

УДК 66.094.37

<https://doi.org/10.51523/2708-6011.2023-20-3-15>



Фотокаталитический способ определения показателя качества воды

Д. О. Цымбал

Гомельский государственный медицинский университет, г. Гомель, Беларусь

Резюме

Цель исследования. Оценить эффективность применения нового метода в лабораторных исследованиях качества воды и определить оптимальные условия проведения анализов.

Материалы и методы. Использовались общепринятые методы аналитической химии для определения скорости реакции каталитического окисления и ее практического выхода. Все измерения подвергались стандартной статистической обработке.

Результаты. Представлены этапы и результаты определения оптимальных условий фотокаталитического окисления. Показана перспективность использования фотокатализа в учреждениях санитарного надзора.

Заключение. Фотокаталитическая окислительная система УФ-нано-TiO₂-K₂Cr₂O₇ отвечает всем требованиям, предъявляемым к методике определения химического потребления кислорода (ХПК), и даже является более экспрессной, воспроизводимой и точной в сравнении с аттестованным арбитражным методом.

Ключевые слова: фотокатализ, минерализация, окисление, TiO₂, химическое потребление кислорода, санитарный надзор

Конфликт интересов. Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Источники финансирования. Исследование проведено без спонсорской поддержки.

Для цитирования: Цымбал Д.О. Фотокаталитический способ определения показателя качества воды. Проблемы здоровья и экологии. 2023;20(3):116–122. DOI: <https://doi.org/10.51523/2708-6011.2023-20-3-15>

Photocatalytic method for determining the water quality index

Denis O. Tsymbal

Gomel State Medical University, Gomel, Belarus

Abstract

Objective. To evaluate the effectiveness of the application of the new method in laboratory studies of water quality and to determine the optimal conditions for analysis.

Materials and methods. Generally accepted methods of analytical chemistry were used to determine the rate of the catalytic oxidation reaction and its practical yield. All measurements were subjected to standard statistical processing.

Results. The stages and results of determining the optimal conditions of photocatalytic oxidation are presented. The prospects of using photocatalysis in sanitary supervision institutions are shown.

Conclusion. The photocatalytic oxidizing system UV-nano-TiO₂-K₂Cr₂O₇ meets all the requirements for the methodology of chemical oxygen demand (COD) determination and is even more rapid, reproducible and accurate in comparison with the certified arbitration method.

Keywords: photocatalysis, mineralization, oxidation, TiO₂, chemical oxygen demand, sanitary supervision

Conflict of interest. Author declares no conflict of interest.

Funding. The study was conducted without sponsorship.

For citation: Denis O. Tsymbal. Photocatalytic method for determining the water quality index. Health and Ecology Issues. 2023;20(3):116–122. DOI: <https://doi.org/10.51523/2708-6011.2023-20-3-15>

Введение

Качество питьевой воды является актуальной проблемой, решением которой занимаются научные институты многих стран мира. Одни ис-

следования направлены на сохранение чистоты водных ресурсов, другие — на усовершенствование методов определения качественных показателей [1]. В Республике Беларусь функционирует

развитая сеть государственных центров гигиены, эпидемиологии и общественного здоровья, одной из обязанностей которых является мониторинг и контроль качества различных типов вод. Однако динамично развивающиеся методы и технологии химического анализа [2] по ряду причин не всегда своевременно внедряются в технологические процессы упомянутых учреждений, что, частично, и определяет наше место в рейтинге стран по снабжению населения качественной питьевой водой [3].

Среди множества показателей качества воды одним из наиболее важных является ХПК, которое обобщенно указывает на наличие органических компонентов. К таковым могут относиться как низкомолекулярные (ацетон, этиленгликоль, фенол, бензол и др.), так и высокомолекулярные соединения (флокулянты, некоторые пестициды, гербициды, ферменты и другие биологически активные вещества) [4].

Сам принцип фотокатализа известен уже давно и его применение для минерализации органических веществ является актуальной темой для многих исследователей [5–10]. Синтезировано множество различных фотокатализаторов, среди которых особую популярность приобрел TiO_2 . Благодаря своей активности и безопасности для человека он теперь используется для очистки воды и воздуха от любых органических загрязнителей [5–11].

