

Дослідження можливості використання системи УФ-нано- $\text{TiO}_2\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ з метою визначення ХСК

С.Ю. Кельїна¹, Д.О. Цимбал¹, Ю.М. Дєдков²

¹Національний університет кораблебудування імені адм. Макарова
пр. Героїв Сталінграду 9, 54025, Миколаїв, Україна, sk21@rambler.ru

²Московский государственный областной университет
ул. Радио, д.10а, Москва, 105005, Россия

Поступила: 22 февраля 2013 г / Принята к публикации: 26 мая 2013 г.

Представлены результаты исследования оптимальных условий окисления в системе УФ-нано- $\text{TiO}_2\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в специально разработанном фотореакторе. Изучены и оптимизированы основные параметры фотокаталитического окисления глюкозы. Показана перспективность использования нано- TiO_2 в качестве фотокатализатора при создании новых окислительных систем для аналитических целей.

S.Yu. KELINA, D.O.TSYMBAL, Yu.M. DEDKOV. RESEARCH USE OF SYSTEM OF UV-NANO-TiO₂-K₂Cr₂O₇ FOR DETERMINATION COD – The results of the study of optimal conditions in the oxidation system UV-nano-TiO₂-K₂Cr₂O₇ in a specially designed fotoreaktor. Studied and optimized the main parameters of photocatalytic oxidation of glucose. Shown promising use of nano-TiO₂ as photocatalyst while creating new oxidation systems for analytical purposes.

Ключові слова: фотокаталітичне окиснення, каталізатор нано- TiO_2 , хімічне споживання кисню, калій дихромат

Keywords: Photocatalytic oxidation, catalyst nano-TiO₂, chemical oxygen demand, potassium dichromate

Недоліки існуючих методів визначення ХПК загальновідомі – це екстремальні умови визначення, невелика відтворюваність результатів, використання токсичного (HgSO_4) і дорогого (Ag_2SO_4) реактивів, великі витрати часу та спотворення показників при наявності деяких солей [1]. Тому пошук нових умов окиснення при визначенні окисності вод залишається актуальним науковим завданням.

В останні роки велику увагу привертає фотокаталітичний спосіб окиснення (мінералізації) органічних речовин у водному середовищі [2]. Більша частина досліджень стосується окисної здатності систем з використанням гетерогенного фотокаталізатора – напівпровідникового нано- TiO_2 . Його застосовують для очищення різних типів вод і повітря. Це зумовлено тим, що TiO_2 має ряд суттєвих переваг – він є екологічно безпечним, хімічно інертним, має високу стабільність складу та будови за звичайних умов, має порівняно низьку вартість [3–5].

В аналітичній практиці нано- TiO_2 був запропонований спочатку для визначення загального органічного вуглецю (ЗОВ) [6], а потім – і для визначення ХСК, причому в якості поглиначів електронів були використані типові хімічні окисники – калій дихромат і калій перманганат [7–10]. В цих роботах було досліджено фотокаталітичне окиснення глюкози та калій дифталату (стандартних речовин, що використовуються в арбітражній методиці визначення ХСК) та розроблені методи визначення ХСК для деяких типів вод.

Результати були підтверджені порівнянням з результатами, отриманими відомими методиками. На наш погляд, автори цих робіт не виявили деякі суттєві закономірності поведінки фотокаталітичних систем. Наприклад, не була обґрунтована початкова концентрація окисника, межі визначення величини ХСК, вплив сорбції іонів дихромату на каталізаторі на точність показників, вплив способу вилучення ФК. Деякі рекомендації авторів важко втілити експериментально, наприклад, виміряти рН 0.5 звичайними рН-метрами.

Крім того, значне зниження початкової концентрації дихромат-іонів суттєво зменшує потенціал процесу поглинання електронів, тому при високих значеннях ХСК (500–600 $\text{мг}\cdot\text{дм}^{-3}$) порушуються стехіометричні відношення між компонентами процесу, що значно впливає на відтворюваність результатів.

