

Determinazione del COD per via spettrofotometrica in provette da 5 mL

a cura di

Giuseppe Cuomo, Barbara Casentini, Luciana Di Gregorio, Valter Tandoi (*), Istituto di Ricerca sulle Acque - CNR, Monterotondo (RM)

RIASSUNTO

Il metodo della Richiesta Chimica di Ossigeno (COD) è stato valutato, operando con volumi ridotti (3,75 mL) e per via spettrofotometrica, secondo gli *Standard Methods*: è stata ottenuta una buona riproducibilità nell'intervallo 100-800 mg/L (low detection limit: 26,7 mg/L). Tale metodo di estrema semplicità ed economicità, mantiene tutta la sua validità, ed è un contributo alla riduzione dell'uso di composti di cromo in un momento in cui l'applicazione del REACH potrebbe comportarne la soppressione e sostituzione con il parametro Carbonio Organico Totale (TOC): su questo punto è tuttora aperto un confronto in ambito UE.

SUMMARY

The Chemical Oxygen Demand (COD) Method has been evaluated, working spectrophotometrically with reduced volumes (3,75 mL), according to the *Standard Methods*: a good reproducibility has been observed in the range 100-800 mg/L (low detection limit: 26,7 mg/L). This Method, due to its simplicity and inexpensiveness, keeps all its validity, and it is a contribution to the overall reduction of chromium compound use just when the REACH application might cause its suppression and substitution with the parameter Total Organic Carbon (TOC): this debate is still open at UE level.

1. INTRODUZIONE

Il COD rappresenta la misura dell'ossigeno necessario ad ossidare chimicamente le sostanze presenti in un campione liquido, per mezzo di un ossidante forte (dicromato di potassio) in ambiente acido a caldo (151°C) ed in presenza di un catalizzatore di ossidazione (argento solfato); la reazione avviene in presenza anche di solfato mercurico per complessare eventuali cloruri presenti che possono dare interferenza positiva. Contribuiscono al valore del COD dello scarico, sostanze organiche, riducenti inorganici quali Fe^{2+} , solfuri, tiosolfati, solfiti etc.; tra le forme d'azoto, l'ammonio non viene ossidato, i nitrati non vengono ridotti, ma il nitrito viene ossidato a nitrato ed interferisce quindi positivamente.

Il COD, utilizzato per la stima del contenuto di sostanze in grado di sottrarre ossigeno ad un corpo idrico ricevente, viene preferito al BOD, per il minor tempo richiesto dall'analisi; è utilizzato, nel controllo di routine di liquami grezzi e depurati, soprattutto industriali. Esiste in genere un rapporto COD/BOD, che varia in funzione del tipo di sostanze presenti: liquami da fognature prevalentemente civili hanno, ad esempio, un rapporto COD/BOD = 1,9-2,5 e ciò vale anche per

molti effluenti industriali provenienti da lavorazioni alimentari. L'uso del COD per il controllo delle acque superficiali è molto più limitato, soprattutto per i bassi valori che si riscontrano, al di sotto dei limiti di sensibilità del metodo.

L'analisi del COD è tuttora ampiamente utilizzata (è uno dei parametri previsti nella tabella 3, Allegato 5, parte III del D.Lgs 152 del 2006) per il controllo delle caratteristiche dei reflui sottoposti a trattamento. Ciononostante è in corso un confronto a livello UE sull'opportunità di sostituire il COD con il TOC, come parametro di controllo degli scarichi di impianti di trattamento di reflui urbani (Direttiva 91/271/EEC), a seguito delle restrizioni imposte all'uso dei composti di cromo VI dal Regolamento REACH (*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*, 2003).

In questa nota si presentano i risultati del Metodo spettrofotometrico (*Standard Methods*, 2005) modificato in modo da utilizzare volumi ridotti dei vari reagenti, così da limitare in modo significativo l'uso di reattivi contenenti Cr e, conseguentemente, la quantità di reflui da smaltire.

* tandoi@irsa.cnr.it



Figura 1. Reattivi: a sinistra, soluzione 2.2.1 ($K_2Cr_2O_7$, 0,250 N), a destra soluzione 2.2.2 (Soluzione acida: H_2SO_4 addizionato di Ag_2SO_4)

NOTA: Quest'ultima è già disponibile pronta in commercio (ad un prezzo di circa 50 €/L)

2. PROCEDURA SPERIMENTALE

2.1 Apparecchiature

- 2.1.1 Termoreattore per COD: si tratta di un blocco metallico di forma cilindrica provvisto di fori di diametro e profondità tali da permettere l'introduzione delle provette cilindriche per metà della loro altezza. La temperatura del blocco deve poter essere mantenuta a 150 °C per una durata di 120 minuti.
- 2.1.2 Spettrofotometro per misure di assorbanza nel campo 400-800 nm, con alloggiamento per provette cilindriche
- 2.1.3 Provette cilindriche in vetro con tappo a vite e guarnizione interna in PTFE, 70 x 10 mm (5.5 ml)
- 2.1.4 MicroPipette a volume variabile da 1000 μ L, 5000 μ L, con relativi puntali in PP.

