

МЕТОДИ І МЕТОДИКИ

УДК 543.319:627.1

DOI <https://doi.org/10.32851/wba.2021.2.17>

ВИЗНАЧЕННЯ ЗАБРУДНЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ВОД МЕТОДОМ ОКИСНЕННЯ

Біла Т.А. – к.с.-г.н., доцент,

Козичар М.В. – к.с.-г.н., доцент,

Ляшенко Є.В. – к.х.н., доцент,

*Херсонський державний аграрно-економічний університет,
kaf.chemistry@ukr.net*

Робота являє собою по суті невеликий огляд найбільш поширених методів визначення забрудненості природних вод органічними речовинами.

Органічні речовини є неодмінними компонентами природних вод. Вони можуть бути екологічно шкідливими, а також надавати воді колір і запах. Природні органічні речовини, що знаходяться у воді, є надзвичайно складною сумішшю органічних сполук, але практично всі вони відносно легко реагують з сильними окисниками, що використовують для оцінки загального забруднення природних вод органічними речовинами. Показником забруднення вважають так звану Хімічну Потребу Кисню (ХПК, англ. COD) для даного зразка води. ХПК є показником якості води та стічних вод. Це кількість кисню, яку потребує вода на хімічне окислення органічних забруднень води до неорганічних кінцевих продуктів. Найбільш уживаними окисниками для визначення ХПК є калій дихромат і калій перманганат, відповідно, ці види окиснюваності позначаються ХПК_{Cr} та ХПК_{Mn}. У статті наведена історична довідка про ці параметри води, описані їх сильні і слабкі сторони і конкретні методики експериментального знаходження ХПК.

У наш час, особливо на Заході, основним параметром окиснюваності води вважається ХПК_{Cr} (ISO 6060:1989). Цей метод значно кращий для стічних вод, через кількісне окислення органічних похідних, але це трудомісткий процес, що використовує отруйні сполуки хрому.

Найбільш ранні спроби дослідити споживання кисню у воді і стічних водах використовували перманганатний тест. Калій перманганат в кислому середовищі є прекрасним окислювачем, який досить швидко реагує з багатьма забруднювачами води, в зв'язку з чим параметр ХПК_{Mn} використовується досить широко. Виконання експерименту проводять відповідно до стандарту ISO 8467:1993 (Вода питна. Метод визначення перманганатної окиснюваності). Основним недоліком цього методу є той факт, що кількісне окислення всіх органічних сполук у зразку не досягається.

У експериментальній частині автори зупинилися саме на цьому методі. Студенти ХДАЕУ на лабораторних заняттях з дисципліни «Біогеохімія та гідрохімія» проводили гідрохімічний аналіз різних зразків природних вод Херсонщини.

Виконання експерименту з елементами дослідної роботи сприяє розвитку професійних компетенцій майбутніх фахівців – рибоводів.

Ключові слова: окиснюваність води, хімічна потреба у кисні, ХПК, хімічне споживання кисню, ХСК, перманганат, дихромат, COD.

Постановка проблеми. Органічні речовини природного та антропогенного походження є неодмінними компонентами природних вод і відіграють важливу роль у формуванні їхнього складу. Поживні компоненти цих сумішей можуть надавати воді колір і запах, а також можуть виступати носіями мікро- та інших елементів, поєднуючись з ними хімічно або викликаючи їх сорбцію суспендованими осадами. Причиною смаку та запаху води також є вміст органічних сполук. Органічні компоненти, які спричиняють смак, запах, колір і токсичність, часто мають концентрацію мікрограмів на літр або менше. Щодня ми додаємо до списку штучних органічних сполук, які підозрюються у шкідливому впливі на навколишнє середовище.

Прямого методу надійної кількісної оцінки органічної речовини немає, тому для визначення її вмісту користуються непрямими показниками, які більш-менш корелюють з сумарним вмістом органічних сполук. Таким показником є окиснюваність води, яка визначає загальний вміст органічних і неорганічних відновників.