Метою наших досліджень було детальне вивчення всіх факторів, що впливають на повноту окиснення стандартної речовини з подальшою оптимізацією умов фотокаталітичної мінералізації органічних домішок-відновників.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Реагенти та розчини. В дослідженнях використовувались наступні реактиви та розчини: розчин калій дихромату, 0,5 н., виготовлений з фіксаналу; кислота сульфатна розведена (1:10), х.ч.; фотокаталізатор нано- TiO_2 (*Aeroxide*); розчин солі Мора, х.ч., 0.05 н.; розчин фероїну, 1.485 г 1,10-фенантроліну та 0,695 г $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в 100 см^3 ,

H₂O дистильована; у якості стандартного зразка використовувався розчин глюкози, х.ч., 0.0052 M (0.09372 г·дм⁻³) ХСК=1000 мгО·дм⁻³ (згідно складу ДСЗ 7425-97 (1124-2005) при визначенні хімічного споживання кисню по РД 118.02.1-85.); кислота аскорбінова, ч.д.а., 0.05 н.; флокулянти ВПК 402 (M до 10⁵, ПО «Каустик»), А 7653 (M до 1 млн, Floerger), Zetag 7555 (M до 15 млн, «СИБА Спеціалитетехеми Лампертхайм ГмбХ»), Mf 336 и Mf 351 (M~10⁶, «СИБА Спеціалитетехеми Лампертхайм ГмбХ») готувались 0.05% розчини розчиненням наважки у воді при перемішуванні та нагріванні до 50°C.

Методика експерименту. В мірну колбу на 50 см³ поступово вводили: розчин калій дихромату, сульфатну кислоту, розчин глюкози та дистильовану воду до мітки. Отриманий розчин перемішували и переносили в реакційну колбу об'ємом 100 см³, куди попередньо поміщали наважку каталізатора. Розчин нагрівали до необхідної температури. Окиснення глюкози починалось при включенні УФ-лампи при інтенсивному перемішуванні й супроводжувалося зменшенням кількості дихромат-іонів, які відновлювалися до іонів Cr(III).

Процес проводили у фотореакторі спеціальної конструкції. Він складався з реакційної кварцової колби, в яку безпосередньо поміщалась УФ-лампа потужністю 9 Вт (OSRAM). Потужність лампи рекомендована в [7]. Реакційна суміш підтримувалася у суспендованому стані за допомогою магнітної мішалки. Для підтримання сталої заданої температури колба поміщалась у водяну баню. Нагрівання здійснювалося нагрівачем магнітної мішалки (рис.1).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

В роботі був використаний каталізатор нано-TiO₂ марки P25 – непористий порошок суміші анатазу та рутилу в співвідношенні 70:30, з площею поверхні 55 ± 15 м²·г⁻¹ і розмірами кристалітів до 30 нм в частинках діаметром 0,1 мкм [11].

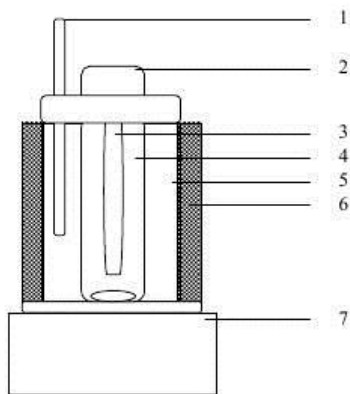
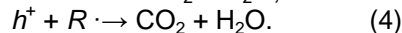
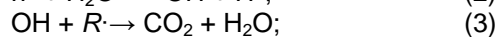
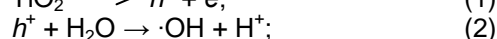
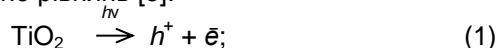


Рис. 1. Фотореактор: 1 – термометр; 2 – цоколь УФ-лампи; 3 – УФ-лампа; 4 – реакційна колба; 5 – водяна баня; 6 – термоізоляція бані; 7 – магнітна мішалка

З літератури відомо, що при дії УФ-світла С-діапазону в цьому нано-оксиді електрони валентної зони (e⁻) переходять у зону провідності, залишаючи там позитивно заряджені вакансії – дірки (h⁺), які є сильними окисниками (потенціал ф сягає +3,5 В) [12,13]. Висока окисна здатність таких систем пов'язана також з утворенням різних кисневмісних радикалів (наприклад, ·ОН), які утворюються на освітленій ультрафіолетом поверхні TiO₂ згідно рівнянь [3]:



де R – органічний відновник.

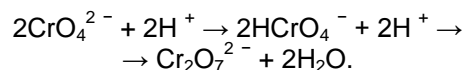
Одночасно з процесом фотогенерування пар електрон-дірка відбувається небажана їх рекомбінація. Для її запобігання використовуються хімічні окисники, які грають роль поглиначів електронів [14–17]. В наших дослідженнях в якості поглиначів ми використали K₂Cr₂O₇ (φ⁰(Cr₂O₇²⁻)=1.36 В).