2.2 Reattivi.

Per l'esecuzione del test si preparano 2 soluzioni (fig. 1):

- 2.2.1. Soluzione acida di dicromato di potassio ($K_2Cr_2O_7$)

- Sciogliere il dicromato di potassio in quantità indicate nella tabella 1 (0,250 N o 0,025 N, per alto o basso range) in 500 mL di acqua distillata in base al valore di COD atteso.
- Aggiungere 33,3 g di $HgSO_4$
- Aggiungere lentamente, facendo attenzione all'aumento della temperatura dovuta alla reazione isotermica, 167 mL di Acido Solforico al 96% (densità 1,84)
- Portare a 1 L con acqua distillata

- 2.2.2 Acido solforico (H_2SO_4), additivato con solfato di argento Ag_2SO_4

- Sciogliere 5,5 g di Solfato di argento in 540 mL di acido solforico al 96% (densità 1,84)

- 2.2.3 Standard di COD: Per la preparazione di una soluzione standard da 1000 mg/L di COD:

- Sciogliere 425 mg circa di potassio ftalato acido (pesata rapida con fattore di pesata), previamente essiccato (a 105 °C per 2 ore), in 500 mL di acqua distillata

Tabella 1. Soluzioni di digestione con dicromato di potassio per diversi range di COD

Soluzione	Range (mg/L)	H ₂ O dist. (mL)	K ₂ Cr ₂ O ₇ (g)	HgSO ₄ (g)	H ₂ SO ₄ (96%) (mL)	Volume Finale con H ₂ O dist. (mL)
0,250 N	100-800	500	10,216	33,3	167	1000
0,025 N	10- 70	500	1,022	33,3	167	1000

Tabella 2. Preparazione del campione per COD

(1) Campione (mL)	(2) Soluzione Digestione (mL)	(3) Soluzione Ag_2SO_4 in acido solforico (mL)	Lunghezza d'onda spettrofotometro (nm)	Range (mg/L)
1,25	0,75 (conc. 0,250N)	1,75	600	100-800
1,25	0,75 (conc. 0,025 N)	1,75	420	10-70

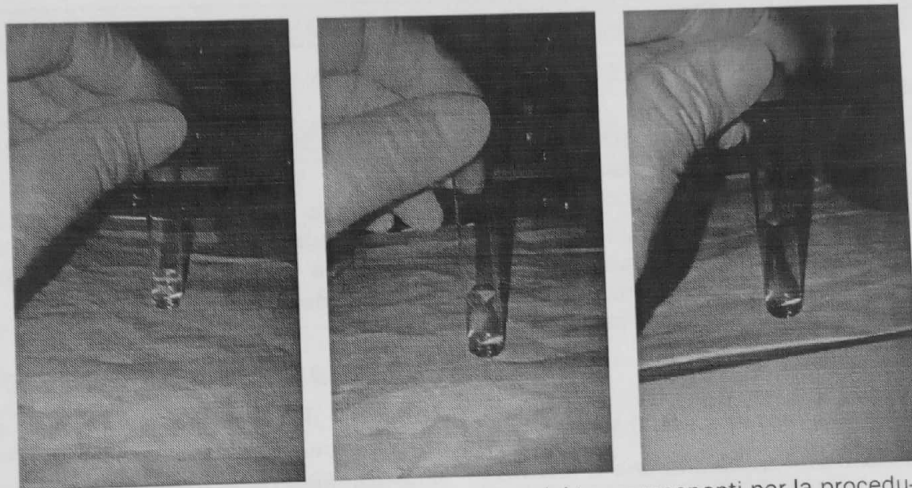


Figura 2. Provetta con l'aggiunta in sequenza dei tre componenti per la procedura del COD

2.3 Procedure (Tab. 2)

Operando all'interno della cappa chimica, aggiungere nella provetta in sequenza (fig. 2):

- 1) 1,25 mL di campione
- 2) 0,75 mL di soluzione 2.2.1 (soluzione acida dicromato di potassio).
- 3) 1,75 mL di soluzione 2.2.2 (acido solforico/solfato di argento)
- 4) Si chiude ermeticamente la provetta
- 5) Si pone la provetta nel digestore per 120 min a 150 °C.