Отже, за величиною окиснюваності води можна оцінити загальне забруднення води, тому визначення окиснюваності є актуальним для риборозведення.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Природні органічні речовини (ПОР), що знаходяться у воді, є надзвичайно складною сумішшю органічних сполук, які відрізняються за полярністю, кислотністю, щільністю заряду, молекулярною масою та біологічним розкладом.

ПОР в природних водах складається з неоднорідної суміші органічних сполук з молекулярною вагою від менш ніж 100 до понад 300000 Дальтон. З іншого боку, ПОР складається з рослинних залишків, водоростей, клітин фітопланктону, бактерій тощо. Гумінові кислоти і солі наземного походження є домінуючими фракціями ПОР у прісних та прибережних морських водах. З іншого боку, фульвокислоти водоростей або фітопланктону та бактеріального походження є ключовими фракціями ПОР в озерах та океанах. Крім того, серед основних класів компонентів ПОР є вуглеводи, білки, амінокислоти, ліпіди, феноли, спирти, органічні кислоти та стерини [1].

Їхній склад формується як під впливом внутрішньоводоймових біохімічних процесів, так і за рахунок надходження поверхневих і підземних вод, атмосферних опадів, промислових і господарсько-побутових стічних вод. Оскільки ПОР містять численні органічні сполуки, вони класифіку-

ються на основі полярності (тобто гідрофобні або гідрофільні) та кислотних /нейтральних /основних властивостей. Цей підхід дає шість фракцій ПОР у двох класах:

Гідрофобні.

Сильні кислоти: Гумінова та фульвокислоти, високомолекулярні монокарбонові та дикарбонові кислоти, ароматичні кислоти

Слабкі кислоти: Феноли, дубильні речовини, середньомолекулярні монокарбонові та дикарбонові кислоти

Основи: Білки, ароматичні аміни, високомолекулярні алкіламіни

Нейтральні сполуки: Вуглеводні (наприклад, терпеноїди), альдегіди, високомолекулярні кетони та спирти, ефіри, фурани, піроли

Гідрофільні.

Кислоти: Гідроксильні кислоти, цукри, сульфокислоти, низькомолекулярні монокарбонові та дикарбонові кислоти

Основи: Амінокислоти, пурини, піримідини, низькомолекулярні алкіламіни

Нейтральні сполуки: Білки, вуглеводи (наприклад, поліцукриди, низькомолекулярні алкільні спирти, альдегіди та кетони), целюлоза та похідні целюлози [2].

Органічні речовини у водоймі присутні у формі живих і мертвих організмів, істинно розчинених і колоїдних речовин. У процесі життєдіяльності та відмирання живих організмів органічні сполуки – спирти, ацетон, вуглеводи, амінокислоти, органічні кислоти, альдегіди, феноли виділяються у воду. Зі стічними побутовими і промисловими водами у водоймі потрапляють синтетичні поверхнево-активні речовини.

Приблизно оцінити вміст органічних домішок у воді можна величиною її окиснюваності, тому що більшість органічних речовин відносно легко окиснюються сильними окисниками.

Розрізняють окиснюваність хімічну і біохімічну. Окиснюваність називається хімічною, якщо в якості окисника використовують хімічний окисник, а біохімічною, якщо окиснення проводять за допомогою аеробних бактерій.

Хімічна потреба кисню (ХПК) є показником якості води та стічних вод. Тест на ХПК часто використовується для контролю ефективності очисних споруд. Цей тест заснований на тому, що сильний окислювач у кислих умовах може повністю окиснювати майже будь-яку органічну сполуку до діоксиду вуглецю. ХПК – це кількість кисню, яку потребує вода на хімічне окислення органічних забруднень води до неорганічних кінцевих продуктів.

Значення окиснюваності можуть дуже різнитися. Нормальні незабруднені річкові води зазвичай мають Хімічну Потребу в Кисні (ХПК,

COD) від 10 до 30 мг/л; слабозабруднені річкові води 25...50 мг/л; і побутові стічні води близько 250 мг/л. Повідомлялося, що промивна вода, що містить більше 8 мг/л, надає текстилю неприємний запах; ХПК води, що використовується в напоях і пивоварінні, не повинна перевищувати 5,0 мг/л. Певне значення окиснюваності часто корелює з природним кольором і запахом води.

У 1908 році БПК (біологічна/біохімічна потреба кисню) була тестом на органічне забруднення річок. В якості періоду випробувань спочатку був обраний період часу в 5 днів. Сьогодні, залежно від часу, за який визначається БПК, розрізняють БПК₅ (п'ятидобова), БПК₂₀ (двадцятидобова), БПК_{повн.} (повна, коли окиснення закінчується).

Вже понад 150 років тривають зусилля з прогнозування та кількісної оцінки впливу органічних відходів на водоприймач, що знижує вміст кисню. Це призвело до початку розробки методів визначення ХПК. Найбільш ранні спроби дослідити споживання кисню у воді і стічних водах використовували перманганатний тест. Це було досягнуто шляхом змішування розчину калій перманганату зі зразком води і спостереженням за змінами кольору. Проте, перманганатний тест не корелює безпосередньо з результатами тесту на БПК, частково через недостатню окислювальну здатність перманганату, тому у багатьох випадках значення БПК часто були набагато більше, ніж результати вимірювань ХПК.

Відомі два метода перманганатного окиснення: у кислому середовищі (метод Кубеля, COD_{Mn}), або у лужному середовищі (метод Шульце-Паппи, COD_{OH}). Процедура окиснення лужним перманганатом використовується порівняно рідко, опис її дан, наприклад, у [3].

Кислотним перманганатним методом проведено визначення органічної речовини у водах болотного типу. Результати показують, що фульвокислоти складають основну частину потреби зразка в кисні, і тому цей метод можна використовувати для визначення приблизної концентрації цих кислот в таких водах [4].

Перші спроби використовувати дихромат замість перманганату для окиснення органічних речовин відносяться до періоду 1925-1930 рр. Метод виявився вдалим для аналізу стічних вод, причому час аналізу не перевищував 2 годин. Використовуючи цю процедуру, можна було окислити приблизно 90% присутньої органічної речовини, а також практично весь хлорид (з часом метод був скоригований для використання води з високим вмістом хлоридів).

Дихромат використовується для окиснення органічних речовин більше 70 років. Йому віддали перевагу перед іншими окиснювачами через його чудову окислювальну здатність на великій кількості зразків і

простоту використання. Нещодавно Міжнародна організація по стандартизації (ISO) в ISO 6060 встановила стандартний тест на ХПК як тест на ХПК з дихроматом. Потреба кисню визначається як "масова кількість" кисню, еквівалентна кількості дихромата, споживаного розчиненими і диспергованими у воді речовинами, коли проба (вода або мул) обробляється цим окислювачем в певних умовах. Також і UWWTD Europe (Urban Waste Water Treatment Directive = Директива про очищення міських стічних вод) стверджує, що лише дихромат калію є еталонним методом вимірювання ХПК [5].

Постановка завдання. Дослідити перманганатну окиснюваність поверхневих вод перманганатним методом.

Об'єкт дослідження – поверхневі води та вода артезіанських джерел, які використовуються для питного водопостачання.

Матеріали і методи дослідження. *Визначення ХПК перманганатом* (Метод Кубеля, COD_{Mn}). Спосіб складається з непрямого титрування перманганату. Надлишок перманганату калію додається до аналізованої води, і ця сіль стає окислювачем для органічних речовин, що містяться у зразку. За допомогою подальшого ретротитрування визначають перманганат калію, який не прореагував, а потім також визначають концентрацію присутніх органічних речовин (виражених у мг/л кисню, необхідних для окислення).

Для приготування реагентів та промивання повинна використовуватися вода, яка не містить органічного матеріалу (зазвичай бідистильована вода після другої дистиляції, що проводилася у присутності перманганату калію).

Для аналізу використовують чисту сульфатну кислоту, розведена 1: 3, перманганат калію 0,01 N і чистий розчин щавлевої кислоти 0,01 N.