Відомо [7,8], що кількості відновленого поглиначів електронів та окисненого відновника знаходяться у стехіометричному відношенні. Дійсно, електрони, що надходять у валентну зону, поглинаються окисником, при цьому останній стехіометрично відновлюється. З другого боку, позитивні дірки, що залишилися, стехіометрично окиснюють відновники, що є в системі.

Контролювати процес фотоокиснення можна визначенням кількості поглиначів в окисненій або відновленій формі.

Спочатку нами була проведена оптимізація процесу гетерогенного фотоокиснення глюкози. Для цього досліджувались вплив кислотності середовища, температури, часу, маси каталізатору, початкової концентрації дихромат-іону. Оптимізація умов фотокаталітичного окиснення проводилась з використанням глюкози, оскільки вважається, що в умовах арбітражної методики визначення ХСК_{Cr} вона мінералізується повністю.

Вплив кислотності розчину. Кислотність середовища впливає на розподіл форм Cr(VI) у водному розчині згідно реакції:



Найбільшу окисну здатність серед форм Cr(VI) мають дихромат-іони Cr₂O₇²⁻, які існують у сильно кислому середовищі. Відомо, що ізоелектрична точка нано-TiO₂ P-25 знаходиться при pH 6.25 [14]. При pH < 6.25 поверхня каталізатора стає електропозитивною, що сприяє адсорбції аніонів Cr₂O₇²⁻, тому ступінь окиснення органічних сполук зростає зі зменшенням pH.

Безпосереднє окиснення органічних сполук калій дихроматом в даній системі при pH близько 0.75 не відбувається, тому що він є слабшим оки-

сником, ніж дірки. Вплив кислотності середовища показаний на рис. 2а.

З'ясовано, що наявність 2,4 см³ розведеної (1:10) сульфатної кислоти (рН ~ 0,75) в робочому розчині об'ємом 50 см³ забезпечує окиснення глюкози при ХСК 100 мгО·дм⁻³ на 95...100 %, що підтверджується збігом теоретично розрахованих значень ХСК та експериментальних даних (рис. 2а). З них 0,17 см³ витрачається безпосередньо

на окиснення глюкози на кожні 100 одиниць ХСК, а залишок необхідний для підтримання величини окисного потенціалу дихромат-іонів, який залежить в тому числі й від кислотності середовища згідно формули:

$$\varphi(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} | \text{Cr}^{3+}) = \varphi^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} | \text{Cr}^{3+}) + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^6}{[\text{Cr}^{3+}]}$$

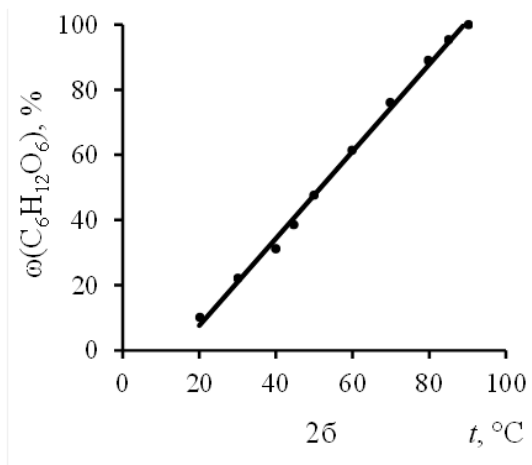
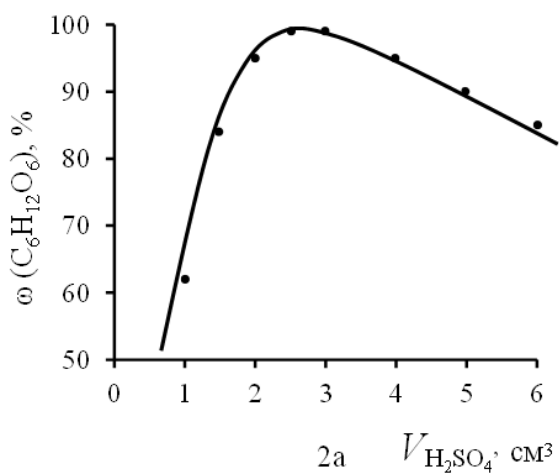


Рис. 2. Залежність відсотку відновленої глюкози від кількості кислоти в системі (2а) та температури (2б); умови: $C_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0,005$ моль·дм⁻³; $C_0(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 5,2 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³; ХПК = 100 мгО·дм⁻³; $\tau = 20$ хв.; $C(\text{TiO}_2) = 4$ г·дм⁻³, УФ-лампа, 9 W; $t = 85^\circ\text{C}$ (2а); $V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,4$ см³ (2б).