В аналитических целях фотокаталитическая система с TiO_2 применяется относительно недавно [12], но уже успела хорошо зарекомендовать себя как эффективная окислительная система, во многом превосходящая классические методы окисления. Это обстоятельство позволяет разрабатывать новые фотокаталитические методы определения ХПК [13–17].

Цель исследования

Детально изучить все факторы, влияющие на полноту окисления уксусной кислоты с дальнейшей оптимизацией условий фотокаталитической минерализации. Определить эффективность фотокаталитического метода окисления органических веществ как альтернативы арбитражному методу определения ХПК.

Материалы и методы

Апробация метода подробно описана в [4], однако для его валидации необходимо прояснить условия проведения измерений и показать степень достоверности результата.

В качестве фотокатализатора в нашем исследовании был использован нано- TiO_2 марки P25 производства компании «Degussa». Он представляет собой непористый порошок смеси

анатаза и рутила в соотношении 70:30, с площадью поверхности $55 \pm 15 \text{ м}^2 \times \text{г}^{-1}$ и размерами кристаллитов до $30 \times \text{нм}$ в частицах диаметром $0,1 \text{ мкм}$ [18]. По имеющимся данным при действии УФ-света С-диапазона в оксиде титана электроны валентной зоны (\bar{e}) переходят в зону проводимости, оставляя там позитивно заряженные вакансии — дырки (h^+). Они и являются сильными окислителями с потенциалом (ϕ), достигающим $+3,5 \text{ В}$ [17, 19, 20]. Высокий потенциал обеспечивается также путем образования различных О-содержащих радикалов (например, OH^\cdot), которые образуются на освещенной ультрафиолетом поверхности TiO_2 [4]. В роли акцептора выбиваемых электронов выступал дихромат калия.

В ряде случаев оптимизация условий процесса выполняется с веществом, которое однозначно будет реагировать с высоким значением практического выхода. Для описываемого метода такими веществами являются глюкоза, аскорбиновая кислота и другие органические восстановители. Однако наибольший интерес для определения ХПК вызывают именно трудноокисляемые вещества. Потому оптимизацию условий предлагаемого фотокаталитического метода проводили по уксусной кислоте. Вещество было выбрано по нескольким причинам:

- оно является трудноокисляемым;
- уксусная кислота — интермедиат каталитического окисления многих органических веществ;
- участник метаболизма различных биологических систем;
- широко используется в быту и промышленности;
- является компонентом многих сточных вод.

Реагенты и растворы

В исследованиях использовались следующие реактивы и растворы: раствор калий дихромата, 0,5 н (нормальный), приготовленный из фиксаля; раствор уксусной кислоты, чда (чистый для анализа), 0,125 н, приготовленный из фиксаля; ХПК = $1000 \text{ мгО} \times \text{дм}^{-3}$; кислота серная разбавленная (1:10); фотокатализатор нано- TiO_2 ; H_2O дистиллированная. Для регистрации результатов титриметрическим методом применялись раствор соли Мора, хч (химически чистый), 0,025 н и раствор ферроина.

Методика эксперимента

В мерную колбу на 50 см^3 постепенно вводили раствор калий дихромата, серную кислоту, раствор уксусной кислоты и дистиллированную воду до метки. Полученный раствор перемешивали и переносили в реакционную колбу объемом 100 см^3 , куда предварительно помещали

навеску катализатора. Раствор нагревали до необходимой температуры. Окисление уксусной кислоты начиналось при включении УФ-лампы при интенсивном перемешивании и сопровождалось уменьшением количества Cr^{6+} , которые восстанавливались до Cr^{3+} . Регистрацию результатов проводили титриметрическим и фотометрическим методами. Удаление катализатора из раствора проводили с помощью флокулянта с последующим центрифугированием.

Статистическая обработка измерений включала в себя:

Определение среднего арифметического значения результатов по формуле:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

Вычисление средней квадратичной ошибки (стандартное отклонение) по формуле:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Расчет доверительного интервала среднего значения для определения точности (воспроизводимости) по формуле:

$$\Delta x = \frac{t(p) \times S}{\sqrt{n}}$$

где $t(p)$ — t распределение ($t = 4,3$ при $p = 0,95$).

Определение статистической достоверности среднего значения путем расчета разбега варьирования по формуле:

$$Q = \frac{|x_1 - x_2|}{x_{\max} - x_{\min}} = \frac{|x_1 - x_2|}{R}$$

где x_1 — значение, которое вызывает сомнение;
 x_2 — соседнее значение;
 R — размах варьирования ($R = x_{\max} - x_{\min}$).