До 100 мл проби води потрібно додати 5 мл сульфатної кислоти та 10 мл (або більше) перманганату. Через 7 хвилин кипіння залишається фіолетовий колір, що вказує на надлишок KMnO_4 . Щоб знайти його кількість, додають щавлеву кислоту, щоб частина надлишкової кислоти залишилася в розчині. Рідина знебарвлюється за рахунок відновлення фіолетового Mn(VII) до безбарвного Mn(II) :



Потім надлишок щавлевої кислоти титрують гарячим розчином перманганату калію до появи стійкого рожевого кольору.

1 мл 0,01 N перманганату дорівнює 0,00008 г кисню. Використаний в реакції об'єм перманганатного розчину в мл помножують на 0,08 і, таким чином, отримують концентрацію, виражену як фактор Кубеля.

Значення параметра COD обчислюється відповідно до:

$$x = \frac{(V_2 - V_1) \cdot C(1/2 \text{ KMnO}_4) \cdot 8 \cdot 1000}{V_{(\text{H}_2\text{O})}}, \text{ мг/л}$$

де V_2 і $C(1/2 \text{ KMnO}_4)$ – об'єм перманганату, витрачений на титрування зразка води та концентрація розчину калій перманганату, V_1 – об'єм калій перманганату, витрачений на титрування стандартного зразка деіонізованої води („холостий експеримент”); $V_{(\text{H}_2\text{O})}$ – об'єм зразка води; 8 – молярна маса еквіваленту кисню. Всі об'єми вказані в мл.

Для цього методу доступний стандарт ISO: ISO 8467:1993 (Вода питьевая. Метод определения перманганатной окисляемости) [6]. Метод не рекомендується для визначення органічного забруднення у стічних водах; для цього хімічну потребу в кисні слід визначати дихроматним окисненням, як описано у ISO 6060:1989 (Якість води – Визначення хімічної потреби в кисні) [7].

Визначення ХПК дихроматом (COD_{Cr}) [8]. Органічний матеріал окислюють шляхом кип'ятіння зі зворотним холодильником в стандартному кислотному дихроматному розчині в присутності каталізатора сульфату срібла. Надлишок дихромату титрують стандартним розчином сульфата двовалентного заліза амонію, використовуючи комплекс ортофенантроліна і двовалентного заліза в якості індикатора.

Цей метод може використовуватися для аналізу природних вод і промислових відходів, що містять менш як 2000 мг/л хлорид-іона. Значення ХПК для води, що містить понад 2000 мг/л хлорид-іона, слід скорегувати.

Відновлюючі речовини, такі як двовалентне залізо і хлориди, заважають, оскільки вони окислюються. Хлориди є, безумовно, найбільшою і найбільш частою перешкодою, оскільки вони кількісно окислюються дихроматом в розчині кислоти. Один мг/л Cl^- еквівалентний 0,226 мг/л ХПК. Щоб усунути вплив хлоридів, додають сульфат ртуті для утворення розчинного комплексу хлориду ртуті.

Порядок проведення процедури. Перенести піпеткою 50,0 мл зразка до колби, додати 1 г HgSO_4 ; потім 1 г Ag_2SO_4 . При охолодженні в льоду додають 75 мл концентрованої H_2SO_4 , потім 25,0 мл розчину 0,25 н $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Кип'ятять зі зворотним холодильником протягом 2 годин.

Дають колбі охолонути, промивають холодильник 25 мл води, розбавляють рідину дистильованою водою до 300 мл, охолоджують до кімнатної температури і титрують надлишок дихромата 0,25 н розчином заліза(II) – амоній сульфату, використовуючи 8-10 крапель індикаторного розчину ферроїна. Кінцева точка – різка зміна кольору від синьо-зеленого до червонувато-коричневого.

На всіх етапах процедури проводять контрольний аналіз зі зразком демінералізованої води.

