

c.n.r. istituto di ricerca sulle acque  
**Metodi analitici**  
**per le acque**  
notiziario

ISSN: 0392-1425

Anno 12 - N. 4

Ottobre-Dicembre 1992

- Interferenza dei cloruri nella determinazione del COD. (M. Pettine, S. Capri, V. Giacconi, L. Loreti, R. Nottoli)
- Indice generale del manuale sui «Metodi analitici per le acque»
- Indice generale del manuale sui «Metodi di analisi per acque di mare»
  
- *Chloride interference in the Chemical Oxygen Demand determination.* (M. Pettine, S. Capri, V. Giacconi, L. Loreti, R. Nottoli)
- «Metodi analitici per le acque» (Handbook for Water Analysis). General Index
- «Metodi di analisi per acque di mare» (Handbook for Seawater Analysis). General Index

Notiziario di informazioni scientifico-tecniche dell'Istituto di Ricerca sulle Acque del C.N.R.

Direzione e Redazione: Istituto di Ricerca sulle Acque. Via Reno, 1 - 00198 Roma

Tel. 06/8841451 - Fax 06/8417861

Comitato di Redazione: Luigi Campanella, Silvio Capri, Alfredo Liberatori, Romano Pagnotta

Segreteria di Redazione: Anna Maria Strani Quell, Claudia Roffi - Grafico: Piero Fusco

La riproduzione è autorizzata a condizione che venga citata la fonte:  
C.N.R. - ISTITUTO DI RICERCA SULLE ACQUE - ROMA

Con questo Notiziario trimestrale l'Istituto di Ricerca sulle Acque del CNR intende dare un contributo alla divulgazione ed al trasferimento dei risultati di studi relativi all'ammodernamento ed aggiornamento dei metodi ufficiali di analisi degli inquinanti nelle acque, con riferimento allo sviluppo di nuove tecniche analitiche, alla determinazione di nuovi indici, alla definizione ed ai rimedi per nuove interferenze. In tal senso il Notiziario si rivolge ai laboratori di analisi e controllo pubblici e privati ed ai centri di ricerca specializzati nel settore dell'analisi delle acque ai quali intende fornire un utile strumento di lavoro. Le metodologie che vengono proposte per la determinazione di inquinanti non potranno, in ogni caso, essere considerati ufficiali finché non verranno recepite nel Manuale IRSA «Metodi Analitici per le acque».

#### NORME REDAZIONALI

1. Il Notiziario accoglie lavori originali, contributi e comunicazioni a carattere sperimentale e applicativo, reviews e informazioni su attività relative alle metodologie applicate all'analisi delle acque. Inoltre pubblica rubriche speciali dedicate a particolari argomenti di carattere ambientale ivi incluse normative nazionali e comunitarie. I lavori vengono sottoposti per l'approvazione al Comitato di Redazione che provvederà a comunicare agli autori il proprio parere in merito.
2. I testi dei lavori debbono pervenire in originale, dattiloscritti con interlinea due e debbono essere corredati da: 1) il titolo del lavoro; 2) i nomi completi degli Autori e dei rispettivi enti di appartenenza; 3) un breve riassunto (non più di 10 righe) in italiano e in inglese.
3. Il materiale illustrativo deve essere di ottima qualità e consistere in originali disegnati con inchiostro di china su carta non millimetrata, oppure copie eliografiche o fotografiche, oppure fotografie in bianco e nero, possibilmente su carta opaca. Figure (Fig.) e tabelle (Tab.) debbono avere la relativa didascalia, essere numerate progressivamente con numeri arabi e richiamate nel testo. È preferibile non appesantire le figure con scritte esplicative, che trovano migliore collocazione nella didascalia a piè pagina con numerazione di richiamo nella figura.
4. La Bibliografia sarà riportata alla fine del testo e dovrà essere ordinata alfabeticamente indicando, nel seguente ordine, il cognome e le iniziali del nome di tutti gli Autori, l'anno di pubblicazione, possibilmente il titolo dell'articolo, il titolo del periodico, il numero del volume, la prima e l'ultima pagina del lavoro.  
La Bibliografia dovrà essere citata nel testo indicando il cognome degli Autori e l'anno di pubblicazione di ciascun lavoro. Per l'abbreviazione dei titoli dei periodici si prega di attenersi alle norme internazionali oppure si consiglia di citarli per esteso.