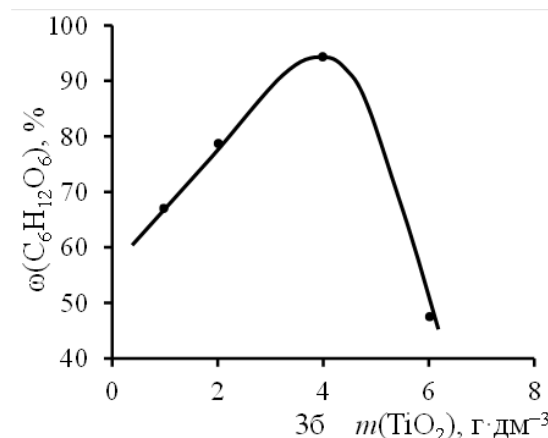
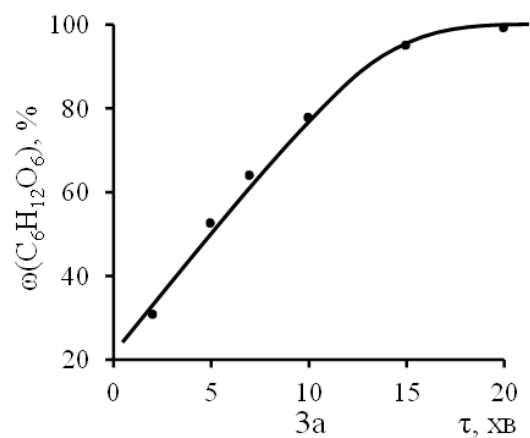


Рис. 3. Залежність ступеня окисності глюкози від часу (а) та кількості фотокаталізатору (б); умови: $C_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0,005$ моль·дм⁻³; $C_0(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 5,2 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³; ХПК = 100 мгО·дм⁻³; $V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,4$ см³; $t = 85^\circ\text{C}$; УФ-лампа, 9 W; $C(\text{TiO}_2) = 4$ г·дм⁻³ (3а); $\tau = 20$ хв. (3б).

Вплив температури. Швидкість процесу зростає зі збільшенням температури аж до температури кипіння розчину (рис. 2б).

Також слід відмітити, що при температурах, близьких до кипіння збільшується випаровування, через що зменшується відтворюваність результатів експерименту. Нами був вибраний інтервал температур 85–90°C.

Вплив часу. Час проведення процесу суттєво впливає на ступінь відновлення дихромат-іону

(рис. 3а). Виходячи з показників графіку 3а, оптимальний час опромінення дорівнює 20 хвилин.

Вплив кількості TiO₂. Як показано, ступінь окисності глюкози зростає зі зростанням кількості TiO₂ до 4 г·дм⁻³. При подальшому збільшенні концентрації каталізатора ефективність фотоокиснення зменшується, що можна пояснити послабленням проникнення випромінювання в суспензію (рис. 3б).

Вплив вихідної концентрації $K_2Cr_2O_7$. В літературі [7] пропонується використовувати вихідну концентрацію Cr(VI) рівною $0,01 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$. Автори вважають, що при більших концентраціях процес стабілізується та пояснили це максимально можливою адсорбцією $Cr_2O_7^{2-}$ на катализаторі. Нами експериментально доведено (мал. 4а), що така вихідна концентрація не є оптимальною, оскільки дихромат-іони значно поглинають УФ-випромінювання, зменшуючи інтенсивність основного процесу (мал. 4б).

Тому ми запропонували знизити його концентрацію в робочому розчині, принаймні в два рази.

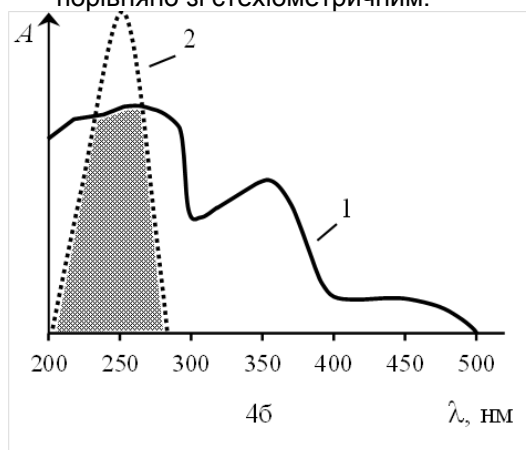
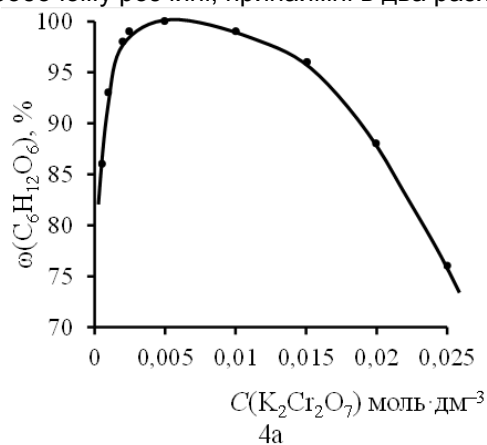