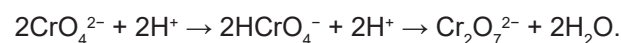
Рассчитанную величину Q сравнивали со значением $Q(p, n) = 0,94$, при $p = 0,95$ и $n = 3$.

Каждое значение измерения показателя на всех графиках является средним арифметическим значением от трех идентичных по условиям экспериментов. Измерение значения показателя в каждом из экспериментов проводилось не менее трех раз. «Выпадающие» на первый взгляд значения подвергались проверке при помощи разбега варьирования.

Результаты и обсуждение

Влияние кислотности на степень окисляемости уксусной кислоты

Кислотность среды влияет на распределение форм Cr^{6+} в водном растворе согласно реакции:



Наибольшую окислительную способность среди форм Cr^{6+} имеют дихромат-ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, которые существуют в сильно кислой среде. Мы установили, что для уксусной кислоты оптимальным является объем 5 cm^3 , что видно из полученных экспериментальных данных (рисунок 1).

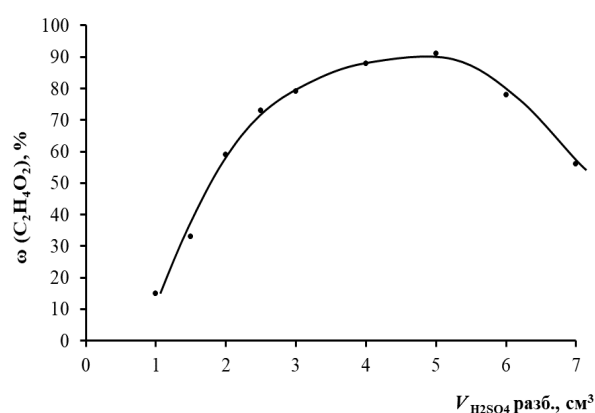


Рисунок 1. Зависимость степени окисляемости уксусной кислоты от количества кислоты в системе; условия:

$$C_{\text{нрч}}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0,0025 \text{ моль} \times \text{дм}^{-3};$$

$$V_{\text{Е}}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) = 5,2 \times 10^{-4} \text{ моль} \times \text{дм}^{-3};$$

$$\text{ХПК} = 100 \text{ мгО} \times \text{дм}^{-3}; t = 85 \text{ }^\circ\text{C}; \tau = 60 \text{ мин}$$

Figure 1. Dependence of the degree of oxidation of acetic acid on the amount of acid in the system; conditions:

$$C_{\text{нрч}}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0,0025 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3};$$

$$V_{\text{Е}}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) = 5,2 \times 10^{-4} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3};$$

$$\text{ХПК} = 100 \text{ mgO} \times \text{dm}^{-3}; t = 85 \text{ }^\circ\text{C}; \tau = 60 \text{ min}$$

Снижение степени окисляемости уксусной кислоты при больших концентрациях серной кислоты можно объяснить высокой конкурирующей сорбцией протонов водорода на фотокатализаторе и его экранировании от бихромат-ионов и органического восстановителя.

Влияние температуры на степень окисляемости уксусной кислоты

Скорость процесса возрастает с увеличением температуры вплоть до 80 $^\circ\text{C}$ (рисунок 2). Согласно правилу Вант-Гоффа, график функции $v = f(t)$ имеет форму кривой линии, тогда как в работе [21] показано, что линейный вид этой зависимости определяется лимитирующим процессом сорбции, поэтому считается, что минерализация в условиях гетерогенного фотокатализа происходит по механизму Ленгмюра – Гиншельвуда.

Некоторое снижение степени окисляемости уксусной кислоты при высоких температурах можно объяснить наличием экзотермических промежуточных реакций окисления и/или потерей порции уксусной кислоты из-за высокой степени летучести. На основании этих данных и учитывая более высокие проценты окисления глюкозы в интервале 85–90 °С, нами была выбрана оптимальная температура 85 °С.