Il digestore va posto sotto cappa (fig. 3) o alternativamente in camera di acciaio a chiusura ermetica

ATTENZIONE: PROVETTE CON UN ALTO CONTENUTO DI COD E/O ALTO CARBONIO INORGANICO POTREBBERO ESPLODERE NEL DIGESTORE

Si lasciano raffreddare i campioni per 30 minuti circa e poi si leggono le assorbanze con lo spettrofotometro (Lange DR 2800, o equivalente), inserendo direttamente la provetta negli appositi alloggiamenti, ad una lunghezza d'onda di 600 nm per l'alto range e 420 nm per il basso range.

In pratica per l'alto range si determina l'intensità del colore verde dovuto al Cr(III) prodotto a seguito della riduzione del dicromato, mentre per il basso range si determina l'intensità del colore arancione dovuto al dicromato residuo al termine della reazione.

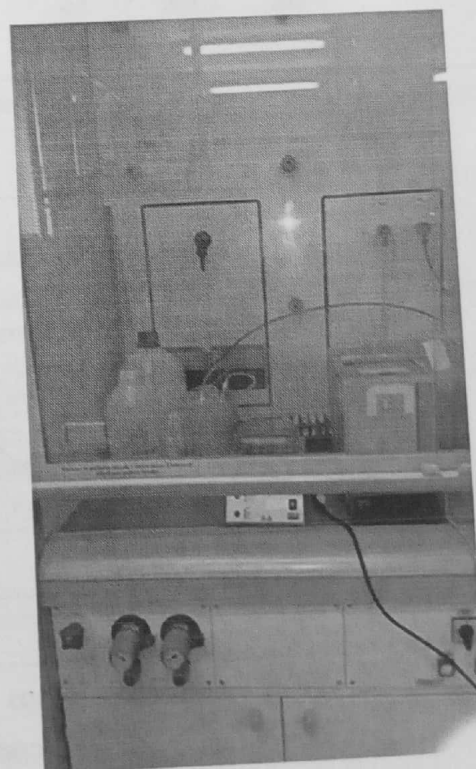


Figura 3. Allestimento del reattore di digestione del COD

Tabella 3. Unità di assorbanza misurate a 600 nm, per standard dell'alto range, corrette per il Bianco (Abs campione - Abs Bianco). Il valore di Abs relativo al bianco era pari a $19,8 \pm 2,8$.

COD (mg/L)	U. Abs	U. Abs replica	U. Abs replica 2	U. Abs media	Dev. standard	Coefficiente Variabilità %
100	44	41	33	39,3	5,69	14,5
200	104	84	83	90,3	11,85	13,1
300	127	110	113	116,7	9,07	7,8
500	190	186	170	182,0	10,58	5,8
600	230	236	235	233,7	3,21	1,4
700	252	253	248	251,0	2,65	1,1
800	313	300	289	300,7	12,01	4,0

3. COSTRUZIONE RETTE DI TARATURA

Si è preparata una soluzione madre da 1000 mg/L di COD come da procedura previamente descritta e, da questa, due serie di standard a diversa concentrazione, nei range 100-800 mg/L e 10-70 mg/L.

Trascorso il tempo di reazione, si è misurata, per quanto riguarda l'alto range, l'assorbanza alla lunghezza d'onda di 600 nm, mentre per il basso range alla lunghezza d'onda di 420 nm.

3.1 Retta di taratura alto range (100-800 mg/L)

La tabella 3 riporta i dati concentrazione e relativa assorbanza e la figura 4 la retta di taratura ricavata. La retta di taratura è stata costruita preparando tre repliche delle soluzioni a COD noto in modo da testare la replicabilità del metodo.

Da questa retta si è determinata l'equazione che mette in relazione il COD con l'assorbanza misurata:

$$\text{COD} = \text{U.A.}/0,3747;$$

range 100-800 mg/L di COD; LOD* = 26,7 mg/L

*LOD= Low detection limit, rappresenta la variabilità della misura espressa come 3σ della misura spettrofotometrica del bianco (acqua milliQ) processato con il metodo descritto.

3.2 Retta di taratura basso range (0-70 mg/L)

La tabella 4 e la figura 5 riportano i dati relativi ai campioni preparati per il basso range.

Analogamente per il basso range si è ottenuta la seguente equazione:

$$\text{COD} = (165,76 - \text{UA})/1,7365$$

range 10-70 mg/L di COD

Tale retta è stata ricavata per campioni singoli.

