

Domanda chimica di ossigeno (COD)

Metodo titrimetrico al dicromato di potassio

La **domanda chimica di ossigeno** (COD) è un parametro che permette di valutare in modo indiretto la concentrazione delle sostanze organiche e inorganiche chimicamente ossidabili presenti in un'acqua, sia naturale sia industriale o di scarico.

Principi

Il campione viene fatto bollire in presenza di una miscela solfocromica per un tempo prestabilito, in presenza di Ag^+ come catalizzatore. L'eccesso di dicromato viene determinato per titolazione con una soluzione di ferro(II) in presenza di difenilammina come indicatore. Dalla quantità di dicromato che ha reagito, si risale all'ossigeno consumato per ossidare le sostanze ossidabili presenti nel campione. Il metodo può essere applicato a campioni con COD > 20 mg/L; valori inferiori a questo sono puramente indicativi.

Interferenze

I cloruri sono considerati interferenti perché non possono essere ossidati dall'ossigeno disciolto nelle acque naturali. Nei campioni contenenti meno di 1000 mg/L di Cl^- , l'interferenza può essere eliminata aggiungendo HgSO_4 ; per concentrazioni superiori, si deve seguire una diversa procedura.

Conservazione dei campioni

Portare il campione a pH 2 con H_2SO_4 e conservare in bottiglia di vetro scuro, in frigorifero.

Apparecchiatura

- beute da 300 mL o tubi per digestione
- refrigeranti a bolle (almeno 4)
- normale vetreria di laboratorio

Reagenti

- **soluzione standard di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,25 N**

Pesare accuratamente circa 12,26 g di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (MM = 294,19) essiccato in stufa a 105°C per 2 ore. Sciogliere in acqua distillata e versare in matraccio tarato da 1 L; portare a volume. Calcolare la concentrazione in base alla seguente relazione:

$$N \text{ (eq/L)} = \frac{g_{\text{pesati}}}{41,537}$$

- **H_2SO_4 al 96%**

- **soluzione di sale di Mohr 0,25 N**

Sciogliere 98 g di $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MM = 392,13) in 500 mL di acqua distillata; aggiungere 20 mL di H_2SO_4 al 96%. Raffreddare e diluire a 1 L. Determinare il titolo al momento dell'uso.

- **soluzione solforica di Ag_2SO_4**

Sciogliere 10 g di Ag_2SO_4 in 1 L di H_2SO_4 al 96%. Per la completa dissoluzione occorrono alcuni giorni. Conservare in bottiglia di vetro scuro.

- **HgSO_4**

- **indicatore**

Sciogliere 0,1 g di difenilammina in H₂SO₄ al 96%.

- acqua distillata su KMnO₄

Procedimento

Determinazione del titolo della soluzione di sale di Mohr

- Versare 10 mL di soluzione standard di K₂Cr₂O₇ in 200 mL di acqua distillata. Aggiungere 10 mL di H₂SO₄ al 96%; raffreddare. Aggiungere 3-4 gocce di indicatore e titolare con la soluzione di sale di Mohr.
Viraggio: da bruno-arancio a grigio, poi viola, blu e verde bottiglia.
- Calcolare il titolo:

$$N_{\text{sale Mohr}} = \frac{10 \text{ mL} \cdot N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{\text{mL}_{\text{sale Mohr}}}$$

Procedimento per campioni con COD > 50 mg/L

- Versare 25 mL di campione nella beuta o nel tubo per digestione. (Se COD > 500 mg/L, versare un volume minore e aggiungere acqua distillata fino al volume finale di 25 mL.) Aggiungere una quantità di HgSO₄ pari ad almeno 5 volte la concentrazione di cloruri del campione e sciogliere completamente. Aggiungere qualche ebollitore di vetro, 12,5 mL di soluzione di K₂Cr₂O₇ e, lentamente e raffreddando, 37,5 mL di soluzione solforica di Ag₂SO₄. Collegare il refrigerante e bollire a ricadere per 2 ore.
- Lavare il refrigerante con un po' di acqua distillata, recuperando le acque di lavaggio; raffreddare. Titolare con la soluzione di sale di Mohr a titolo noto.
- Effettuare una prova in bianco usando 25 mL di acqua distillata.

Procedimento per campioni con COD compreso tra 20 e 50 mg/L

Procedere allo stesso modo, usando soluzioni di K₂Cr₂O₇ e di sale di Mohr diluite 10 volte.

Elaborazione dei dati

$$\begin{aligned} \text{COD (mg/L)} &= \frac{(\text{mL}_{\text{bl}} - \text{mL}_{\text{camp}}) \cdot N_{\text{sale Mohr}} \cdot \text{ME}_{\text{O}_2} \cdot 1000}{\text{mL}_{\text{camp}}} = \\ &= \frac{(\text{mL}_{\text{bl}} - \text{mL}_{\text{camp}}) \cdot N_{\text{sale Mohr}} \cdot 8000}{\text{mL}_{\text{camp}}} \end{aligned}$$

Procedura di controllo del metodo

- Preparare una soluzione standard di ftalato acido di potassio (COD = 500 mg/L) pesando accuratamente circa 425 mg di sale essiccato in stufa a 105°C per 1 ora e portando a volume in matraccio tarato da 1 L con acqua bidistillata. Trattare 25 mL di soluzione come descritto.
- Calcolare il COD, che dovrà essere pari a:

$$\text{COD (mg/L)} = \frac{\text{mg}_{\text{ftal}} \cdot 15 \cdot \text{MMO}_2}{\text{MM}_{\text{ftal}}} = 1,1752 \cdot \text{mg}_{\text{ftal}}$$

Osservazioni

Nelle condizioni sperimentali, alcune sostanze organiche (come acido acetico, alcani lineari, benzene e composti aromatici in genere) non vengono ossidate completamente e altre (come lignina e piridina) non vengono ossidate affatto.