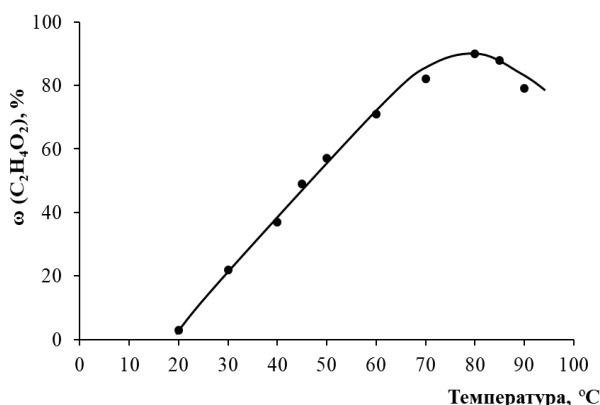


Рисунок 2. Зависимость степени окисляемости уксусной кислоты от температуры; условия:

$$C_{\text{нвч}}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0,0025 \text{ моль} \times \text{дм}^{-3};$$

$$V_{\text{Е}}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) = 5,2 \times 10^{-4} \text{ моль} \times \text{дм}^{-3};$$

$$\text{ХПК} = 100 \text{ мгО} \times \text{дм}^{-3}; V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5 \text{ см}^3; \tau = 60 \text{ мин}$$

Figure 2. Dependence of the degree of oxidation of acetic acid on temperature; conditions:

$$C_{\text{нвч}}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0,0025 \text{ mol} \times \text{дм}^{-3};$$

$$V_{\text{Е}}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) = 5,2 \times 10^{-4} \text{ mol} \times \text{дм}^{-3}; \text{ХПК} = 100 \text{ mgO} \times \text{дм}^{-3}; V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5 \text{ см}^3; \tau = 60 \text{ min}$$

Влияние продолжительности катализа на степень окисляемости уксусной кислоты

Время проведения процесса существенно влияет на степень восстановления дихромат-ионов. Для окисления уксусной кислоты необходимо достаточно продолжительное воздействие ФК-системы. Исходя из показателей на рисунке 3, оптимальное время облучения составляет 60 минут.

Влияние начальной концентрации $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ на степень окисляемости уксусной кислоты

В научных публикациях [22] уже отмечено, что многие исследователи предлагали использовать начальную концентрацию Cr^{6+} , равную 0,01 моль \times дм⁻³. При больших концентрациях процесс стабилизируется, и авторы пояснили этот факт максимально возможной адсорбцией $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ на катализаторе. Однако предложенную концентрацию авторы устанавливали по глюкозе, которая является легко окисляемым веществом. В нижеприведенных данных видно, что для тя-

желоокисляемых веществ оптимальные условия могут сильно отличаться.

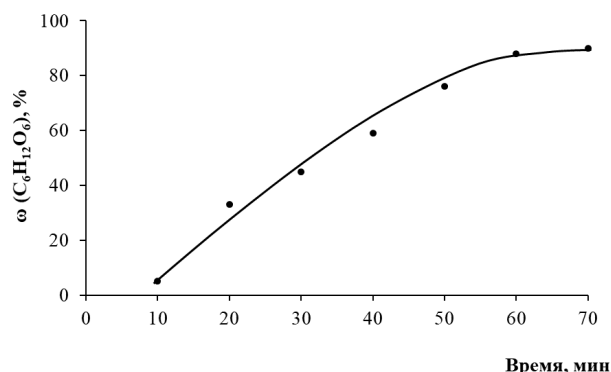


Рисунок 3. Зависимость степени окисляемости уксусной кислоты от времени проведения катализа; условия:

$$C_{\text{нвч}}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0,0025 \text{ моль} \times \text{дм}^{-3};$$

$$V_{\text{Е}}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) = 5,2 \times 10^{-4} \text{ моль} \times \text{дм}^{-3};$$

$$\text{ХПК} = 100 \text{ мгО} \times \text{дм}^{-3}; V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5 \text{ см}^3; t = 85 \text{ }^\circ\text{C}$$

Figure 3. Dependence of the degree of oxidation of acetic acid on the time of catalysis; conditions:

$$C_{\text{нвч}}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0,0025 \text{ mol} \times \text{дм}^{-3};$$

$$V_{\text{Е}}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) = 5,2 \times 10^{-4} \text{ mol} \times \text{дм}^{-3};$$

$$\text{ХПК} = 100 \text{ mgO} \times \text{дм}^{-3}; V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5 \text{ см}^3; t = 85 \text{ }^\circ\text{C}$$

Установлено, что дихромат-ионы значительно поглощают УФ-излучение, уменьшая интенсивность основного процесса (рисунок 4). Это утверждение частично подтверждается в [23] и авторскими экспериментальными данными. Было проведено исследование зависимости окисляемости уксусной кислоты при рекомендуемых условиях и на основании полученных результатов — те же эксперименты с иными концентрациями дихромата калия (рисунок 5).

