



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102393413 A

(43) 申请公布日 2012. 03. 28

(21) 申请号 201110339976. 8

(22) 申请日 2011. 11. 01

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所  
地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625  
号

(72) 发明人 邢栗 郑建波 王一喆 董绍俊

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.

G01N 27/30(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

一种电极及其制备方法以及一种化学需氧量的检测方法

(57) 摘要

本发明提供了一种敏度高,检测时间短,检测精度高的电极以及用所述电极检测溶液中化学需氧量(COD)值的方法。所述电极包括基底以及包裹在所述基底表面的修饰材料;其中,所述修饰材料为三氧化二镧掺杂的二氧化钛纳米粒子。用所述电极组成的三电极体系检测待测溶液的COD值检测时间短,精度高,灵敏度高。

1. 一种电极,其特征在于,包括基底以及包裹在所述基底表面的修饰材料;其中,所述修饰材料为三氧化二镧掺杂的二氧化钛纳米粒子。

2. 根据权利要求1所述的电极,其特征在于,所述修饰材料中三氧化二镧占二氧化钛纳米粒子的摩尔百分比  $x$  满足以下条件: $0.5\% \leq x \leq 5\%$ 。

3. 根据权利要求1所述的电极,其特征在于,所述基底为氧化铟锡玻璃。

4. 一种电极的制备方法,其特征在于,包括:

提供基底;

将钛酸四丁酯与乙醇、乙酰丙酮混合,得到第一溶液;

将三氧化二镧与盐酸和乙醇混合,得到第二溶液;

将所述基底浸泡于所述第一溶液与第二溶液的混合溶液中,并通过溶液-凝胶法和提拉法,在所述基底上包覆所述混合溶液;

将所述基底从所述混合溶液中取出,烧结,得到电极。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述三氧化二镧与所述钛酸四丁酯的摩尔比为  $(0.5 \sim 5) : (95 \sim 100)$ 。

6. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述溶液-凝胶法和提拉法在所述基底上包覆所述混合溶液具体为:

将所述基底浸入所述混合溶液中,停留  $20 \sim 50\text{min}$ ,然后以  $40 \sim 80\text{mm/s}$  的速度提拉所述基底;

将所述从混合溶液中提拉出的基底在室温条件下老化  $6 \sim 20\text{h}$ 。

7. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述烧结具体为:

将所述老化后的基底以  $1 \sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度程序升温至  $400 \sim 600^\circ\text{C}$ ,升温并保温  $1 \sim 16\text{h}$ 。

8. 一种化学含氧量的检测方法,其特征在于,包括:

a) 将权利要求1所述的电极作为工作电极,铂电极作为对电极,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  电极作为参比电极组成三电极体系,以不具有光电活性的无机盐为支持电解质;

b) 在所述工作电极上施加电压,用紫外光照射所述工作电极,记录电解质中的第一电流值;

c) 依次检测不同 COD 值的标准溶液在紫外光照射下,得到的第二电流值;

d) 根据第一电流值和第二电流值的差与对应的 COD 值做标准曲线;

e) 检测待测样品在紫外光照射下的第三电流值,在所述标准曲线上找到第三电流值和第一电流值的差所对应的 COD 值,即为待测样品的 COD 值。

9. 根据权利要求8所述的检测方法,其特征在于,步骤 c) 具体为:

c1) 依次加入 COD 值分别为  $5, 10, 20, 50, 100, 150, 200\text{mg/L}$  的由邻苯二甲酸氢钾 (KHP) 或葡萄糖或 COD 国家标准样配制的标准溶液;

c2) 分别记录在紫外光照射工作电极时的光电流。

10. 根据权利要求8所述的检测方法,其特征在于,所述不具有光电活性的无机盐为  $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 。

## 一种电极及其制备方法以及一种化学需氧量的检测方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电化学检测领域,具体涉及一种电极及其制备方法以及一种化学需氧量的检测方法。

### 背景技术

[0002] 水质污染是主要的环境污染之一,污水能否达标排放由污水的污染指数决定,其中最重要的指标之一是污水的化学需氧量(chemical oxygen demand,简称 COD)值。化学需氧量是衡量水质污染程度的重要指标之一,是指在一定条件下,水体中有机物或其他还原性物质被强氧化剂氧化所消耗的氧化剂所对应的氧的物质浓度(mg/L)。COD的测定对工业废水的安全排放以及防治污染有着重要的意义。