Зразки, що містять менш 50,0 мг/л ХПК, слід повторно проаналізувати з використанням 0,025 н розчинів дихромата калію і сульфату дво-валентного амонію. Розмір зразка повинен бути обраний таким, щоб хоча б 50% кількості дихромата залишалась у розчині. Подальше підвищення чутливості може бути досягнуто шляхом випаровування більшого зразка до 150 мл в присутності всіх реагентів. Аналогічним чином проводиться обробка контрольного зразка.

При визначенні ХПК зразків, що містять більше 2000 мг/л хлорид-іонів, запропонована наступна процедура. Такі розчини аналізують як описано вище, але на кожний міліграм присутнього хлорид-іона додають по 10 мг HgSO_4 замість постійної кількості в 1 г. Концентрація хлоридів повинна становити від 2 г/л до 20 г/л, з інтервалом концентрацій не більше 4 г/л. Будують графік залежності отриманих значень ХПК від маси хлориду (мг) на літр. З цієї кривої можна отримати значення ХПК для будь-якої бажаної концентрації хлориду. Це значення віднімається як поправочний коефіцієнт для отримання значення ХПК зразка. Однак є дані, що дихроматний метод поступається лужному перманганатному при дослідженні морської води якщо не в точності, то в екологічності.

Результати досліджень. Студенти II курсу факультету рибного господарства та природокористування на лабораторних заняттях з дисципліни «Біогеохімія та гідрохімія» проводили гідрохімічний аналіз різних зразків природної води. Автори у якості викладачів впроваджують прийоми, спрямовані на вироблення у студентів професійних компетенцій, що суттєво активізує процес навчання. Особливо сприяє цьому пошуково-дослідницький характер проведення занять [9; 10]. У ході дослідження визначали перманганатну окиснюваність води.

Результати досліджень надані у таблиці 1.

Таблиця 1. Перманганатна окиснюваність води, мг $\text{O}_2/\text{дм}^3$

Назва водойми	Перманганатна окиснюваність, мг $\text{O}_2/\text{дм}^3$	Питна вода	Перманганатна окиснюваність, мг $\text{O}_2/\text{дм}^3$
Р. Дніпро (м. Херсон)	7,2	Водопровідна (Житлоселище)	4,0
Р. Кошева (м. Херсон)	6,4	Водопровідна (Степанівка)	1,8
Р. Дніпро (м. Беріслав)	4,8	Водопровідна (с. Музиковка)	1,9
Р. Буг (Миколаївська обл.)	12,8	Скважина (с. Дніпровське)	3,3
Р. Чайка (м. Олешки)	6,2	Скважина (с. Кардашинка)	2,1

Проведений аналіз проб води свідчить що вода річок має більш високу окиснюваність у порівнянні з підземними, які використовуються для питного водопостачання. Величина окиснюваності поверхневих водойм знаходиться в межах норми (1...10 мг O_2 /дм³), тільки для річки Буг спостерігається незначне підвищення. Ця вода має підвищену окиснюваність, що може свідчити про забруднення її стічними водами. Таку воду можна використовувати тільки для технічних потреб.

Висновки. Загальне забруднення природних вод органічними речовинами оцінюють у результаті визначення окиснюваності води. Для цього відомо використання різних сильних окисників (калій дихромат, калій перманганат у кислому і лужному середовищі, солі тривалентного Мангана, Церій(IV) оксид SeO_2 , пероксид водню), але найбільш часто працюють з двома першими. У даній статті автори зупинилися на кислому перманганаті.

Метод перманганатного окиснення (Кубеля) в основному використовується для питних та природних вод. Найвище дозволене значення для водних джерел ХПК_{Мн} становить 7 мг/л та 20 мг/л для інших поверхневих вод. Для питної води граничне значення становить 3,0 мг/л. Основним недоліком цього методу є той факт, що кількісне окислення всіх органічних сполук у зразку не досягається, отже, метод має тільки більш-менш інформативний характер щодо забруднення води. Метод дихромату ХПК_{Cr} набагато кращий, особливо для стічних вод, через кількісне окислення органічних проміжних продуктів, але це дуже трудомісткий процес, що має високу вартість праці та в якому використовується отруйна хімічна речовина. Високі концентрації іонів Cl (> 300 мг/л Cl^-) заважають обом методам, і тому необхідно видаляти хлориди або розводити зразки.