Было выяснено, что достаточное количество дихромат-иона — на 20 % больше по сравнению со стехиометрическим. Так, для анализа вод с $\text{ХПК} \leq 100 \text{ мгО} \times \text{дм}^{-3}$ оптимальная начальная концентрация $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ составляет 0,0025 моль \times дм⁻³.

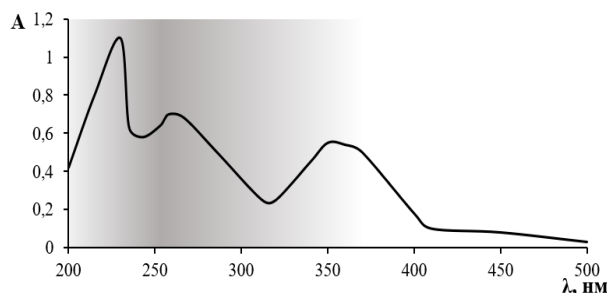


Рисунок 4. График изменения оптической плотности раствора дихромата калия. Темная заливка фона показывает спектр излучения лампы OSRAM в максимуме 253,7 нм, согласно заявлению производителя; условия:

$$C(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0,0025 \text{ моль} \times \text{дм}^{-3}$$

Figure 4. Graph of changes in the optical density of potassium dichromate solution. The dark background fill shows the radiation spectrum of the OSRAM lamp at a maximum of 253.7 nm, according to the manufacturer's statement; conditions:

$$C(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0,0025 \text{ mol} \times \text{дм}^{-3}$$

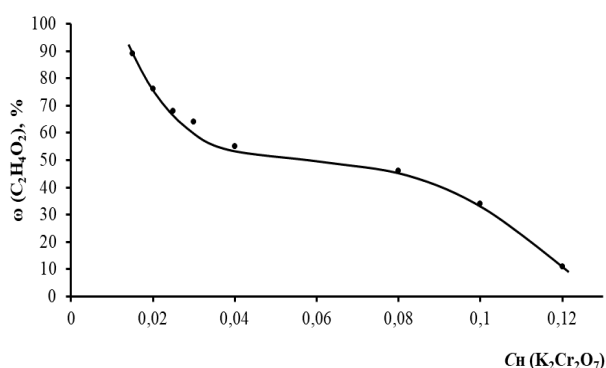


Рисунок 5. Зависимость степени окисляемости уксусной кислоты от количества $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; условия:

$V_{\text{E}}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) = 5,2 \times 10^{-4}$ моль \times дм^{-3} ; ХПК = $100 \text{ мгО} \times \text{дм}^{-3}$;
 $V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5 \text{ см}^3$; $t = 85 \text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = 60$ мин

Figure 5. Dependence of the degree of oxidation of acetic acid on the amount of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; conditions:

$V_{\text{E}}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) = 5,2 \times 10^{-4}$ mol \times дм^{-3} ; ХПК = $100 \text{ mgO} \times \text{дм}^{-3}$;
 $V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5 \text{ см}^3$; $t = 85 \text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = 60$ min

На основании проведенных исследований выведены оптимизированные условия фотокаталитического окисления уксусной кислоты: $C(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0,0025$ моль \times дм^{-3} , $C(\text{TiO}_2) = 4 \text{ г} \times \text{дм}^{-3}$, время эксперимента $t = 60$ минут, температура $85 \text{ }^\circ\text{C}$, объем разбавленной 1:10 серной кислоты, $V = 5 \text{ см}^3$.

Регистрация результатов эксперимента

Регистрацию результатов экспериментов проводили двумя методами: титриметрическим и фотометрическим.

Титриметрический метод был выбран для лучшего сравнения с результатами, полученными

ми арбитражным методом определения ХПК (по Лурье) [24]. Количество окисленной глюкозы и, соответственно, ХПК устанавливали по разности концентраций калий дихромата до и после процесса фотоокисления титрованием солью Мора в присутствии индикатора ферроина. С подробной методикой можно ознакомиться в [24]. Титриметрический метод определения ХПК достаточно прост, но имеет ряд недостатков: он весьма продолжительный, имеет большую относительную погрешность, которая возникает при приготовлении рабочего раствора и его аликвоты для титрования, требует дополнительных реактивов.

