

New Methods for the Determination of Chemical Oxygen Demand

S.Yu. Kelina*†, D.O. Tsybal†, Yu.M. Dedkov§

† Petro Mohyla Black Sea National University, Desantnikiv 68 St., 10, Mykolayiv, Ukraine, 54003;

*e-mail: sk21@rambler.ru

‡ Admiral Makarov National University of Shipbuilding, Heroiv Stalingrada ave., 9, Mykolayiv, Ukraine, 54025;

§ The Moscow State Regional University, Radio st, 10a, Moscow, Russia 105005;

Received: November 13, 2016; Accepted: December 12, 2016

DOI: 10.17721/moca.2017.17-23

Literary data on new methods of determining COD using heterogeneous photocatalyst – semiconductor nano-TiO₂ were systematized. Disadvantages of traditional methods has been observed. The results of the new study oxidative systems results are presented. Proposed results of conditions of oxidation were analyzed. The reaction time, pH value, dosage of the photocatalyst, initial concentration of Cr(VI), oxidation of chloride ions, the effect of molecular oxygen, the results in the process of UV irradiation (without TiO₂) and to the dark reaction (with TiO₂) were considered. Stoichiometric ratios with holes and electrons, organic compounds are oxidatively degraded and K₂Cr₂O₇, which is chemically restored were paid and studied. Proposed radical oxidation mechanism, especially the use of different chemical oxidants (K₂Cr₂O₇, Ce(VI), KMnO₄) as acceptor of photogenerated electrons considered. Advantages of new photocatalytic oxidative shown. Outstanding issues and shortcomings developed methods determined COD formulated. The results of their research systems UV-nano-TiO₂-K₂Cr₂O₇ are present. Ambiguous impact on the initial concentration of K₂Cr₂O₇ degree of oxidation of organic compounds by comparing the absorption spectra dichromate ions and UV-radiation field of the lamps shown. The limited use of d-glucose, potassium hydrotartrate and any other easily oxidized substances as standard substances in developing methods for determining COD shows.

Keywords: photocatalytic oxidation, catalyst nano-TiO₂, chemical oxygen demand

Нові методи визначення хімічного споживання кисню

С.Ю. Кельїна*†, Д.О. Цимбал‡, Ю.М. Дєдков§

† Чорноморський національний університет ім. Петра Могили, вул 68 Десантників, 10, Миколаїв, Україна, 54003, *e-mail: sk21@rambler.ru

‡ Національний університет кораблебудування ім адм.Макарова, пр.Героїв Сталінграда, 9, Миколаїв, Україна, 54025

§ Московський державний обласний університет, ул. Радіо, 10а, Москва, Росія, 105005;

Надійшла: 13 листопада 2016 р; Прийнята: 12 грудня 2016 р

DOI: 10.17721/moca.2017.17-23

Систематизовано літературні дані про нові методи визначення хімічного споживання кисню – ХСК з використанням гетерогенного фотокаталізатора – напівпровідникового nano-TiO₂. Відмічені недоліки традиційних методів. Представлені результати дослідження нових окиснювальних систем. Запропоновані умови окиснення – час опромінення, кислотність середовища, маса каталізатору, початкова концентрація поглиначів електронів, межі визначення ХСК, окиснення хлорид-іонів, вплив молекулярного кисню, що присутній у водах, результати процесу при відсутності опромінення. Акцентована увага на стехіометричності процесів окиснення компонентів вод та відновлення дірок, що утворюються при опромінюванні фотокаталізатора, яка перевірена власними дослідженнями і розрахунками за реакціями окиснення стандартних речовин. Розглянуто запропонований радикальний механізм окиснювання, особливості використання різних реагентів (K₂Cr₂O₇, Ce(VI), KMnO₄) у якості поглиначів електронів.

Показані переваги нових фотокаталітичних окисних систем. Сформульовані невирішені питання та недоліки розроблених методик визначення ХСК.