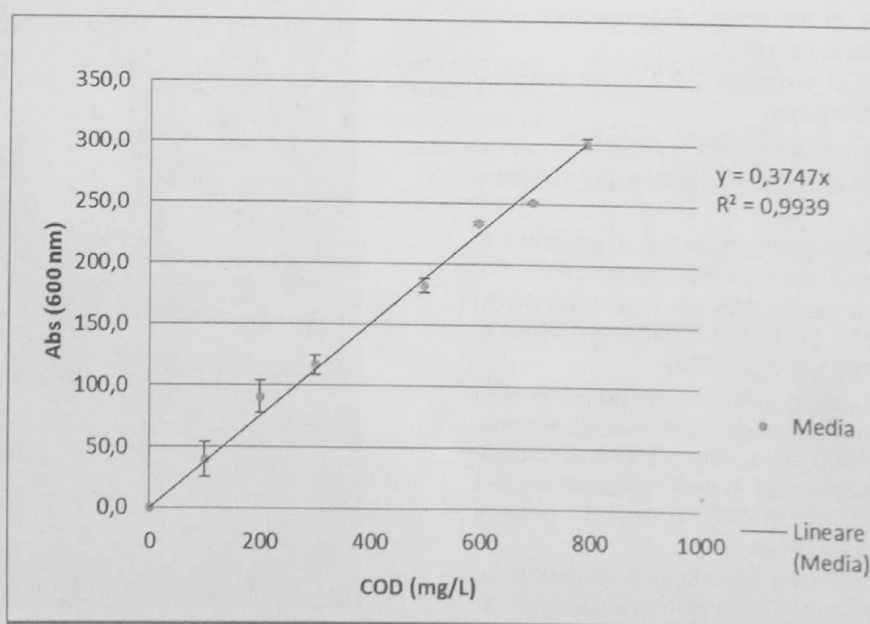
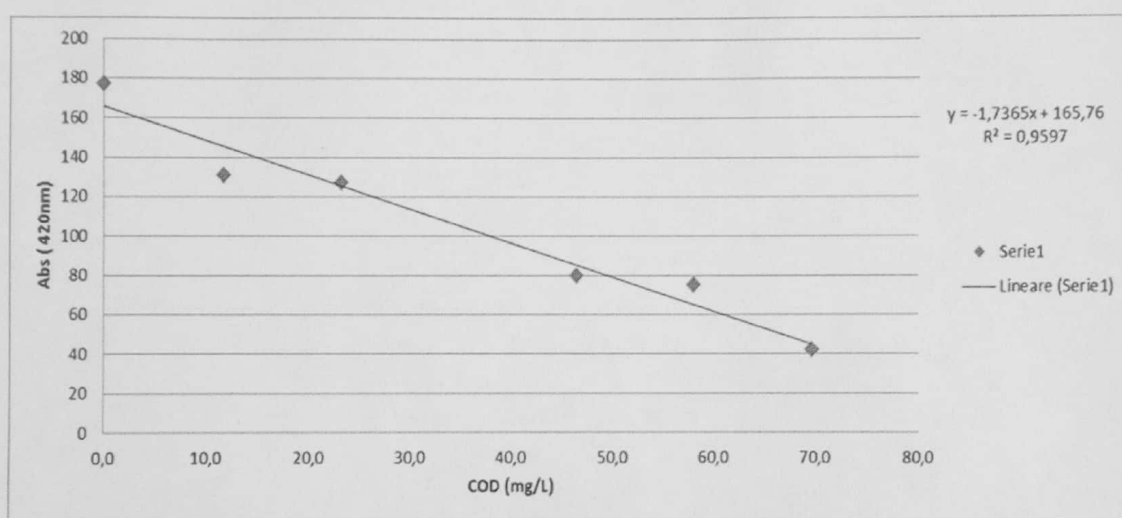


Figura 4. Retta di taratura per COD alto range con barra di errore del coefficiente di variabilità. I valori di assorbanza riportati sono corretti per il bianco e alla retta è stato imposto il passaggio per lo zero

Tabella 4. Unità di assorbanza misurate a 420 nm, relativamente al basso range

COD (mg/L)	U. Abs (420 nm)
0,0	177
11,6	131
23,2	127
46,4	80
58,0	75
69,6	42
81,2	36

**Figura 5.** Retta di taratura per COD basso range. I valori di assorbanza riportati sono corretti per il bianco

4. CONCLUSIONI

In conclusione il metodo descritto presenta una buona riproducibilità (testata nella retta dell'alto range) ed un costo unitario per analisi molto basso: circa 13 cent di euro per analisi a cui bisogna aggiungere 40 centesimi di euro circa per lo smaltimento (considerando di produrre 10 mL di rifiuto liquido ad analisi). Tale costo appare nettamente inferiore a quello dei kit in commercio (circa 4,0 € cadauno escluso lo smaltimento).

BIBLIOGRAFIA

Standard Methods for the examination of water and wastewater 2005, 21st Edition.

REACH regulation (EU) No 348/2013 of 17 April 2013, amending Annex XIV to Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH)