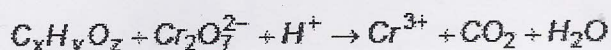


## Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

### 1. Βασικό θεωρητικό υπόβαθρο

Το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο, (*Chemical Oxygen Demand, COD*) αντιστοιχεί στην ποσότητα οξυγόνου ( $\text{mg/L}$  ή  $\text{g/m}^3$ ) που απαιτείται για οξείδωση των οργανικών (κατά κύριο λόγο) συστατικών ενός υγρού αποβλήτου από ισχυρά οξειδωτικά μέσα. Ως τέτοιο οξειδωτικό μέσο χρησιμοποιείται το διχρωμικό κάλιο ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) σε όξινο περιβάλλον. Η οξείδωση του οργανικού φορτίου του προς εξέταση δείγματος γίνεται σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών ( $148^\circ\text{C}$ ) και χαμηλού  $\text{pH}$  παρουσία θειικού αργύρου ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) ως καταλύτη (όξινη χώνευση). Η οξείδωση αυτή οχλείται από την παρουσία χλωριόντων ( $\text{Cl}^-$ ), τα οποία περιέχονται στο δείγμα ως συστατικά του φυσικού νερού και τα οποία οξειδώνονται από το  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  και δίνουν μοριακό χλώριο ( $\text{Cl}_2$ ). Οι οχλήσεις αυτές αποφεύγονται με την προσθήκη θειικού υδραργύρου ( $\text{HgSO}_4$ ), ο οποίος δεσμεύει τα  $\text{Cl}^-$  σχηματίζοντας σταθερά ιοντικά σύμπλοκα  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ . Η οξείδωση της οργανικής ύλης, η οποία παριστάνεται συμβατικά ως  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ , κατά τη χημική οξείδωση με διχρωμικό κάλιο μπορεί να περιγραφεί από την παρακάτω στοιχειώδη χημική εξίσωση:



Μετά το πέρας της αντίδρασης πραγματοποιείται προσδιορισμός της περίσσειας των διχρωμικών ιόντων ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), μέσω ογκομετρικής ανάλυσης (τιτλοδότησης) με διάλυμα θειικού εναμμώνιου σιδήρου ( $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ή *FAS*) γνωστής συγκέντρωσης. Για την τιτλοδότηση χρησιμοποιείται δείκτης φερροΐνης. Προσδιορίζοντας την περίσσεια του  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  και γνωρίζοντας την αρχική του συγκέντρωση στο μίγμα οξείδωσης είναι δυνατό να υπολογιστεί η ποσότητα διχρωμικού καλίου που απαιτήθηκε για την οξείδωση των οργανικών συστατικών του δείγματος. Η ποσότητα αυτή είναι ευθέως ανάλογη της συγκέντρωσης των οργανικών συστατικών του δείγματος. Εναλλακτικά, η περίσσεια του  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  μπορεί να προσδιοριστεί φωτομετρικά, με την ποσοτικοποίηση της αλλαγής του χρώματος του  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (ανοιχτό πορτοκαλί) και της εμφάνισης πράσινου χρώματος, το οποίο χαρακτηρίζει το τρισθενές χρώμιο ( $\text{Cr}^{3+}$ ). Η ανάπτυξη πράσινου χρώματος μετά την όξινη χώνευση για τον προσδιορισμό COD ενός δείγματος άγνωστης προέλευσης υποδηλώνει παρουσία σημαντικής οργανικής ρύπανσης σε αυτό (υψηλό COD), διότι, σύμφωνα με την παραπάνω χημική εξίσωση, κατά τη χώνευση, αρκετό  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  μετατράπηκε σε  $\text{Cr}^{3+}$  στο πλαίσιο οξείδωσης της οργανικής ύλης του δείγματος. Αντίθετα, αν μετά τη χώνευση το μίγμα παραμένει πορτοκαλί τότε το δείγμα πιθανότατα χαρακτηρίζεται από ήπια έως μικρή οργανική ρύπανση.