Наведені результати власних досліджень системи UV-нано-TiO₂-K₂Cr₂O₇. Порівнянням спектрів поглинання дихромат-іонів і області випромінювання UV-лампи показаний неоднозначний вплив вихідної концентрації K₂Cr₂O₇ на ступінь окиснення органічних сполук. Акцентовано увагу на обмеженість використання d-глюкози, калій гідротартрату та будь-яких інших легко окиснюваних сполук у якості стандартних речовин при розробці методик визначення ХСК.

Ключові слова: фотокаталітичне окиснення, каталізатор nano-TiO₂, хімічне споживання кисню

Хімічне споживання кисню (ХСК) – один з показників, що характеризують окисність вод. Відповідно до ДЕРЖСТАНДАРТ 27065-86 (СТ СЭВ 5184-85), під ХСК розуміють кількість кисню, яка споживається при хімічному окисненні органічних і неорганічних речовин, що містяться у воді, під дією різних окисників [1].

При визначенні ХСК для окиснення компонентів вод додається надлишок сильного окисника, залишкова кількість якого визначається титруванням і перераховується на еквівалентну кількість кисню [2,3]. Найчастіше як окисники застосовуються перманганат- і дихромат-іони, іноді – сполуки церію (IV) [2, 3, 4].

Найпоширенішим є дихроматний метод визначення ХСК (ХСК_{Cr}). Стандартна методика його заснована на окисненні компонентів вод 0.25 н. розчином калій дихромату в 18 н. сульфатній кислоті при кип'ятінні розчину протягом 2 годин. Для більш повного окиснення використовують каталізатор сульфат срібла, для зв'язування хлорид-іонів додають сульфат ртуті(II). Витрату окисника визначають титруванням залишкового $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ розчином солі Мору і перераховують на еквівалентну кількість кисню [2]. До недоліків цієї методики треба віднести значну тривалість аналізу, використання дорогого (Ag_2SO_4), корозійно-активного (H_2SO_4) і токсичного (HgSO_4) реактивів і, у зв'язку із цим, вторинне забруднення вод. Крім того, через складність операцій і екстремальні умови окиснення, точність і відтворюваність результатів аналізу істотно залежить від навичок роботи лаборанта. При визначенні низьких значень ХСК ($< 30 \text{ мгО} \cdot \text{дм}^{-3}$) цей метод має велику похибку, тому не підходить для аналізу порівняно чистих вод – природних джерельних і озерних, вод господарсько-побутового призначення.

Слід додати, що при використанні даної методики не окиснюються багато важко окиснюваних речовин: піридин та його гомологи, піррол, пірролідін, пролін, ніотинова кислота та деякі інші нітрогенвмісні гетероциклічні речовини, бензен, толуен та інші ароматичні вуглеводні, парафін, нафталіноцтова кислота, аланін [4].

Для зменшення тривалості аналізу були запропоновані різні варіанти прискореного методу, засновані на підвищенні концентрації сульфатної кислоти [2], оскільки реакція відновлення $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ проходить у кислому середовищі. Також, при додаванні кислоти збільшується редокс-потенціал окисника і підвищується температура суміші.

Основою перманганатного методу визначення окисності (ХСК_{Mn}) є реакція відновлення йона MnO_4^- домішками води у кислому або лужному середовищі (метод Кубеля та метод Шульце відповідно).

Метод Кубеля заснований на окисненні речовин, які присутні у пробі води 0.01 н. KMnO_4 в 2%-ій сульфатній кислоті при кип'ятінні. Далі

залишок MnO_4^- відновлюють оксалатою кислотою, надлишок якої титрують MnO_4^- до слабо-рожевого кольору.

При визначенні перманганатної окисності в кислому розчині хлорид-іон окиснюється до вільного хлору. Тому при значному вмісті хлорид-іонів окиснення проводять по методу Шульце в розчині натрій гідроксиду. Після кип'ятіння розчин підкислюють, додають розчин оксалатної кислоти й відтитровують її надлишок. Цей метод дозволяє без розведення визначати ХСК до $100 \text{ мгО} \cdot \text{дм}^{-3}$.

У церієвому методі (ХСК_{Ce}) визначення ведуть 10–15 хвилинним кип'ятінням досліджуваного розчину з 0.01 н. розчином церій (IV) сульфату в 3 н. сульфатній кислоті. Після охолодження в реакційну суміш додають надлишок оксалатної кислоти або солі Мору й титрують залишок відновника розчином церію (IV) сульфату. Застосування методу обмежується високою вартістю реактиву [4].

Виходячи з вищесказаного, зрозуміла необхідність у розробці нових методів визначення ХСК, позбавлених вказаних недоліків.

В останні роки велику увагу привертає фотокаталітичне розкладання органічних компонентів у водних розчинах, що спочатку було запропоновано в методі визначення загального Карбону у воді [5]. Дослідження [6–8] показали, що багато напівпровідників *n*-типу у водному розчині, при опроміненні UV світлом викликають каталітичну мінералізацію органічних речовин. До таких напівпровідників відноситься екологічно безпечний гетерогенний каталізатор нано-оксид титану – нано- TiO_2 (реактив титанія, titania), що відрізняється стійкістю до впливу УФ світла й високою ефективністю в процесах фоторозкладання органічних речовин [9–11].

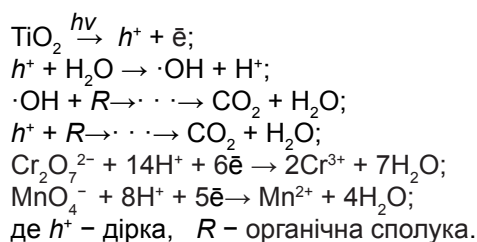
Титанія виробляється декількома закордонними фірмами (наприклад, марка Р-25 випускається фірмою Degussa Corporation). Це непористий порошок суміші анатаза та рутилу в співвідношенні 70:30 із площею поверхні $55 \pm 15 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ і розмірами кристалітів до 30 нм в частинках діаметром 0.1 мкм [12].

Основний механізм дії каталізатора полягає в наступному. Як напівпровідник, нано- TiO_2 характеризується заповненою валентною зоною, порожньою зоною провідності й невеликою енергією забороненої зони. При опроміненні фотонами (досить енергії УФ діапазону з $\lambda = 185\text{--}390 \text{ нм}$), електрони із зони валентності легко перетинають заборонену зону й переходять у зону провідності (\bar{e}), залишаючи в зоні валентності позитивні вакансії – дірки (h^+). Дірки – сильні окисники (E^0 досягає +3.5 В), здатні окиснити практично всі органічні речовини, що зустрічаються в природних і стічних водах [13–15].

Поряд із процесом фотогенерування пари електрон-дірка, паралельно відбувається їхня активна рекомбінація. Для запобігання цього

небажаного процесу в систему вводиться поглинач фотоелектронів (окисник). Для цього застосовуються MnO_4^- ($E^0 = 1.51 \text{ V}$), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ($E^0 = 1.36 \text{ V}$), Ce^{4+} ($E^0 = 1.44 \text{ V}$ в $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$), O_2 ($E^0 = 0.40 \text{ V}$), та ін. [16-19].

Висока окисна здатність системи пов'язана не тільки з утворенням дірок, але також зумовлена наявністю різних кисневмісних радикалів (наприклад, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{O}_2\text{H}$), які утворюються на опроміненій УФ-світлом поверхні TiO_2 [20,21]. Швидкість та ступінь окиснення органічних компонентів вод залежать від процесу поглинання електронів через відновлення на міжфазній поверхні та залучення дірок у процес окиснення. Процеси описуються наступними рівняннями:



Експериментально встановлено, що окиснення дірками органічних компонентів вод і відновлення окисників фотогенерованими електронами відбуваються одночасно в стехіометричному співвідношенні, тому, за зміною концентрацій окисненої або відновленої форм окисника можна визначити ХСК.

У роботі [22] досліджено фотокаталітичне окиснення в системі нано- TiO_2 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Апарат для визначення являє собою хімічний стакан, занурений у термостат. У центр стакана поміщалася УФ-лампа потужністю 11 W ($\lambda_{\text{max}} = 253.7 \text{ nm}$) у кварцовому кожусі. До аналізованої проби додавався калій дихромат, сульфатна кислота та порошок нано- TiO_2 , що підтримувався у завислому стані за допомогою магнітної мішалки. Фотокаталітичне окиснення відбувалося при УФ-опроміненні й супроводжувалося стехіометричним збільшенням концентрації іонів Cr^{3+} , утворених при відновленні $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Після 10 хв опромінення зразки центрифугувались і фільтрувались через мембранні фільтри для видалення часток каталізатора. Концентрація Cr(III) визначалася фотометрично при $\lambda = 600 \text{ nm}$ ХСК визначалось за градувальним графіком, побудованому в координатах ХСК – $A(\text{Cr}^{3+})$.

Оптимальні умови експерименту надані в табл. 1. В якості стандартного розчину використовувався розчин d -глюкози, що відповідав $1000 \text{ mgO} \cdot \text{dm}^{-3}$ ХСК.

При виборі оптимального $\text{pH} \approx 0.5$ керувалися наступними міркуваннями. Фотоокиснення підсилюється при зменшенні pH , оскільки із всіх форм Cr(VI) (CrO_4^{2-} , HCrO_4^- і $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) у водному розчині найбільші окисні властивості має $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$,

що існує в кислому середовищі. Відомо, що ізоелектрична точка $P-25 \text{ TiO}_2$ знаходиться при $\text{pH} 6.25$ [16,23]. При $\text{pH} < 6.25$ його поверхня стає електропозитивною, що сприяє адсорбції аніонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. При занадто великій кислотності розчину стає можливим безпосереднє окиснення відновників іонами $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [24,25], що є небажаним в умовах експерименту.

Ступінь окиснення органічних речовин зростала зі збільшенням концентрації каталізатора до $4.0 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ і далі не змінювалась, що пояснювалося просторовими перешкодами при взаємодії окисника з електронами.

Автори припустили, що молекули кисню, що перебувають у розчині, можуть конкурувати з дихромат-іонами в процесах захоплення електронів. Для вивчення впливу наявності кисню в одному з експериментів через розчин пропускали суміш повітря з азотом. Виявилось, що розчинений кисень не впливає на реакцію захоплення електронів.

За допомогою розробленої методики були визначені ХСК стічних вод хімічних і харчових виробництв методом введено-знайдено. Результати, отримані при аналізі 20 зразків, були задовільними (відносна похибка становила 3–9%) і добре корелювали з даними, отриманими при визначенні ХСК_{Cr} стандартною методикою.

Автори відзначають, що при визначенні малих значень ХСК (10 – $100 \text{ mgO} \cdot \text{дм}^{-3}$), нахил градувального графіка $A=f(\text{ХПК})$ вище, ніж для великих значень (100 – $500 \text{ mgO} \cdot \text{дм}^{-3}$), тобто для виміру малих і високих значень ХСК необхідні окремі графіки. Форма кривої цієї залежності пояснюється адсорбційною ізотермою Ленгмюра й конкуруючою адсорбцією $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ і органічних сполук на поверхні TiO_2 .

Метод досить простий, експресний, не вимагає дорогих і токсичних реактивів, а окиснення проходить у м'яких умовах.

Головний недолік методик, що використовують нано- TiO_2 складається в необхідності проведення фільтрації, що є досить тривалим процесом. У літературі з'явилися відомості про нанесення порошкового каталізатора на різні основи – нержавіючу сталь [26], кварц [27], скло PYREX [28] і скловолокно [29].

У роботі [30] провели порівняння дії часток TiO_2 у порошковій формі й у вигляді наноструктурованих тонких плівок на кварці. Було відзначено, що фотокаталітична активність TiO_2 на кварці була краще, ніж у порошковій формі через більш високі квантові виходи.

Описаний процес нанесення плівки TiO_2 на поверхню кварцової трубки. Дослідження кристалічної структури плівки нано- TiO_2 показали, що вона складається, головним чином, з анатазу із розміром часток $\approx 30 \text{ nm}$.

Стабільність роботи кварцової трубки, покритою плівкою TiO_2 , була перевірена протягом 15-ти днів аналізом 10–15 зразків щоденно, тобто, у цілому було досліджено приблизно 180 зразків. Протягом цього періоду зміни нахилу градувального графіка були менше $\pm 5\%$.