Рис. 4. Залежність ступеня окисності глюкози від початкової кількості поглиначача (4а) та спектрограма поглинання світла дихромат-іонами (4б); умови: $C_0(C_6H_{12}O_6) = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$; ХПК = $100 \text{ мгО} \cdot \text{дм}^{-3}$; $V(H_2SO_4) = 2,4 \text{ см}^3$; $t = 85^\circ\text{C}$; УФ-лампа, 9 W; $C(TiO_2) = 4 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$; $\tau = 20 \text{ хв.}$; $C_0(Cr_2O_7^{2-}) = 0,005 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ (4б) 1 – спектр поглинання, отриманий на спектрофотометрі *Varian DU 520*; 2 – спектр випромінювання УФ-лампи класу С.

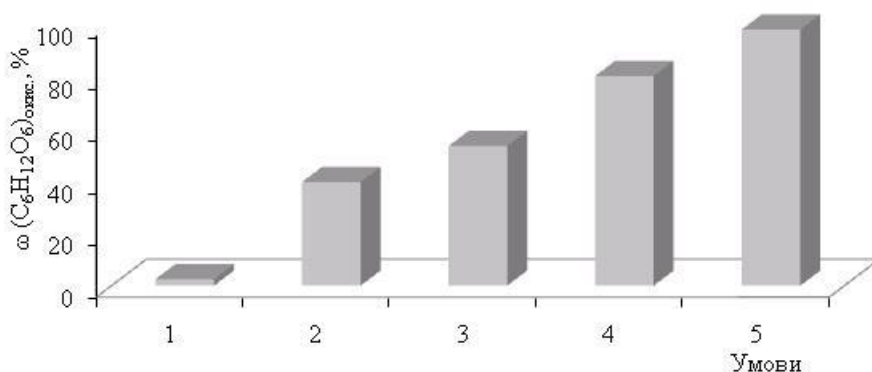


Рис. 5. Залежність ступеня окисності глюкози від умов проведення реакції. Загальні умови: $C_0(Cr_2O_7^{2-}) = 0,005 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$; $C_0(C_6H_{12}O_6) = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$; ХПК = $100 \text{ мгО} \cdot \text{дм}^{-3}$; $\tau = 20 \text{ хв.}$; $V(H_2SO_4) = 2,4 \text{ см}^3$; Окремі умови: 1) $t = 25^\circ\text{C}$; 2) $t = 85^\circ\text{C}$; 3) $t = 85^\circ\text{C}$, $m(TiO_2) = 4 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$; 4) $t = 85^\circ\text{C}$, УФ-лампа, 9 W; 5) $t = 85^\circ\text{C}$, $C(TiO_2) = 4 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$, УФ-лампа, 9 W.

Залежність окисності розчину глюкози від умов проведення реакції. При оптимізованих кількостях реагуючих речовин було досліджено окисність глюкози за темновими умовами (без освітлення), при кімнатній температурі, при відсутності та наявності катализатора.

При кімнатній температурі окиснення глюкози калій дихроматом, при відсутності катализатора та опромінення, за 15 хв практично не відбувається (1); при підвищенні температури до 85°C ступінь

окисності глюкози зростає до $\approx 40\%$ (2); за високих температур та наявності катализатора (3) ця характеристика змінюється незначно (невелике зменшення концентрації дихромат-іонів можна пояснити їхньою сорбцією на поверхні катализатора). При УФ-опроміненні без катализатора (4) ступінь окисності значно зростає, що можна пояснити додатковою активацією реакції активними радикалами, утвореними внаслідок фотолізу води та дії опромінення на саму глюкозу з утворенням

окиснення беззаперечно інший (у нашому випадку дихромат-іони виконують роль поглиначача електронів, для якої потрібно менше енергії, ніж для безпосереднього окиснення відновника), можна обмежитися невеликим надлишком цих іонів порівняно зі стехіометричним.