[0003] 传统的测定水质 COD 的方法主要是重铬酸钾氧化法(GB11914-89),其缺点是:分析周期长,能源浪费大,试剂消耗多;分析中要使用汞盐、铬盐、银盐等成本高,对环境会造成二次污染;如果待测溶液中存在氯离子、亚硝酸根离子等,它们会与消化剂反应或与催化剂作用,使测定结果造成很大偏差。因此,寻找新的快速、有效、成本低、污染小的方法测定 COD 显得尤为重要。

[0004] 近些年来,金属氧化物光催化氧化技术取得了较大的发展,国内外对金属氧化物光催化材料的制备、表征、改性、固定化及其作用机理等方面的研究报道较多。其中二氧化钛因其价廉、环境友好、催化活性高、氧化能力强、稳定性好、易于回收等特点而备受人们青睐,二氧化钛光催化技术的使用已广泛应用于污水处理、空气净化及杀毒灭菌等诸多领域,且在污水处理领域的使用效果尤为突出。M. R. Hoffman 等人(M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. Chem. Rev. 1995, 95, 69-96.)指出具有光催化活性的二氧化钛在光激发下,能产生具有强氧化性的活性氧自由基(如羟基自由基)等一系列强氧化剂,可将水中的有机污染物深度矿化为无毒的无机小分子。因此,利用此原理可望实现对有机污染物的快速、实时测定,为水体中有机污染物总量的测定提供一种全新的理念和思路。目前比较常见的二氧化钛催化剂主要是二氧化钛粉体,在光照条件下催化效果显著。如 Hongyu Wang 等人(H. Wang, R. E. Partch, Y. Li, Synthesis of 2-Alkylbenzimidazoles via TiO<sub>2</sub>-Mediated Photocatalysis. J. Org. Chem. 1997, 62, 5222-5225.)将粉体二氧化钛光催化剂分散在液相中用于降解硝基苯等苯类化合物。由于通常是在液相中,降解过程比较难控制,而且不容易收集信号,通常依靠测定光反应前后的浓度差,显然这种方法比较粗糙。金利通等人(金利通,艾仕云,张文,李嘉庆,鲜跃中,高梦南,杨娅,徐继明,用纳米二氧化钛粉体测定水体化学需要量的方法.专利号:ZL 02145349.7)发明了浸没式反应器中加入一定量的纳米二氧化钛粉体和一定体积的水或者废水及一定量的无机氧化剂溶液,调节到一定的 pH 值,恒温搅拌,光照 5-15 分钟后,离心分离后取上清液,用分光光度法测定 Cr<sup>3+</sup>的吸光度计算水或废水的 COD 值。此法相对于经典的铬法来说有很大的改进,但整个实验过程还是比较长,使用有高度污染的重铬酸钾,并且步骤比较繁琐。虽然这种粉体二氧化钛可以在溶液中大规模

模的用于降解有机物,但是粉体二氧化钛很难和反应溶液分离,因此催化剂的回收及循环利用受到极大限制。对这类光催化反应而言,由于粒子是分散在溶液中的,其反应过程是相当复杂的,很难把握其动力学性质及相关参数,而且实验条件只能在反应开始前得到控制,反应一旦开始,则很难控制该实验过程。

[0005] 因此将二氧化钛制备在电极上,采用光电催化的方法进行测试则可以克服上述的方法存在的缺点。澳大利亚的 H. Zhao 等 (D. Jiang, S. Zhang, H. Zhao, Photocatalytic Degradation Characteristics of Different Organic Compounds at  $\text{TiO}_2$  Nanoporous Film Electrodes with Mixed Anatase/Rutile Phases. Environ. Sci. Technol. 2007, 41, 303-308 ;赵惠军,化学需氧量的光电化学检测. 中国申请号 :200480009324.6 这里授权无所谓,只要能找到就行)把合成的二氧化钛纳米粒子固定在导电基底上如氧化铟锡 (ITO) 玻璃上做成电极,进行光电催化反应,降解有机物,测定污水的 COD 值。该方法能方便地将催化剂和反应液分离,可以循环使用催化剂。由于采用了光电联用技术,外加电压有效的抑制了光生电子和光生空穴的复合,光照下产生的光生电子能有效地被电极转移,能较大地提高催化效率。周保学等 (周保学,蔡伟民,光电催化测定化学需氧量的方法. 专利号 :ZL 200510026210.9) 以金属钛基体表面  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列薄膜为光催化剂,通过测定薄层微型反应器中水样的有机物光电催化氧化完全时的库仑电量值测定 COD 值。但是由于纯的二氧化钛带宽较大,电子-空穴容易复合及薄层微型反应器的厚度小等缺点制约了其实际应用。

## 发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题在于提供一种灵敏度高,检测时间短,检测精度高的电极以及用所述电极检测溶液中 COD 值的方法。

[0007] 为了解决以上技术问题,本发明提供了一种电极,包括基底以及包裹在所述基底表面的修饰材料;其中,所述修饰材料为三氧化二镧掺杂的二氧化钛纳米粒子。

[0008] 优选的,所述修饰材料中三氧化二镧占二氧化钛纳米粒子的摩尔百分比  $x$  满足以下条件: $0.5\% \leq x \leq 5\%$ 。

[0009] 优选的,所述基底为氧化铟锡玻璃。

[0010] 本发明还提供了一种电极的制备方法,包括:

[0011] 提供基底;

[0012] 将钛酸四丁酯与乙醇、乙酰丙酮混合,得到第一溶液;

[0013] 将三氧化二镧与盐酸和乙醇混合,得到第二溶液;

[0014] 将所述基底浸泡于所述第一溶液与第二溶液的混合溶液中,并通过溶液-凝胶法和提拉法,在所述基底上包覆所述混合溶液;

[0015] 将所述基底从所述混合溶液中取出,烧结,得到电极。

[0016] 优选的,所述三氧化二镧与所述钛酸四丁酯的摩尔比为  $(0.5 \sim 5) : (95 \sim 100)$ 。

[0017] 优选的,所述溶胶-凝胶法和提拉法在所述基底上包覆所述混合溶液具体为:

[0018] 将所述基底浸入所述混合溶液中,停留  $20 \sim 50\text{min}$ ,然后以  $40 \sim 80\text{mm/s}$  的速度提拉所述基底;

[0019] 将所述从混合溶液中提拉出的基底在室温条件下老化  $6 \sim 20\text{h}$ 。

[0020] 优选的,所述烧结具体为:

[0021] 将所述老化后的基底以 1-5°C/min 的速度程序升温至 400 ~ 600°C,升温并保温 1 ~ 16h。

[0022] 本发明还提供了一种化学含氧量的检测方法,包括:

[0023] a) 将权利要求 1 所述的电极作为工作电极,铂电极作为对电极,Ag/AgCl 电极作为参比电极,以不具有光电活性的无机盐为支持电解质;

[0024] b) 在所述工作电极上施加电压,用紫外光照射所述工作电极,记录电解质中的第一电流值;

[0025] c) 依次检测不同 COD 值的标准溶液在紫外光照射下,得到的第二电流值;

[0026] d) 根据第一电流值和第二电流值的差与对应的 COD 值做标准曲线;

[0027] e) 检测待测样品在紫外光照射下的第三电流值,在所述标准曲线上找到第三电流值和第一电流值的差所对应的 COD 值,即为待测样品的 COD 值。

[0028] 优选的,步骤 c) 具体为:

[0029] c1) 依次加入 COD 值分别为 5、10、20、50、100、150、200mg/L 的由邻苯二甲酸氢钾(KHP) 或葡萄糖或 COD 国家标准样配制的标准溶液;

[0030] c2) 分别记录在紫外光照射工作电极时的光电流。

[0031] 优选的,所述不具有光电活性的无机盐为  $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 。