Оптимізовані умови експерименту вказані в табл.1. Стандартним розчином був розчин *D*-глюкози, з концентрацією $400 \text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3}$. Процес контролювали за зміною інтенсивності забарвлення відновленої форми окисника – Cr^{3+} фотометрично при $\lambda=600 \text{ нм}$.

У цій роботі було також проведено порівняння процесів фотокаталітичного розкладання глюкози в випадках з використанням каталізатора – плівки нано- TiO_2 і УФ-опромінення, з використанням тільки каталізатора (без УФ-опромінення); з використанням тільки опромінення (без каталізатора). Було з'ясовано, що при відсутності каталізатора прямого фотолізу глюкози не відбувається. Без опромінення, але в присутності каталізатора, швидкість розкладання істотно знижується й припиняється, коли концентрація глюкози становить приблизно 36% від початкової; при опроміненні та у присутності каталізатора ефективність розкладання глюкози була вище 80%. Час опромінення зразка був більше, ніж у методі з застосуванням порошку нано- TiO_2 , однак він компенсувався відсутністю тривалої операції фільтрування. З розробленою методикою був проведений аналіз природних і стічних вод, отримані дані добре корелювали з результатами стандартної методики.

Швидкість захоплення дірок може бути збільшена модифікацією поверхні TiO_2 , за рахунок збільшення кількості генерованих поверхнею радикалів $\cdot\text{OH}$. Одним зі шляхів модифікації є поверхневе фторування TiO_2 . Фторовані частинки нано- TiO_2 утворюються при обміні поверхневих гідроксильних груп на фторид-іони з розчину. Виявилося, що адсорбція F^- -іонів на поверхні фотокаталізатора сприяє збільшенню концентрації $\cdot\text{OH}$ -радикалів [31–33].

У роботі [34] запропонований новий метод для визначення ХСК, заснований на фотокаталітичній окисній деструкції з використанням системи фторид- TiO_2 - KMnO_4 . У такій системі спостерігалася лінійна кореляція між кількістю окиснених органічних речовин і кількістю відновленого MnO_4^- . Визначення ХСК зводиться до прямого визначення витраченого MnO_4^- . Оптимізовані умови наведені в табл.1. Стандартний розчин – розчин калій дифталату з величиною ХСК – $1000 \text{ мг}\cdot\text{О}\cdot\text{дм}^{-3}$. За оптимальних умов цим методом можна визначити ХСК у діапазоні $0.1\text{--}280 \text{ мг}\cdot\text{О}\cdot\text{дм}^{-3}$.

Величина $\text{pH}=3$ була обрана з наступних міркувань. Швидкість і ступінь фотокаталітичного окиснення органічних забруднювачів залежать від pH , досягаючи максимуму при $\text{pH} 3.0$ у системі

УФ-нано- TiO_2 - KMnO_4 . Здатність окиснення MnO_4^- зростає зі зменшенням pH . Ступінь фторування TiO_2 також сильно залежить від pH і має максимум при $\text{pH} 3\text{--}4$. Коли кислотність розчину зростає, концентрація F^- зменшується внаслідок утворення HF , приводячи до зменшення формування угруповань $\equiv\text{Ti}\text{--}\text{F}$. Крім того, при pH , менших за 6.25 поверхня каталізатора є електропозитивною, що сприяє адсорбції MnO_4^- -аніонів і збільшує їх фотокаталітичне відновлення.

Одним з недоліків цієї методики є вплив вмісту йонів хлору на величину ХСК. Автори роботи встановили, що до концентрації $\text{Cl}^- < 1500 \text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3}$ похибка визначення становить $< 5\%$. Можливо, це пов'язане з адсорбцією Cl^- , що перебуває у великому надлишку. При концентрації $\text{Cl}^- > 1500 \text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3}$ його вплив зростає й розчин необхідно розбавляти. Наприклад, при проведенні аналізу цим методом для зменшення впливу Cl^- рекомендують розбавляти морську воду приблизно в 15 разів. З використанням цього методу $\text{ХСК}_{\text{Мн}}$ було визначено в зразках води господарсько-побутового призначення, озерних вод і стічних вод паперового виробництва. Метод є експресним, не здійснює шкідливого впливу на навколишнє середовище, легкий у виконанні.