### 2. Αναλυτική διαδικασία

Το δείγμα του προς εξέταση αποβλήτου ζέεται με περίσσεια  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  σε όξινο περιβάλλον ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) και παρουσία καταλύτη ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ), ώστε να επέλθει σχεδόν πλήρης οξείδωση των οργανικών ενώσεων του σε απλούστερες ενώσεις (π.χ.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  κ.α.). Για τη διεξαγωγή του βρασμού χρησιμοποιείται η συσκευή επώασης 12 θέσεων της εταιρείας WTW (Εικόνα 1). Κάθε θέση δέχεται ένα γυάλινο φιαλίδιο στο οποίο προστίθενται:

- ✓ 2.5 mL δείγματος.
- ✓ 2.5 mL διαλύματος 0.1 N  $K_2Cr_2O_7$ , που περιέχει 80 g/L  $HgSO_4$  (για τη δέσμευση των  $Cl^-$ )
- ✓ 5 mL διαλύματος πυκνού  $H_2SO_4$  που περιέχει 10 g/L  $Ag_2SO_4$  (καταλύτης)

Το μίγμα αντιδραστηρίων και δείγματος εντός της φιάλης βράζει στους 148 °C για 2 h.



**Εικόνα 1.** Συσκευή επώασης για τον προσδιορισμό του COD

Μετά το βρασμό τους τα δείγματα αφήνονται να ψυχθούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Έπειτα, σε κάθε δείγμα προστίθενται 2 – 3 σταγόνες δείκτη φερροϊνης και ακολουθεί ογκομέτρησή του με διάλυμα *FAS*, 0.02 M, ο οποίος καταναλώνεται από την περίσσεια  $K_2Cr_2O_7$  κάθε δείγματος. Το χρώμα του κάθε δείγματος, το οποίο μετά το βρασμό διαφοροποιείται από σκούρο κίτρινο έως ανοικτό πράσινο (ανάλογα με τη συγκέντρωση COD), αλλάζει με την ογκομέτρηση σε κόκκινο-καφέ. Όσο περισσότερος *FAS* καταναλώνεται κατά την ογκομέτρηση, τόσο περισσότερη περίσσεια  $K_2Cr_2O_7$  περιέχεται στο δείγμα, που σημαίνει μικρή συγκέντρωση COD. Αντίθετα, μικρή κατανάλωση *FAS* σηματοδοτεί μικρή περίσσεια  $K_2Cr_2O_7$  στο δείγμα, που σημαίνει ότι το μεγαλύτερο μέρος του  $K_2Cr_2O_7$  ανάχθηκε από τα οργανικά συστατικά του δείγματος κατά τη διάρκεια του βρασμού (μεγάλη συγκέντρωση COD). Στην όλη διαδικασία είναι επίσης αναγκαίο να προσδιοριστεί η κατανάλωση *FAS* για ένα τυφλό, όπως λέγεται, δείγμα, δηλαδή για ένα δείγμα με “μηδενική” συγκέντρωση COD. Για το τυφλό δείγμα η διαδικασία που ακολουθείται είναι όμοια με αυτήν που περιγράφηκε παραπάνω, με τη μόνη διαφορά ότι στη φιάλη προστίθενται 2.5 mL απιονισμένου νερού (αντί για 2.5 mL δείγματος).

Μετά την πραγματοποίηση όλων των παραπάνω η σχέση που δίνει τη συγκέντρωση COD ενός δείγματος είναι:

$$COD(mg/L) = C_{FAS} \cdot \frac{8000}{V_{\delta}} \cdot (V_{\tau} - V)$$

όπου

$C_{FAS}$ : η συγκέντρωση του διαλύματος  $FAS$  ( $= 0.02 \text{ mol/L}$ )

8000 : σταθερά

$V_{\delta}$  : ο όγκος του προς εξέταση δείγματος που προστέθηκε στη φιάλη βρασμού ( $= 2.5 \text{ mL}$ )

$V_{\tau}$  : ο όγκος διαλύματος  $FAS$  που καταναλώθηκε για την ογκομέτρηση του τυφλού δείγματος (mL)

$V$  : ο όγκος διαλύματος  $FAS$  που καταναλώθηκε για την ογκομέτρηση του προς εξέταση δείγματος (mL)

Θα πρέπει να τονιστεί ότι η χρήση 2.5 ml του προς εξέταση δείγματος, σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή αναφέρεται σε αναμενόμενες τιμές COD έως και 800 mg/L (συνήθως αναμένονται μικρότερες συγκεντρώσεις για δείγματα τυπικών αστικών λυμάτων). Αν αναμένεται να προσδιοριστεί μεγαλύτερη συγκέντρωση COD για ένα δείγμα, τότε διεξάγονται κατάλληλες αραιώσεις του δείγματος. Είναι σαφές ότι όσο μεγαλύτερη είναι αυτή η αραιώση, τόσο ελαττώνεται η ακρίβεια της μεθόδου.