Оволодіння методикою визначення окиснюваності поверхневих вод допоможе студентам у подальшому оцінювати санітарний стан водойм.

DETERMINATION OF SURFACE WATER POLLUTION BY OXIDATION

Bila T.A. – PhD (Agriculture), Associate Professor;

Kozychar M.V. – PhD (Agriculture), Associate Professor;

Lyashenko E.V. – Ph.D. (Chemistry), Associate Professor;

Kherson State Agrarian and Economic University,

kaf.chemistry@ukr.net

The work is a small review of the methods for determining the pollution of natural waters with organic substances.

Organic substances are indispensable components of natural waters. They may be toxic and give color and odor to the water. Natural organic matter in water is an

extremely complex mixture of organic compounds, but almost all of them react relatively easily with strong oxidants, which is used to assess the total pollution of natural waters with organic matter. The indicator of organic matter content is a Chemical Oxygen Demand (COD) for a given water sample. COD shows quality of water and wastewater. It is the amount of oxygen that water requires to oxidize chemically organic water contaminants into inorganic end products. The most commonly used oxidizing agents for the determination of COD are dichromate and permanganate salts; accordingly, these types of oxidizability are known as COD_{Cr} and COD_{Mn} . The article gives a historical assay of these water parameters, describes their strengths and weaknesses, and specific methods for the experimental determination of COD.

Nowadays, especially in the West, the main parameter of water oxidizability is COD_{Cr} (ISO 6060: 1989). This method is advantageous for wastewater because of the almost quantitative oxidation of organic derivatives, but it is a laborious process using toxic chromium compounds.

The earliest attempts to investigate oxygen consumption of water and wastewater used the permanganate test. Potassium permanganate in an acidic environment is an excellent oxidizing agent that reacts fairly quickly with many water pollutants, and therefore the COD_{Mn} is widely used. Experiment may be planed in accordance with ISO 8467:1993 (Drinking water. Method for determination of permanganate oxidizability). This oxidizing agent is not recommended for use in waste water.

In the experimental part, the authors settled on this method. Students of KhDAEU in laboratory classes on the discipline "Biogeochemistry and hydrochemistry" carried out hydrochemical analysis of various samples of Kherson region natural waters. The authors propose an experiment so that it develops the professional competencies of future specialists – fish farmers.

Keywords: water oxidizability, chemical oxygen demand, COD, permanganate, dichromate.

ЛІТЕРАТУРА

1. Khan M. G. Mostofa, Cong-qiang Liu, M. Abdul Mottaleb, Guojiang Wan, Hiroshi Ogawa, Davide Vione and Takahito Yoshioka. (2013). Dissolved Organic Matter in Natural Waters. URL: https://www.researchgate.net/publication/278651309_Dissolved_Organic_Matter_in_Natural_Waters (дата звернення 20.03.2021).
2. Government of Canada. (2019, n/a). *Canada.ca*. Guidance on Natural Organic Matter in Drinking Water. URL: <https://www.canada.ca/en/health-canada/programs/consultation-organic-matter-drinking-water/document.html> (дата звернення 20.03.2021).
3. Chin-Ping Goh & Poh-Eng Lim. Potassium permanganate as oxidant in the cod test for saline water samples. URL: https://www.researchgate.net/publication/322078998_POTASSIUM_PERMANGANATE_AS_OXIDANT_IN_THE_COD_TEST_FOR_SALINE_WATER_SAMPLES (дата звернення 28.03.2021).
4. A. L. Wilson. Determination of organic matter in water by oxidation with potassium permanganate. *Journal of Applied Chemistry* 9(10):510 – 517. October 2007. URL: https://www.researchgate.net/publication/229854942_