Ионы Cr^{6+} и Cr^{3+} окрашенные, поэтому для определения ХПК можно использовать фотометрический метод, который является более точным, воспроизводимым и экспрессным.

Целесообразно определять содержание ионов Cr^{3+} , так как спектр поглощения этих ионов имеет четко выраженный максимум при 610 нм и при равных концентрациях ионов Cr^{6+} и Cr^{3+} последний имеет более интенсивную окраску. Исследования проводились на спектрофотометре Beckman DU 520.

Для определения полноты восстановления ионов Cr^{6+} при разных его концентрациях в реакционной смеси сначала был построен график в координатах $A - f(C_{\text{Cr}^{3+}})$ (рисунок 6). Оптическую плотность раствора Cr^{3+} измеряли при 590 нм.

Полученные данные использовали для сравнения результатов при определении концентрации Cr^{3+} после фотоокисления. Результаты совпали с данными, полученными титриметрическим методом (рисунок 6).

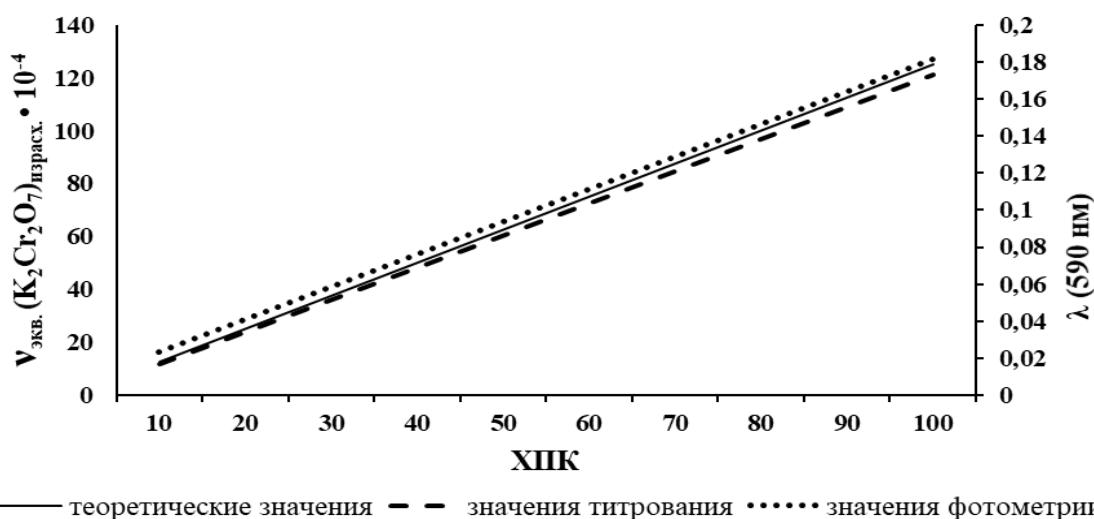


Рисунок 6. Сравнение результатов определения ХПК с титриметрической и фотометрической регистрацией результатов

Figure 6. Comparison of COD determination results with titrimetric and photometric registration of results

Заключение

В работе показано, что использование системы УФ-нано-TiO₂-K₂Cr₂O₇ в оптимизированных условиях позволяет с высокой точностью определять ХПК различных типов вод. Фотокаталитический метод показал себя как экспрессный,

воспроизводимый, точный, он позволяет проводить окисление веществ в сравнительно мягких условиях. Представленные результаты экспериментов позволяют предлагать фотокаталитический метод определения ХПК как альтернативу методу Лурье.