У роботі [35] для визначення ХСК досліджена система нано- TiO_2 - $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. Принцип виміру заснований на прямому визначенні зміни концентрації окисника Ce^{4+} ($\text{Ce}^{4+} - 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$), що фіксувалось при 320 нм УФ-датчиком. Оптимізовані умови окиснення наведені в табл. 1. Хлорид-йони до концентрації $1000 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$ не заважають визначенню ХСК. Методика дозволяє проводити аналіз відносно чистих вод – природних та господарчо-побутових.

В [36–38] запропонований метод визначення ХСК у присутності нано- TiO_2 , заснований на вимірі зміни концентрації кисню протягом фотокаталітичної деструкції, з використанням пари кисневих електродів. Отримані величини ХСК корелювали з даними стандартних методик.

В роботі [39] наведені результати дослідження системи молекулярні сита-4A- TiO_2 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, і створення на її основі датчику. Це дозволило розробити ефективний, швидкий, простий і екологічно безпечний метод визначення ХСК. Нанесення на молекулярні сита нано-оксиду TiO_2 виключало проблему відокремлення каталізатора після процесу. Значення ХСК вираховували за зміною концентрації $\text{Cr}(\text{VI})$. В оптимальних умовах інтервал визначення ХСК – 3.0 до $15 \text{ мг}\cdot\text{О}\cdot\text{л}^{-1}$. Метод був перевірений на реальних зразках порівнено чистих вод.

В [40] викладені результати досліджень системи УФ-нано- TiO_2 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, що були проведені авторами статті. На наш погляд, попередні дослідники не врахували ряд важливих факторів, що впливають на поведінку таких фотокаталітичних систем. Так,

ними не була обгрунтована початкова концентрація окисника, межі визначення величини ХСК, вплив сорбції йонів дихромату на каталізаторі на точність показників, вплив способу вилучення ФК.

Нами було доведено, що при оптимізації вихідної концентрації дихромат-іонів треба враховувати їх власне поглинання в діапазоні випромінювання УФ-лампи. Для цього раціонально задати інтервал визначення ХСК, розрахувати необхідну кількість поглинача електронів і взяти його невеликий надлишок – 15–20%). При порівняно високих концентраціях поглинача процес окиснення може майже повністю припинитися.

Для модернізації та прискорення процесу розділення фракцій ми дослідили різні способи

видалення ФК – фільтрування крізь паперові та скляні фільтри, центрифугування, а також флокуляцію порошку нано- TiO_2 різними типами флокулянтів. Найкращі результати були досягнені при використанні центрифугування 4000 об/хв або флокуляції нейногенним флокулянтом Магнафлок 351 (Mf 351) з подальшим відстоюванням 10 хв.

Крім того, було показано, що в оптимізованих умовах, отриманих при використанні легко окиснюваних речовин (*d*-глюкози, калій дифталату) майже не окиснюються важко окиснювані сполуки, а вони є найбільш поширеними поліюантами стічних вод (нафтопродукти, органічні кислоти, барвники, ароматичні та нітросполуки, поверхневоактивні речовини, високомолекулярні сполуки та ін).

Таблиця 1. Характеристики фотокаталітичних методик визначення ХСК.