[0032] 本发明提供的电极,优选以氧化铟锡(ITO) 电极为基底,采用溶胶-凝胶法及提拉法,经煅烧后制备成三氧化二镧掺杂二氧化钛纳米粒子修饰的电极。能克服已有技术的缺点。通过光电协同催化能有效地降解各类有机污染物。由于将材料做到 ITO 导电玻璃上,制备过程简单,电极可多次循环利用,克服了以二氧化钛粉末为光催化剂的悬浮体系中粉末催化剂在使用后很难同溶液分离等缺点。而通过掺杂稀土 La,可以提高二氧化钛的光电催化性能。电极制备过程简单,材料廉价,电极比表面积大,寿命长,催化活性高;电极牢固,表面稳定,导电性好;光电催化测定 COD 过程的时间短(仅 3 ~ 5 分钟),不需要高温,不使用带来二次污染的氧化剂等,环境友好。此外,可以使得反应过程得到控制以及信号收集较为容易,响应快速,效率更高,操作简单,线性范围宽,灵敏度高,测定 COD 值低达 5mg/L 比国家标准中使用的检测方法即重铬酸钾法测定的 COD 值低最低值 30mg/L 更低,说明检测灵敏度更高。可以快速有效地通过光电化学方法测定各类实际水样 COD 值。

### 具体实施方式

[0033] 为了进一步了解本发明,下面结合实施例对本发明的优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点而不是对本发明专利要求的限制。

[0034] 本发明提供了一种电极,包括基底以及包裹在所述基底表面的修饰材料;其中,所述修饰材料为三氧化二镧掺杂的二氧化钛纳米粒子。

[0035] 现有技术中使用的纳米二氧化钛修饰的 ITO 基底制备成的电极虽然在光电催化检测上具有很好的效果,但是,二氧化钛纳米粒子本身的带宽较宽,在修饰时,二氧化钛的晶粒会不断生长,使空穴和电子对复合,使检测电流不稳。不易于小浓度的溶液中 COD 值的检测,误差较大。而由于稀土元素 La 的 4f 轨道电子未充满,因此它可以和路易斯碱组成

复合物。所以将  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂到  $\text{TiO}_2$  中制备三氧化二镧掺杂二氧化钛纳米粒子修饰的电极， $\text{La}_2\text{O}_3$  的引入能抑制  $\text{TiO}_2$  的晶粒生长，抑制锐钛矿相向金红石相的转变，表面氧空位含量变大，能有效降低光电催化时光生电子和空穴对的复合，并有利于有机物在表面的吸附，从而提高二氧化钛的光电催化性能。

[0036] 按照本发明，所述基底优选为氧化铟锡 (ITO) 玻璃，具有很好的导电性能，易修饰。在所述氧化铟锡玻璃上有三氧化二镧掺杂的二氧化钛纳米粒子，所述修饰材料中三氧化二镧占二氧化钛纳米粒子的摩尔百分比  $x$  优选满足以下条件： $0.5\% \leq x \leq 5\%$ 。更优选为： $1\% \leq x \leq 3\%$ 。掺杂量不宜过大，否则会影响二氧化钛纳米粒子的性质。

[0037] 按照本发明，所述电极的制备方法为：

[0038] 提供基底；

[0039] 将钛酸四丁酯与乙醇、乙酰丙酮混合，得到第一溶液；

[0040] 将三氧化二镧与盐酸和乙醇混合，得到第二溶液；

[0041] 将所述基底浸泡于所述第一溶液与第二溶液的混合溶液中，并通过溶液-凝胶法和提拉法，在所述基底上包覆所述混合溶液；

[0042] 将所述基底从所述混合溶液中取出，烧结，得到电极。

[0043] 具体为：

[0044] 1). 将裁剪好的 ITO 电极依次以洗涤剂、电阻率大于  $18.2\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$  的超纯水和 ITO 清洗液依次清洗，得到处理好的 ITO 电极。

[0045] 2). 将 30-50mL 乙醇中慢慢滴入 10-30mL 钛酸四丁酯溶液中，磁力搅拌 5-30min，加入 0.5-5mL 乙酰丙酮，搅拌 5-30min，得到第一溶液。准确称取一定量的  $\text{La}_2\text{O}_3$  粉末，并溶于 6-30mL 6mol/L 的盐酸中，磁力搅拌至完全溶解后，加入 10-30mL 无水乙醇，磁力搅拌 5-30min，得到第二溶液。磁力搅拌下，将第二溶液缓慢滴入第一溶液中，全部滴完大概 30-60min，搅拌 2-8h，得到淡黄色溶液。将清洗干净的 ITO 导电玻璃浸入所述溶液中，停留 20-50min，然后以 40-80mm/s 的速度提拉上来。将 ITO 导电玻璃在室温条件下，老化 6-20h。最后将 ITO 导电玻璃放入马弗炉中，以  $1-5^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度程序升温至  $400 \sim 600^\circ\text{C}$ ，时间为 1-16h 冷却至室温后，将冷却后的电极优选再进行提拉和烧结 1-2 次，得到  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  电极。制得的样品  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂量与  $\text{TiO}_2$  的摩尔百分比（以下简称为 La 掺杂量）为 0.5% -5%（摩尔分数）。