Список литературы / References

1. The measurement and monitoring of water supply, sanitation and hygiene (WASH) affordability: a missing element of monitoring of Sustainable Development Goal (SDG) Targets 6.1 and 6.2. [Electronic resource]. New York: United Nations Children's Fund (UNICEF) and the World Health Organization, 2021. UNICEF ISBN: 978-92-806-5217-8 WHO ISBN: 978-92-400-2328-4 (electronic version) WHO ISBN: 978-92-400-2329-1 (print version). [date of access 2023 January 30]. Available from: <https://washdata.org/sites/default/files/2021-05/unicef-who-2021-affordability-of-wash-services-full.pdf>
2. WHO (2006). Guidelines for Drinking-water Quality, [Electronic resource]. 1st Addendum to the 3rd ed., Volume 1: Recommendations, World Health Organization, Geneva). [date of access 2023 January 30]. Available from: https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/43285/9789241546768_eng.pdf
3. Progress on household drinking water, sanitation and hygiene 2000-2020: Five years into the SDGs. Geneva: World Health Organization (WHO) and the United Nations Children's Fund (UNICEF), 2021. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO. [date of access 2023 January 30]. Available from: <https://washdata.org/sites/default/files/2021-06/jmp-2021-wash-households-LAUNCH-VERSION.pdf>
4. Цымбал Д.О., Мазаник М.Е. Обоснование применения фотокатализа для очистки природной и питьевой воды от загрязнителей биологического происхождения. *Проблемы здоровья и экологии*. 2021;18(4):143-152. DOI: <https://doi.org/10.51523/2708-6011.2021-18-4-19>
5. Tsybmal DO, Mazanik MYe. Rationale for the use of photocatalysis for the purification of natural and drinking water from pollutants of biological origin. *Health and Ecology Issues*. 2021;18(4):143-152. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51523/2708-6011.2021-18-4-19>
6. Галковский С.В., Самосюк А.С. Использование водных ресурсов в республике Беларусь. Экономика и социум. 2016;11(30):355-358. [дата обращения 2023 январь 30]. Available from: https://rep.polessu.by/bitstream/123456789/21407/1/lspol%27zovanie_vodnykh_resursov.pdf
7. Galkovsky SV, Samosyuk AS. Use of water resources in the Republic of Belarus. *Economy and society*. 2016;11 (30):355-358. [date of access 2023 January 30]. Available from: https://rep.polessu.by/bitstream/123456789/21407/1/lspol%27zovanie_vodnykh_resursov.pdf (In Russ.).
8. Freudenhauer H, Bahnmenn D, Boussemli 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. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00020-6](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00020-6)
9. Валеева А.А., Козлова Е.А., Дорошева И.Б. Синтез и аттестация фотокатализаторов на основе нанотрубок диоксида титана для очистки воды и воздуха от вредных органических примесей. Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований «Техноген-2019». 2019;196-198. [дата обращения 2023 январь 30]. Available from: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=38545017>
10. Valeeva AA, Kozlova EA, Dorosheva IB. Synthesis and certification of photocatalysts based on titanium dioxide nanotubes for purifying water and air from harmful organic impurities. Fundamental research and applied development of the processes of processing and disposal of technogenic formations "Technogen-2019". 2019;196-198. [date of access 2023 January 30]. Available from: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=38545017> (In Russ.).
11. Константинова Е.А., Кытин В.Г., Марикуца А.В., Трусов Г.В. Фотокатализаторы на основе TiO₂, функционирующие при освещении в видимом диапазоне света. Сборник научных трудов VI съезда биофизиков России. 2019;109. [дата обращения 2023 январь 30]. Available from: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=41173550>
12. Konstantinova EA, Kytin VG, Marikuca AV, Trusov GV. TiO₂ based photocatalysts operating under visible light illumination. Collection of scientific papers of the VI Congress of Biophysicists of Russia. 2019;109. [date of access 2023 January 30]. Available from: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=41173550> (In Russ.).
13. Ареева В.А., Голубенко Е.В., Ромашенко И.А., Шубина Е.Н. Эффективные каталитические системы для превращения спиртов в альдегиды. Химия: достижения и перспективы: Сборник научных статей по материалам V Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых. 2020;91-94. [дата обращения 2023 январь 30]. Available from: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=42904182>
14. Ageeva VA, Golubenko EV, Romashhenko IA, Shubina EN. Efficient catalytic systems for converting alcohols to aldehydes. Chemistry: achievements and prospects: Collection of scientific articles based on the materials of the V All-Russian scientific-practical conference of students and young scientists. 2020;91-94. [date of access 2023 January 30]. Available from: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=42904182> (In Russ.).
15. Соболева Н.М., Носонович А.А., Гончарук В.В. Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды. *Химия и технология воды*. 2007;29 (2):125-159. [дата обращения 2023 январь 30]. Available from: <http://dspace.nbu.gov.ua/handle/123456789/5503>
16. Soboleva NM, Nosonovich AA, Goncharuk VV. Heterogeneous photocatalysis in water treatment processes. *Chemistry and technology of water*. 2007;29(2):125-159. [date of access 2023 January 30]. Available from: <http://dspace.nbu.gov.ua/handle/123456789/5503> (In Russ.).
17. Ilisz I, Foglein KJ, Dombi A. The photochemical behavior of hydrogen peroxide in near UV-irradiated aqueous TiO₂ suspensions. *Mol Catal A: Chem*. 1998;135:55-61. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(97\)00296-3](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(97)00296-3)
18. Abdel-Magd A, Abdel-Wahab, Abd El-Aal M Gaber. TiO₂ photocatalytic oxidation of selected heterocyclic sulfur compounds. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 1998;114(3):213-218. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(98\)00204-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(98)00204-4)
19. Matthews RW, Abdullah M, Low GK-C. Photocatalytic oxidation for total organic carbon analysis. *Anal Chim Acta*. 1990;233:171-179. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)83476-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)83476-5)
20. Ai SY, Li JQ, Yang Y, Gao MN, Pan ZS. Study on photocatalytic oxidation for determination of chemical oxygen demand using a nano-TiO₂-K₂Cr₂O₇ system. *Anal Chim Acta*. 2004;509:237-241. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2003.09.056>
21. 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. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00098-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00098-1)