- Determination_of_organic_matter_in_water_by_oxidation_with_potassium_permanganate (дата звернення 12.03.2021).
5. Specific contract No. 07.0201/2015/SFRA/714792/ENV. C. 2 implementing. Final version (March 2017). URL: https://circabc.europa.eu/sd/a/33c4c452-868e-4851-be02-56923cf75abb/COD_Study_Draft_Final_8Mar17_230517.pdf (дата звернення 21.03.2021).
 6. ISO 8467: 1993. Вода питьевая. Метод определения перманганатной окисляемости. URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200105923> (дата звернення 18.03.2021).
 7. ISO 6060: 1989. Water quality. Determination of the chemical oxygen demand. URL: <https://www.iso.org/standard/12260.html> (дата звернення 18.03.2021).
 8. D.F. Goerlitz and E. Brown. Methods for analysis of organic substances in water. //Techniques of Water-Resources Investigations of the United States Geological Survey. United states government printing office. Washington, 1984. pp. 20-21. URL: <https://pubs.usgs.gov/twri/05a03/report.pdf> (дата звернення 29.03.2021).
 9. Ляшенко Е.В., Белая Т.А., Охрименко Е.В. Компетентностная направленность процесса обучения. *Інноваційна педагогіка*. No 9, т. 1. 2019. С. 38–42.
 10. Белая Т.А., Ляшенко Е.В., Охрименко Е.В. Метод проектов в самостоятельной работе на занятиях по гидрохимии. *Інноваційна педагогіка*. No 21, т. 1. 2020. С. 91–94.

REFERENCES

1. Khan M. G. Mostofa, Cong-qiang Liu, M. Abdul Mottaleb, Guojiang Wan, Hiroshi Ogawa, Davide Vione and Takahito Yoshioka. (2013). Dissolved Organic Matter in Natural Waters. https://www.researchgate.net/publication/278651309_Dissolved_Organic_Matter_in_Natural_Waters.
2. Government of Canada (2019, n/a). Canada.ca. Guidance on Natural Organic Matter in Drinking Water. <https://www.canada.ca/en/health-canada/programs/consultation-organic-matter-drinking-water/document.html>.
3. Chin-Ping Goh & Poh-Eng Lim. (2017). Potassium permanganate as oxidant in the cod test for saline water samples. https://www.researchgate.net/publication/322078998_POTASSIUM_PERMANGANATE_AS_OXIDANT_IN_THE_COD_TEST_FOR_SALINE_WATER_SAMPLES.
4. A. L. Wilson. (2007, October). Determination of organic matter in water by oxidation with potassium permanganate. *Journal of Applied Chemistry* 9(10). 510 – 517.. https://www.researchgate.net/publication/229854942_Determination_of_organic_matter_in_water_by_oxidation_with_potassium_permanganate.

5. Specific contract No. 07.0201/2015/SFRA/714792/ENV. C. 2 implementing. Final version (2017, March). https://circabc.europa.eu/sd/a/33c4c452-868e-4851-be02-56923cf75abb/COD_Study_Draft_Final_8Mar17_230517.pdf.
6. ISO 8467:1993. *Voda pytevaia. Metod opredelenyia permanhanatnoi okysliaemosty* [Drinking water. Method for determination of permanganate oxidizability]. <http://docs.cntd.ru/document/1200105923>.
7. ISO 6060:1989. Water quality. Determination of the chemical oxygen demand. <https://www.iso.org/standard/12260.html>.
8. D.F. Goerlitz and E. Brown. (1984). Methods for analysis of organic substances in water. *Techniques of Water-Resources Investigations of the United States Geological Survey*. United states government printing office. Washington. 20-21. <https://pubs.usgs.gov/twri/05a03/report.pdf>.
9. Ljashenko E.V., Belaja T.A., Ohrimenko E.V. *Kompetentnostnaja napravlennost processa obuchenija* [Competence orientation of the learning process]. *Innovacijna pedahohika [Innovative pedagogy]*. No 9, т. 1. 2019. С. 38–42.
10. Belaja T.A., Ljashenko E.V., Ohrimenko E.V. *Metod projektov v samostojatelnoj rabote na zanjatijah po gidrohimii* [Project method in independent work in hydrochemistry classes]. *Innovacijna pedahohika [Innovative pedagogy]*. No 21, т. 1. 2020. С. 91–94.