

Domanda chimica di ossigeno (COD)

- Un campione di un'acqua viene fatto bollire con una quantità nota e in eccesso di un forte ossidante (miscela solfocromica), 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 con il campione si risale alla quantità di sostanze ossidabili presenti in esso. Tale quantità viene espressa come COD, ovvero mg/L di ossigeno equivalente al dicromato consumato dal campione. Il metodo qui descritto è applicabile a campioni con COD maggiore di 20 mg/L.

La *domanda chimica di ossigeno* (*Chemical Oxygen Demand*, COD) di un'acqua, sia essa naturale, industriale o di scarico, è legata alla presenza di sostanze ossidabili chimicamente e consente di valutare il carico di materiale organico presente nell'acqua. Si possono così determinare sostanze, come la cellulosa, che non vengono dosate come BOD_5 , che è la *domanda biochimica di ossigeno* e riguarda tutte le specie che vengono ossidate per via microbiologica. Al contrario, possono non essere rilevate sostanze organiche particolarmente stabili all'ossidazione chimica.

Nella determinazione interferiscono le specie inorganiche riducenti, come Fe (II), nitriti, solfiti e solfuri. L'interferenza dovuta ai cloruri viene eliminata aggiungendo HgSO_4 , che forma cloruro mercurico, praticamente indissociato.

Conservazione dei campioni

Il contenuto di sostanze organiche presenti in un campione d'acqua può variare dopo il prelievo a causa dell'azione dei microrganismi presenti. Per questo motivo i campioni si conservano in bottiglie di vetro scuro a 4°C e vengono addizionati di 1 g/L di HgSO_4 subito dopo il prelievo. In alternativa si può portare il campione a pH 2 con H_2SO_4 .

APPARECCHIATURA

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

REATTIVI

- acqua di grado reagente, da usare per la preparazione di tutte le soluzioni utilizzate
- soluzione di $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (sale di Mohr) 0,125 N (controllare il titolo al momento dell'uso)

- soluzione standard di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,25 N
- H_2SO_4 al 96%
- soluzione solforica di Ag_2SO_4 (10 g di Ag_2SO_4 in 1 L di H_2SO_4 al 96%); conservare in bottiglia di vetro scura)
- HgSO_4 solido
- soluzione di indicatore ferroina (sciogliere 1,485 g di 1,10-fenantrolina monoidrata e 695 mg di $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e diluire a 100 mL)



PROCEDIMENTO **Determinazione del titolo della soluzione di sale di Mohr**

- Versare 10 mL di soluzione standard di $K_2Cr_2O_7$ in 100 mL di acqua di grado reagente. Aggiungere 10 mL di H_2SO_4 al 96%. Raffreddare.
- Aggiungere 3-4 gocce di ferroina e titolare con la soluzione di sale di Mohr (viraggio: da verde-azzurro a rosso).

Procedimento per campioni con COD > 50 mg/L

- Versare 20 mL di campione nella beuta o nel tubo. Aggiungere una quantità in grammi di $HgSO_4$ pari ad almeno 10 volte quella dei cloruri nel campione. Sciogliere completamente. Aggiungere qualche ebollitore di vetro, 10 mL di soluzione standard di $K_2Cr_2O_7$ e, lentamente e raffreddando, 30 mL di soluzione solforica di Ag_2SO_4 .
- Collegare alla beuta il refrigerante e bollire a ricadere per 2 ore. Al termine, lavare il refrigerante con acqua di grado reagente, recuperando le acque di lavaggio nella beuta. Eventualmente, diluire la soluzione a un volume totale di circa 150 mL.
- Raffreddare e titolare con la soluzione di sale di Mohr a titolo noto.
- Effettuare anche una prova in bianco utilizzando 20 mL di acqua di grado reagente.

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

- Applicare lo stesso metodo utilizzando soluzioni di $K_2Cr_2O_7$ 0,1 N e di sale di Mohr 0,05 N.

Procedura di controllo del metodo

- Preparare una soluzione standard di ftalato acido di potassio intorno a 500 mg/L di COD, 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 di grado reagente.
- Tenendo conto che 1 g di ftalato equivale a 1,176 g di COD, prelevare un'aliquota di tale soluzione che abbia un COD corrispondente a quello dei campioni analizzati e trattarla secondo il procedimento descritto sopra.

PER CONCLUDERE

- Calcolare gli equivalenti totali di dicromato aggiunti al campione.
- Calcolare gli equivalenti di dicromato consumati dal sale di Mohr.
- Calcolare gli equivalenti di dicromato consumati dal campione, tenendo conto del risultato dell'analisi del bianco.
- Esprimere il risultato come mg di O_2 in 1 L di campione di acqua.

PROPOSTE PER APPROFONDIRE

Nel caso si debbano determinare COD inferiori a 20 mg/L è necessario usare volumi maggiori di campione (50 o 100 mL), modificando il procedimento (*vedi* metodi IRSA).

Il BOD_5 viene determinato dividendo il campione di acqua in due aliquote: sulla prima si determina il contenuto di ossigeno disciolto (metodo di Winkler) dopo averla mantenuta per 15 minuti a 20 °C; sulla seconda si effettua la stessa determinazione 5 giorni dopo, tenendo il recipiente al buio e alla temperatura costante di 20 °C. La differenza tra le due misure corrisponde all'ossigeno consumato dall'attività dei microrganismi.