16. Balconi ML, 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.
DOI: <http://dspace.nbu.gov.ua/handle/123456789/5503>
17. Kim YC, 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.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)01145-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)01145-4)
18. Кельина С.Ю., Дедков Ю.М. Возможности использования системы УФ–нано-TiO₂-K₂Cr₂O₇ для определения ХПК. *Журнал аналитической химии*. 2016;71(12):1270-1278.
DOI: <https://doi.org/10.7868/S0044450216120069>
- Kelina SJu, Dedkov JuM. Possibilities of using the UV – nano-TiO₂ – K₂Cr₂O₇ system for COD determination. *Journal of Analytical Chemistry*. 2016;71(12):1270-1278. (In Russ.).
DOI: <https://doi.org/10.7868/S0044450216120069>
19. Degussa Technical Bulletin Pigments, Highly Dispersed Metallic Oxides Produced by the AEROSIL® Process. 1990;56:11.
20. Hoffmann MR, Martin ST, W Choi, Bahnemann DW. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem Rev*. 1995;95(1):69-96.
DOI: <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>
21. Маммадли, Р.Ш., Алиева А.Д. Вопросы оптимизации фотокаталитического очищения земельных участков, загрязненных нефтью. *Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов*. 2021;5(133):143-151.
DOI: <https://doi.org/10.17122/ntj-oil-2021-5-143-151>
- Mammadli RS, Alieva AD. Issues of optimization of photocatalytic purification of oil-contaminated land plots. *Problems of collection, preparation and transportation of oil and petroleum products*. 2021;5(133):143-151. (In Russ.).
DOI: <https://doi.org/10.17122/ntj-oil-2021-5-143-151>
22. Kelina, SY, Tsymbal DO, Dedkov YM. New methods for the determination of chemical oxygen demand. *Methods and Objects of Chemical Analysis*. 2017;12(1):17-23.
DOI: <https://doi.org/10.17721/moca.2017.17-23>
23. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. М.: Наука; 1979: 41-42.
Lavrukina A K, Yukina L V. Analytical chemistry of chromium. М.: Nauka; 1979: 41-42. (In Russ.).
24. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия; 1984: 73-78.
Lur'e JuJu. Analytical chemistry of industrial wastewater. М.: Chemistry; 1984: 73-78. (In Russ.).

Информация об авторе / Information about the author

Цымбал Денис Олегович, преподаватель кафедры биологической химии, УО «Гомельский государственный медицинский университет», Гомель, Беларусь
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6420-3884>
e-mail: Gvidyan@gmail.com

Denis O. Tsymbal, Lecturer of the Department of Biological Chemistry, Gomel State Medical University, Gomel, Belarus
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6420-3884>
e-mail: Gvidyan@gmail.com

Автор, ответственный за переписку / Corresponding author

Цымбал Денис Олегович
e-mail: Gvidyan@gmail.com

Denis O. Tsymbal
e-mail: Gvidyan@gmail.com

Поступила в редакцию / Received 19.01.2023
Поступила после рецензирования / Accepted 27.03.2023
Принята к публикации / Revised 14.08.2023