Фотоокисна система	Оптимальні умови	Метрологічні характеристики	Посилання
Нано- TiO_2 – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{pH} = 0.5$; $C(\text{нано-TiO}_2) = 4.0 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$; $C_{\text{вих}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.01 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$; $t = 80^\circ\text{C}$, $\tau = 10 \text{ хв}$, $V_{\text{проби}} = 40 \text{ см}^3$.	Відносна невизначеність 3-9 %	[21]
Нано- TiO_2 на кварцовій основі – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{pH} = 0.7$; $C(\text{нано-TiO}_2) = 4.0 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$; $C_{\text{вих}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.03 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$; $t = 60^\circ\text{C}$, $\tau = 40 \text{ хв}$, $V_{\text{проби}} = 40 \text{ см}^3$.	Інтервал ХСК 20–500 $\text{мгO} \cdot \text{дм}^{-3}$	[29]
TiO_2 -F ⁻ - KMnO_4	$\text{pH} = 3.0$; $C(\text{нано-TiO}_2) = 1.0 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$; $C_{\text{вих}}(\text{MnO}_4^-) = 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$; $C(\text{F}^-) = 4 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$; $t = 80^\circ\text{C}$, $\tau = 10 \text{ хв}$, $V_{\text{проби}} = 250 \text{ см}^3$.	Інтервал ХСК 0.1–280 $\text{мгO} \cdot \text{дм}^{-3}$	[33]
Нано- TiO_2 - $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	$\text{pH} = 1.2$; $C(\text{нано-TiO}_2) = 5.0 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$; $C_{\text{вих}}(\text{Ce (IV)}) = 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$; $t = 80^\circ\text{C}$, $\tau = 2 \text{ хв}$, $V_{\text{проби}} = 40 \text{ см}^3$.	Інтервал ХСК 1.0–12 $\text{мгO} \cdot \text{дм}^{-3}$	[37]
Датчик з кисневим електродом	Стандартний розчин – розчин Na_2SO_3	Інтервал ХСК 20–500 $\text{мгO} \cdot \text{дм}^{-3}$	[34]
Датчик з системою молекулярні сіта – 4A- TiO_2 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	–	Інтервал ХСК 3.0–15 $\text{мгO} \cdot \text{л}^{-1}$	[39]
УФ-нано- TiO_2 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1.5 \text{ см}^3$ ($C_{\text{н}} = 0.5 \text{ н}$), $V(\text{проб}) = 30 \dots 40 \text{ см}^3$, $V(\text{H}_2\text{SO}_4_{\text{розб}}) = 2.4 \text{ см}^3$, $V_{\text{заг}}(\text{p-ну}) = 50 \text{ см}^3$, $m(\text{TiO}_2) = 0.2 \text{ г}$, $UV, 9 \text{ W}$, $\lambda = 253.7 \text{ нм}$, $\tau = 30 \text{ хв}$, $t = 85^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, перемішування $\sim 800 \text{ об} \cdot \text{хв}^{-1}$.	Інтервал ХСК 1.0–100 $\text{мгO} \cdot \text{л}^{-1}$	[40]

Як видно із представленого матеріалу, застосування фотокаталітичних окиснювальних систем з використанням нано- TiO_2 у методах визначення ХСК_{Cr} , ХСК_{Mn} і ХСК_{Ce} дозволяє значно інтенсифікувати процес окиснення, проводити його в м'яких умовах – у слабкокислих середовищах і при невисоких температурах, без використання токсичних і дорогих реактивів, що є значним

досягненням в області екологічного аналізу.

Необхідно проводити подальші дослідження стосовно виявлення умов окиснення важко окиснюваних сполук. Це може бути збільшення кислотності реакційного середовища, збільшення часу проведення експерименту, збільшення потужності лампи, заміна стандартної речовини, використання інших фотокаталізаторів та ін.