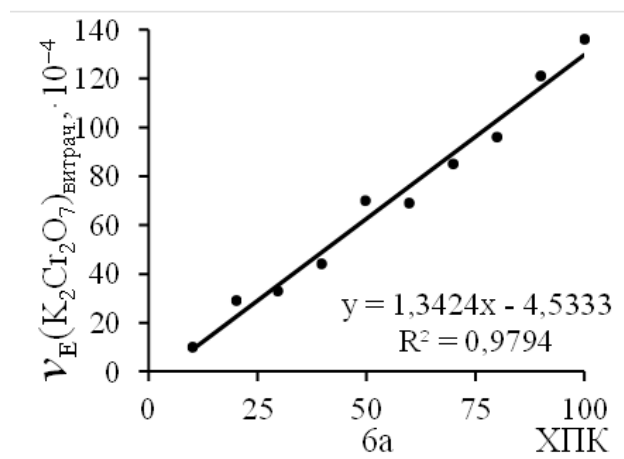
вільних радикалів, що також можуть активувати реакцію окиснення. При наявності каталізатора, УФ-опромінення та температури, а також достатній кислотності (5) досягається практично повне окиснення глюкози.

Вплив адсорбції дихромат-іонів Експеримент проводився при відсутності відновника (холостий дослід) за оптимізованими умовами та при збільшенні часу опромінення до 80 хвилин. В обох випадках було виявлено, що при відсутності глюкози кількість дихромат-іонів в розчині зменшується незначно ($\approx 2,7\%$), що підтверджує той факт, що дихромат-іон витрачається в системі практично лише на поглинання фотоелектронів. Ці дані підтверджують інформацію про стехіометричність окисно-відновних процесів в системі гетерогенного фотокаталізу. Незначне зменшення концентрації дихромат-іонів ми пояснили їх адсорбцією на каталізаторі.

Контроль проходження реакції. Реєстрацію результатів експериментів ми проводили двома способами – титриметричним та фотометричним.

Титриметричний метод був обраний для кращого порівняння з результатами, отриманими арбітражним методом визначення ХСК [1]. Кількість окисненої глюкози та, відповідно, ХСК, встановлювали за різницею концентрацій калій дихромату до та після процесу фотоокиснення титруванням сіллю Мора в присутності індикатора ферроїну.

Для титрування у конічну колбу на 250 см³ відбирали 10 см³ відстояного протягом 20 хвилин



розчину (у випадку титриметрії немає необхідності у повному розділенні фаз), до нього приливали 4 см³ H₂SO₄ конц. і 3–4 краплі розчину ферроїну. Вміст колби перемішували та титрували залишок дихромат-іонів розчином солі Мора.

Значення ХСК знаходили за формулою

$$ХСК = \frac{(a - b) \cdot C_n \cdot 8 \cdot 1000}{V}$$

де a і b – об'єми розчину солі Мора, витрачені на титрування в холостому досліді та проби, см³; C_n – нормальність розчину солі Мора; V – об'єм води, що аналізується, см³; 8 – еквівалент Оксигену, 1000 – перерахунок значення ХСК на об'єм 1 дм³.

Титриметричний метод визначення ХСК досить простий, але має ряд недоліків – він достатньо тривалий, має досить велику похибку при приготуванні розчинів, не дозволяє точно вимірювати низькі показники ХСК, а також потребує введення в колбу додаткової кількості концентрованої сульфатної кислоти.

Іони Cr(VI) та Cr(III) забарвлені, тому для визначення ХСК можна використовувати фотометричний метод, який є більш точним, відтворюваним та експресним. Нами були використані метод градувального графіка та метод молярного коефіцієнта поглинання.

Для експериментального підтвердження доцільності використання фотометричного метода було проведено визначення показників ХСК розчинів (із заданим значенням) титриметричним і фотометричним методами (рис. 6).

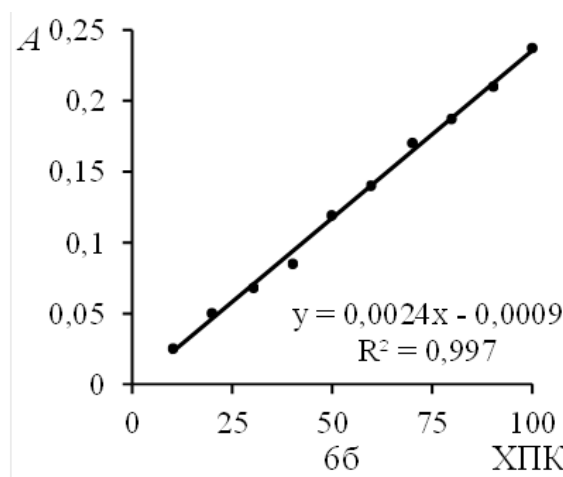


Рис.6. Порівняння експериментальних значень ХСК при визначенні титриметричним (6а) та фотометричним методами (6б)