[0046] 本发明还提供了一种 COD 的检测方法，包括：

[0047] a) 将权利要求 1 所述的电极作为工作电极，铂电极作为对电极， $\text{Ag}/\text{AgCl}$  电极作为参比电极组成三电极体系，以不具有光电活性的无机盐为支持电解质；

[0048] b) 在所述工作电极上施加电压，用紫外光照射所述工作电极，记录电解质中的第一电流值；

[0049] c) 依次检测不同 COD 值的标准溶液在紫外光照射下，得到的第二电流值；

[0050] d) 根据第一电流值和第二电流值的差与对应的 COD 值做标准曲线；

[0051] e) 检测待测样品在紫外光照射下的第三电流值，在所述标准曲线上找到第三电流值和第一电流值的差所对应的 COD 值，即为待测样品的 COD 值。

[0052] 具体为：

[0053] 本发明采用三电极体系，以制备的三氧化二镧掺杂二氧化钛纳米粒子修饰为工作

电极,铂电极为对电极,Ag/AgCl(饱和KCl)电极为参比电极,NaNO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>不具有光电活性的无机盐为支持电解质;采用CHI电化学系统等在工作电极上施加+0.1~+0.8V的电压,在紫外光照射工作电极时记录空白支持电解质的光电流I<sub>0</sub>,依次加入COD值分别为5、10、20、50、100、150、200mg/L的由邻苯二甲酸氢钾(KHP)或葡萄糖或COD国家标准样配制的标准溶液,并分别记录在紫外光照射工作电极时的光电流I<sub>c</sub>,不同浓度COD值的I<sub>c</sub>分别减去空白光电流I<sub>0</sub>得到光电流变化值 $\Delta I_c = I_c - I_0$ ,对应其COD值作图得到标准曲线。将未知COD浓度的实际样品直接或稀释后加入到电解池中,记录紫外光照射工作电极时的光电流I<sub>x</sub>,减去I<sub>0</sub>后光电流变化值 $\Delta I_x$ 在标准曲线上对应的COD值即为样品的COD值或稀释后的COD值。

[0054] 本发明制备的三氧化二镧掺杂二氧化钛纳米粒子修饰电极可以方便地实现对地表水,化工厂、食品厂、化工厂、污水处理厂等出水样品的COD值进行光电化学测定。本发明制备的电极环保,寿命长,可多次使用,操作简单,稳定性好、灵敏度高,另外,该电极对样品的预处理要求很低、检测快速、成本低,适合于日常分析。

[0055] 以下为本发明的具体实施例,详细阐述本发明方案。

[0056] 实施例1

[0057] 将制备得到的镧掺杂量为1%的三氧化二镧掺杂二氧化钛纳米粒子修饰电极用于光电催化降解葡萄糖,0.01M NaNO<sub>3</sub>为支持电解质为空白溶液,采用CHI830B电化学分析仪(上海辰华)在工作电极上施加0.3V的恒电位、紫外光照射工作电极时记录空白支持电解质的光电流I<sub>0</sub>,依次加入COD值分别为5、10、20、50、100、150、200mg/L的葡萄糖溶液,记录紫外光照射工作电极的光电流I<sub>c</sub>,计算紫外光照射时不同COD值的葡萄糖溶液的光电流变化值 $\Delta I_c = I_c - I_0$ ,由此得到校正曲线。由此校正曲线得到污水处理厂出水COD值与采用国标重铬酸钾氧化法(GB 11914-89)得到的COD值进行相关性计算,结果两者具有良好的一致性,说明该方法可用于污水处理厂出水COD的测定。

