氯离子对 COD 的检测干扰显著,需要使用  $HgSO_4$  来规避干扰,本研究采取在 0.5 M KCl 存在下测定葡萄糖溶液电量与无 KCl 无明显变化,表明氯离子对本研究无明显干扰,可排除影响。

### 2.6 实际水样分析

用所制备的二氧化硅石墨烯电极检测不同实际废水的 COD,并将检测结果与《水质 化学需氧量的测定 重铬酸钾法》检测结果进行对比。表 1 显示了两种方法的相对误差范围在 1.64—8.38 % 之间,说明本方法能够适用于实际废水水样 COD 的快速检测。

表 1 实际水样重铬酸钾法和电化学法检测 COD 值对比

水样	重铬酸钾法/(mg · L <sup>-1</sup> )	相对标准偏差/%	本方法/(mg · L <sup>-1</sup> )	相对标准偏差/%	相对误差/%
1	25	3.82	26	6.40	2.10
2	495	3.21	508	1.11	2.60
3	854	1.64	894	5.72	4.68
4	1083	4.12	1129	5.12	4.28
5	1499	4.34	1530	4.60	2.04
6	2105	5.20	2182	5.72	3.66
7	3914	4.18	4116	3.22	5.17
8	7350	2.37	7840	1.59	6.67
9	10005	6.62	10843	5.79	8.38
10	35297	0.62	32544	7.97	-7.79

## 3 结论

在本项研究中,所制备的电极能承受的 2.5 V 的氧化电位,检测时间只需 15 min,显示出高的氧化效率。检测过程不需添加诸多药剂,氯离子对检测无明显干扰,操作较传统方法操作更加简单。本方法线性范围高于现有文献报道,分四段达到 5—60000 mg/L,克服了传统方法中高浓度废水由于稀释倍数高出现误差的问题。对实际废水水样的检测结果与重铬酸钾法一致性良好,且不使用有害试剂,说明本法具有良好的实用性。

### [ 参 考 文 献 ]

[1] Ai S, Gao M, Yang Y, et al. Electrocatalytic sensor for the determination of chemical oxygen demand using a lead dioxide modified electrode[J]. Electroanalysis, 2004,16(5):404-409.

[2] 中华人民共和国环境保护部.HJ 828-2017.水质 化学需氧量的测定 重铬酸钾法[S].北京:中国环境出版社,2017.

[3] Yang J, Chen J, Zhou Y, et al. A nano-copper electrochemical sensor for sensitive detection of chemical oxygen demand[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011,153(1):78-82.

[4] 边晓娜,赵立志,刘波粒. 船载海水 COD 值的检测系统[J]. 舰船科学技术, 2008(4):98-100.

[5] 潘芊秀,程远征,王江云,等. 纳米铜/石墨烯-壳聚糖复合膜修饰电极及其对葡萄糖的直接测定[J]. 分析测试学报, 2017,36(9):1145-1149.

[6] Hassan H H, Badr I H A, Abdel-Fatah H T M, et al. Low cost chemical oxygen demand sensor based on electrodeposited nano-copper film[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2018,11(2):171-180.

[7] 冯艳. 基于氧化石墨烯-纳米镍修饰电极的化学耗氧量即时检测系统[J]. 分析化学, 2018,46(7):1055-1061.

[8] Zhang B, Huang L, Tang M, et al. A nickel nanoparticle/nafion-graphene oxide modified screen-printed electrode for amperometric determination of chemical oxygen demand[J]. Mikrochim Acta, 2018,185(8):385-394.

[9] Zhang Z, Yuan Y, Fang Y, et al. Preparation of photocatalytic nano-ZnO/TiO<sub>2</sub> film and application for de-



termination of chemical oxygen demand[J]. Talanta, 2007,73(3):523-528.

[10] 衡维新. TiO<sub>2</sub>纳米管的制备、修饰及其在化学需氧量检测领域的应用[D]. 上道:东华大学, 2017.

[11] Wang J, Wu C, Wu K, et al. Electrochemical sensing chemical oxygen demand based on the catalytic activity of cobalt oxide film [J]. Analytica Chimica Acta, 2012,736:55-61.

[12] 姚莲芳, 方耀. Ti/Sb-SnO<sub>2</sub>/β-PbO<sub>2</sub>电极制备及其用于水中有机物浓度检测[J]. 氯碱工业, 2017,53(4):12-17.

[13] Mo H, Tang Y, Wang X, et al. Development of a three-dimensional structured carbon fiber felt/β-PbO<sub>2</sub> electrode and its application in chemical oxygen demand determination[J]. Electrochimica Acta, 2015, 176:1100-1107.

[14] 王西志, 莫恒亮, 方耀, 等. 有机物种类对恒电位电解法测定 COD 值准确性的影响[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2015,42(4):10-16.

[15] Yu H, Wang H, Quan X, et al. Amperometric determination of chemical oxygen demand using boron-doped diamond (BDD) sensor [J]. Electrochemistry Communications, 2007,9(9):2280-2285.

[16] Wang J, Wang Y, Li K, et al. Ultrasound electrochemical determination of chemical oxygen demand using boron-doped diamond electrode[J]. Electrochemistry Communications, 2012,18:51-54.

[17] 祁明锋. 羟基自由基—电化学法测定 COD 的研究进展[J]. 城市建设理论研究, 2012,21:21-24.

[18] 王楠. 基于 β-PbO<sub>2</sub> 的电化学 COD 传感器设计制备及应用研究[D]. 北京:北京化工大学, 2017.

Detection of COD by Electrochemical Method based on Silicon Dioxide Graphene Electrode

HUANG Mengping<sup>1</sup>, WAN Duanji<sup>1</sup>, XIE Yuqun<sup>2</sup>, JIANG Xinyue<sup>1</sup>

(1 School of Civil Engin.,Architecture and Environment ,Hubei Univ.of Tech.,Wuhan 430068,China ;  
2 School of Biological Engin. and Food Sci., Hubei Univ. of Tech., Wuhan 430068,China )

**Abstract:** A new application of silicon dioxide graphene electrode was developed to detect chemical oxygen demand by potentiostatic electrolysis. The effects of basic parameters such as oxidation potential, electrolyte concentration, and solution pH on the response capacity of the silica graphene electrode were investigated, and the optimal operating conditions were obtained. The detection time of this method is 15min, and the amount of sample is 10mL. The detection concentration range is 5-60000mg / L, the detection limit is 4.37mg / L, and the stability is strong. This electrode was applied to the determination of different actual wastewater samples, and the results obtained were consistent with the potassium dichromate method.

**Keywords:** chemical oxygen demand; silica graphene electrode; water quality detection; electrochemical

[责任编辑: 裴 琴]