Для визначення повноти відновлення іонів Cr(VI) при різних його концентраціях в реакційній суміші, спочатку був побудований графік в координатах $A - f(C_{Cr^{3+}})$, точки якого отримували наступним чином. В мірну колбу на 50 см³ додавали певну кількість розчину K₂Cr₂O₇, невеликий надлишок аскорбінової кислоти у порівнянні зі стехі-

ометричним, 2,4 см³ сульфатної кислоти. Дослід проводили без використання каталізатора та освітлення в УФ-діапазоні, тому що процес відбувається швидко за звичайних умов. Оптичну густину розчину Cr(III) вимірювали при 590 нм.

Отримані дані ми використовувати при визначенні концентрації Cr(III) після фотоокиснення.

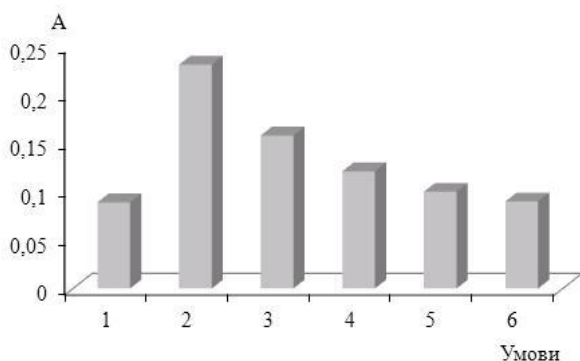


Рис.7. Вилучення фотокаталізатора. Умови: 1 – чистий розчин; 2 – осадження; 3 – флокуляція; 4 – фільтрація; 5 – центрифугування; 6 – флокуляція і центрифугування.

Досить часто в аналітичній практиці застосовується метод молярних коефіцієнтів поглинання. Для використання цього методу нами було знайдено показники ε для декількох обраних значень концентрацій за формулою:

$$\varepsilon = \frac{A}{l \cdot C_i}$$

A – оптична густина дослідженого розчину, l – довжина кювети, C_i – молярна концентрація іонів Cr(III) і розраховано його середнє значення.

За результатами проведених досліджень для інтервалу 0.002 – 0.04 моль·дм⁻³ Cr(III) становить $\varepsilon_{\text{сер.}} = 12.21$.

Видалення фотокаталізатору. При використанні фотометричного методу визначення ХСК суттєвою проблемою є видалення nano-TiO₂ із системи. З літературних даних відомо, що для її рішення запропоновано проводити осадження, центрифугування, а також використовувати каталізатор, іммобілізований твердій основі – склі, металі, кварці тощо [18–21].

Для модернізації та прискорення процесу розділення фракцій ми дослідили різні способи видалення фотокаталізатора – фільтрування крізь

паперові та скляні фільтри, центрифугування, а також флокуляцію порошку nano-TiO₂ різними типами флокулянтів.

Були досліджені катіонні, аніонні та неіоногенні флокулянти. Катіонні флокулянти типу ПоліДАД-МАХ – ВПК 402 (M до 10⁶) та FI 7653 (M до 10⁶) не дали будь-якого результату, додавання поліаміноестеру Zetag 7555 (M до 15 млн) призводило до швидкої флокуляції діоксиду титану, але разом з ним осаджувалися йони Cr(III). Використання аніонних флокулянтів – ППА (поліакриламід) та Магнафлок 336 (Mf 336), також призводило до осадження Cr(III). Найкращі результати були досягнені при використанні неіоногенного флокулянта Магнафлок 351 (Mf 351), з молекулярною масою $\sim 10^6$.

Дослід проводили наступним чином. Готували 0,04 моль·дм⁻³ розчини Cr(III), як вказано при визначенні залежності $A - f(C_{Cr^{3+}})$. Один з них залишали як контрольний, в усі інші додавали наважку каталізатора. Далі в другій і третій колбі розділення фаз проводили відстоюванням та фільтрацією крізь паперовий фільтр, в четверту колбу додавали флокулянти, п'ятий зразок піддавали центрифугуванню, а у шостий зразок спочатку вводили $\approx 0.5 \text{ см}^3$ 0.05%-го розчину флокулянту і через 1–2 хвилини центрифугували при 5000 об/хв протягом двох хвилин.

Встановлено, що найкращі результати можна отримати при комбінації флокуляції з центрифугуванням (рис. 7).