[0058] 实施例2

[0059] 将制备得到的镧掺杂量为0.5%的三氧化二镧掺杂二氧化钛纳米粒子修饰电极用于光电催化降解邻苯二甲酸氢钾,0.01M NaNO<sub>3</sub>为支持电解质为空白溶液,采用CHI830B电化学分析仪(上海辰华)在工作电极上施加0.1V的恒电位、紫外光照射工作电极时记录空白支持电解质的光电流I<sub>0</sub>,依次加入COD值分别为5、10、20、50、100、150、200mg/L的邻苯二甲酸氢钾溶液,记录紫外光照射工作电极的光电流I<sub>c</sub>,计算紫外光照射时不同COD值的邻苯二甲酸氢钾溶液的光电流变化值 $\Delta I_c = I_c - I_0$ ,由此得到校正曲线。由此校正曲线得到食品厂出水COD值与采用国标重铬酸钾氧化法(GB 11914-89)得到的COD值进行相关性计算,结果两者具有良好的一致性,说明该方法可用于食品厂出水COD的测定。

[0060] 实施例3

[0061] 将制备得到的镧掺杂量为2%的三氧化二镧掺杂二氧化钛纳米粒子修饰电极用于光电催化降解邻苯二甲酸氢钾,0.02M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>为支持电解质为空白溶液,采用CHI830B电化学分析仪(上海辰华)在工作电极上施加0.5V的恒电位、紫外光照射工作电极时记录空白支持电解质的光电流I<sub>0</sub>,依次加入COD值分别为5、10、20、50、100、150、200mg/L的邻苯二甲酸氢钾溶液,记录紫外光照射工作电极的光电流I<sub>c</sub>,计算紫外光照射时不同COD值的邻苯二甲酸氢钾溶液的光电流变化值 $\Delta I_c = I_c - I_0$ ,由此得到校正曲线。由此校正曲线得到药品厂

出水 COD 值与采用国标重铬酸钾氧化法 (GB 11914-89) 得到的 COD 值进行相关性计算, 结果两者具有良好的一致性, 说明该方法可用于药品厂出水 COD 的测定。

[0062] 实施例 4

[0063] 将制备得到的镧掺杂量为 3% 的三氧化二镧掺杂二氧化钛纳米粒子修饰电极用于光电催化降解 COD 国家标准样, 0.01M  $\text{NaNO}_3$  为支持电解质为空白溶液, 采用 CHI830B 电化学分析仪 (上海辰华) 在工作电极上施加 0.3V 的恒电位、紫外光照射工作电极时记录空白支持电解质的光电流  $I_0$ , 依次加入 COD 值分别为 20、50、100、150、200mg/L 的 COD 国家标准样, 记录紫外光照射工作电极的光电流  $I_c$ , 计算紫外光照射时不同 COD 值的 COD 国家标准样的光电流变化值  $\Delta I_c = I_c - I_0$ , 由此得到校正曲线。由此校正曲线得到食品厂出水 COD 值与采用国标重铬酸钾氧化法 (GB 11914-89) 得到的 COD 值进行相关性计算, 结果两者具有良好的一致性, 说明该方法可用于食品厂出水 COD 的测定。

[0064] 实施例 5

[0065] 将制备得到的镧掺杂量为 5% 的三氧化二镧掺杂二氧化钛纳米粒子修饰电极用于光电催化降解葡萄糖, 0.02M  $\text{NaNO}_3$  为支持电解质为空白溶液, 采用 CHI830B 电化学分析仪 (上海辰华) 在工作电极上施加 0.8V 的恒电位、紫外光照射工作电极时记录空白支持电解质的光电流  $I_0$ , 依次加入 COD 值分别为 5、10、20、50、100、150、200mg/L 的葡萄糖溶液, 记录紫外光照射工作电极的光电流  $I_c$ , 计算紫外光照射时不同 COD 值的葡萄糖溶液的光电流变化值  $\Delta I_c = I_c - I_0$ , 由此得到校正曲线。由此校正曲线得到污水处理厂出水 COD 值与采用国标重铬酸钾氧化法 (GB 11914-89) 得到的 COD 值进行相关性计算, 结果两者具有良好的一致性, 说明该方法可用于污水处理厂出水 COD 的测定。

[0066] 以上对本发明提供的一种电极及其制备方法以及一种化学需氧量的检测方法进行了详细的介绍, 本文中应用了具体个例对本发明的原理及实施方式进行了阐述, 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想, 应当指出, 对于本技术领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明原理的前提下, 还可以对本发明进行若干改进和修饰, 这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。