Література

- ГОСТ 27065-86 (СТ СЭВ 5184–85). Качество вод. Термины и определения. Введ 01.01.87. 10 с.
- Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. Москва: Химия, 1984. С. 73.
- Лейте В. Определение органических загрязнений питьевых, природных и сточных вод. Москва: Химия, 1975. С. 51.
- Дедков Ю.М., Елизарова О.В., Кельина С.Ю. Дихроматный метод измерения химического потребления кислорода. *Журн. аналит. химии*. 2000, 55(8), 863–868.
- Matthews R.W., Abdullah M., Low G.K.-C. Photocatalytic oxidation for total organic carbon analysis. *Anal. Chim. Acta*. 1990, 233, –179.
- Serpone N., Khairutdinov R.F. Application of nanoparticles in the photocatalytic degradation of water pollutants. *Semiconductor nanoclusters – Phys. Chem. and Catal. Asp.* 1996, 103, 417–444.
- 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.
- Peral J., Domenech X., Ollis D.F. Heterogeneous photocatalysis for purification, decontamination and decolorization of air. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 1997, 70(2), 117–140.
- Соболева Н.М., Носонович А.А., Гончарук В.В. Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды. *Химия и технология воды*. 2007. 29(2), 125–159.
- 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.
- Abdel-Wahab A.-M. A., Gaber A. E.-A. M. TiO₂-photocatalytic oxidation of selected heterocyclic sulfur compounds. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1998, 114(3), 213–218.
- Degussa technical bulletin pigments, highly dispersed metallic oxides produced by the AEROSIL® process. 1990, 56, 11.
- Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* 1995, 95(1), 69–96.
- 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.
- Herrmann M., Guillard C., Pichat P. Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. *Catal. Today*. 1993, 17(1-2), 7–20.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Park J.S., Choi W. Enhanced remote photocatalytic oxidation on surface fluorinated TiO₂. *Langmuir*. 2004, 20(26), 11523–11527.
- Донцова Т.А., Бредихин І.В. Механізм фотокаталізу на поверхні TiO₂. Наукові вісті НТУУ «КПІ». 2013(3), 114-118.
- 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.
- 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.
- 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. Chim. Acta*. 1992, 261, 295–299.
- 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.
- 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.
- 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, 755–762.
- Larson S.A., Falconer J.L. Transient studies of 2-propanol photocatalytic oxidation on titania. *J. Catal.* 1995, 157(2), 611–625.
- Goswami D.Y., Trivedi D.M., Block S.S. Photocatalytic disinfection of indoor air. *J. Sol. Energy. Eng.* 1997, 119(1), 92–96.
- Li J., Li L., Zheng L., Xian Y., Jin L. Determination of chemical oxygen demand values by

- a photocatalytic oxidation method using nano-TiO₂ film on quartz. *Talanta*. 2006, 68(3), 765–770.
31. Park H., Choi W. Effects of TiO₂ surface fluorination on photocatalytic reactions and photoelectrochemical behaviors. *Phys. Chem. B*. 2004, 108(13), 4086–4093.
32. Mrowetz M., Selli E. Enhanced photocatalytic formation of hydroxyl radicals on fluorinated TiO₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005, 7(6), 1100–1102.
33. Yu J.C., Yu J., Ho W., Jiang Z.T., Zhang L.Z. Effects of F-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders. *Chem. Mater.* 2002, 14(9), 3808–3816.
34. Zhu L., Chen Y., Wu Y., Li X., Tang H. A surface-fluorinated-TiO₂-KMnO₄ photocatalytic system for determination of chemical oxygen demand. *Anal. Chim. Acta*. 2006, 571, 242–247.
35. Chai Y., Ding H., Zhang Z., Xian Y., Pan Z., Jin L. Study on photocatalytic oxidation for determination of the low chemical oxygen demand using a nano-TiO₂-Ce(SO₄)₂ coexisted system. *Talanta*. 2006, 68(3), 610–615.
36. Lee K.-H., Kim Y.-C., Suzuki H., Ikebukuro K., Hashimoto K., Karube I. Disposable chemical oxygen demand sensor using a microfabricated Clark-type oxygen electrode with a TiO₂ suspension solution. *Electroanalysis*. 2000, 12(16), 1334–1338.
37. Kim Y.-C., Lee K.-H., Sasaki S., Hashimoto K., Ikebukuro K., Karube I. Photocatalytic sensor for chemical oxygen demand determination based on oxygen electrode. *Anal. Chem.* 2000, 72(14), 3379–3382.
38. Kim Y.-C., Sasaki S., Yano K., Ikebukuro K., Hashimoto K., Karube I. A flow method with photocatalytic oxidation of dissolved organic matter using a solid-phase (TiO₂) reactor followed by amperometric detection of consumed oxygen. *Anal. Chem.* 2002, 74(15), 3858–3864.
39. Wang H., Zhong Sh., He Yu, Song G. Molecular sieve 4A-TiO₂-K₂Cr₂O₇ coexisted system as sensor for chemical oxygen demand. *Sensors and Actuators, B: Chemical*. 2011, 160(1), 189–195.
40. Кельїна С.Ю., Цимбал Д.О., Дєдков Ю.М. Дослідження можли-вості використання системи УФ-нано-TiO₂-K₂Cr₂O₇ з метою визначення ХСК. *Методы и объекты химического анализа*. 2013, 8(2), 76–82.