ВИСНОВКИ

В роботі показано, що використання системи УФ-нано-TiO₂-K₂Cr₂O₇ дозволяє в подальшому вивчати процеси мінералізації різних органічних сполук і розробити нову методику визначення ХСК, яка буде експресною, відтворюваною і точною, та дозволить виконувати дослід у відносно м'яких умовах.

ЛІТЕРАТУРА

1. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984, С. 73–78.
2. Freudenhammer H., Bahnemann D., Bousselmi L., Geissen S.-U., Ghrabi A., Saleh F., Siemon U., Vogelpohl A. Detoxification and recycling of wastewater by solar-catalytic treatment. *Water Sci. Technol.* 1997, 35(4), 149–156.
3. Соболева Н.М., Носонович А.А., Гончарук В.В. Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды. *Химия и технология воды.* 2007, 29(2), 125–159.
4. Ilisz I., Foglein K. J. Dombi A. The photochemical behavior of hydrogen peroxide in near UV-irradiated aqueous TiO₂ suspensions. *Mol. Catal. A: Chem.* 1998, 135, 55–61.
5. Aboel-Magd A. Abdel-Wahab, Abd El-Aal M. Gaber. TiO₂-photocatalytic oxidation of selected heterocyclic sulfur compounds. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 1998, 114(3), 213–218.
6. Matthews R.W., Abdullah M., Low G.K.-C. Photocatalytic oxidation for total organic carbon analysis. *Anal. Chim. Acta.* 1990, 233, 171–179.
7. Ai S.Y., Li J.Q., Yang Y., Gao M.N., Pan Z.S. Study on photocatalytic oxidation for determination of chemical oxygen demand using a nano-TiO₂-K₂Cr₂O₇ system. *Anal. Chim. Acta.* 2004, 509, 237–241.

8. Ku Y., Jung I.-L. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water Res.* 2001, 35(1), 135–142.
9. Balconi M.L., Borgarello M., Ferraroli R. Chemical oxygen demand determination in well and river waters by flow-injection analysis using a microwave oven during the oxidation step. *Anal. Chem. Acta.* 1992, 261, 295–299.
10. Kim Y.C., Sasaki S., Yano K., Ikebukuro K., Hashimoto K., Karube I. Photocatalytic sensor for the determination of chemical oxygen demand using flow injection analysis. *Anal. Chim. Acta.* 2001, 432, 59–66.
11. Degussa technical bulletin pigments, highly dispersed metallic oxides produced by the AERO-SIL® process. 1990, 56. P. 11.
12. Hoffmann M.R, Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* 1995, 95(1) 69–96.
13. Халявка Т.А., Капинус Е.И., Стрелко В.В., Шимановская В.В. Фотокаталитическая деструкция тетрадецилпиридиний хлорида на диоксиде титана в водных растворах. *Химия и технология воды.* 2000. 22(6), 584–593.
14. Fu H.X., Lu G.X., Li S.B. Adsorption and photo-induced reduction of Cr(VI) ion in Cr(VI)-4CP (4-chlorophenol) aqueous system in the presence of TiO₂ as photocatalyst. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1998, 114, 81–88.
15. Malato S., Blanco J., Richter C., Braun B., Maldonado M.I. Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species. *Appl. Catal. B: Environ.* 1998, 17(4), 347–356.
16. Colon G., Hidalgo M.C., Navio J.A. Photocatalytic deactivation of commercial TiO₂ samples during simultaneous photoreduction of Cr(VI) and photooxidation of salicylic acid. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2001, 138(1), 79–85.
17. Schrank S.G., Jose H.J., Moreira R.F.P.M. Simultaneous photocatalytic Cr(VI) reduction and dye oxidation in a TiO₂ slurry reactor. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2002, 147(1), 71–76.
18. Stafford U., Gray K.A., Kamat P.V., Varma A. An in situ diffuse reflectance FTIR investigation of photocatalytic degradation of 4-chlorophenol on a TiO₂ powder surface. *Chem. Phys. Lett.* 1993, 205(1), 55–61.
19. Lichtin N.N., Avudaithai M., Berman E., Dong J. Photocatalytic oxidative degradation of vapours of some organic compounds over titanium dioxide. *Res. Chem. Intermed.* 1994, 20, 755–781.
20. Larson S.A., Widegren J. A., Falconer J.L. Transient studies of 2-propanol photocatalytic oxidation on titania. *J. Catal.* 1995, 157(2), 611–625.
21. Goswami D.Y., Trivedi D.M., Block S.S. Photocatalytic disinfection of indoor air. *J. Sol. Energ. Eng.* 1997, 119(1), 92–96.