**INTERFERENZA DEI CLORURI NELLA DETERMINAZIONE DEL COD****M. Pettine\*, S. Capri\*, V. Giacconi\*\*, L. Loreti\*, R. Nottoli\*\***

\* Istituto di Ricerca sulle Acque, via Reno 1, 00198 Roma

\*\* USL 12, via V. Veneto 27, 56100 Pisa

**SOMMARIO**

Vengono discusse due modifiche della metodica ufficiale, basate su un aumento del rapporto  $\text{HgSO}_4/\text{Cl}^-$  da 10 a 20 in peso e su una diminuzione della normalità del dicromato da 0,25 a 0,15 N, che consentono di ridurre l'interferenza esercitata dai cloruri a livelli di 2-5 g/L ad 1/4 del valore originario. Vengono anche indicati termini correttivi da applicare per tener conto dell'interferenza residua.

**Summary**

*The increase of the  $\text{HgSO}_4/\text{Cl}^-$  ratio (by weight) from 10 to 20 and the decrease of the concentration of dichromate from 0.25 to 0.15 N are two useful variations of the official method to reduce the chloride interference ( $\text{Cl}^-$  in the range 2-5 g/L). The residual interference in the above conditions and in presence of different combinations of phthalate and chloride is reported.*

**1. GENERALITÀ**

La determinazione del COD è una delle misure più ricorrenti nel monitoraggio delle acque interne e nel controllo degli scarichi e per certi versi più collaudate nella pratica di laboratorio. Ciò nonostante, rimangono ancora da approfondire alcuni aspetti di ordine concettuale e sperimentale che assumono un particolare rilievo quando si affrontano matrici complesse. L'opportunità per una riflessione sul problema ci è stata offerta dalle segnalazioni giunte nel nostro Istituto da parte di rappresentanti delle USL (n. 12 di Pisa e n. 10/a di Firenze) interessate al controllo degli scarichi degli impianti del comprensorio del cuoio, oltre che da membri dell'associazione nazionale industria conciaria (UNIC).

Gli aspetti di ordine concettuale riguardano la relatività del metodo quando applicato a scarichi di diversa origine, che possono contenere frazioni molto diverse di sostanze organiche refrattarie all'ossidazione chimica, cioè non demolibili nel trattamento ossidativo utilizzato per la determinazione del COD. Il COD, che nella pratica comune si identifica come un indice della sostanza organica presente nel campione, potrebbe così risultare più alto in uno scarico più povero di sostanze refrattarie rispetto a quello che risulterebbe invece in uno scarico più ricco di sostanze refrattarie, nonostante che in termini di concentrazione totale di carbonio organico e di effetti tossici la risposta possa essere di tipo opposto. Da ciò ne consegue l'opportunità di orientare il controllo sulla base delle necessarie informazioni sulla realtà che si vuole controllare, affiancando quelle misure di tipo aspecifico, quale appunto il COD, con determi-

nazioni di tipo specifico su classi di sostanze organiche o singoli composti. Da queste riflessioni deriva anche l'opportunità di prendere in considerazione parametri specifici alternativi quali la misura diretta del carbonio organico totale (TOC). Quest'ultima avrebbe il pregio di dare un significato più assoluto a questo tipo di misure indirette della sostanza organica, ma presenterebbe lo svantaggio di non dare in modo altrettanto diretto informazioni sull'influenza che lo scarico dell'effluente ha sul corpo idrico ricevente. Si possono obiettare due considerazioni a quest'ultima affermazione. Una prima considerazione è che sono disponibili in letteratura relazioni discretamente affidabili che consentono di convertire il dato di TOC in dato di COD per matrici complesse tipo quelle caratteristiche di scarichi urbani o acque superficiali interne; la seconda considerazione è che se affrontiamo con uno spirito maggiormente critico il significato della misura del COD in relazione alla potenziale influenza che lo scarico ha sul bilancio di ossigeno del corpo idrico, dobbiamo concludere che il contenuto informativo è tutto sommato modesto. Il trattamento ossidativo che si realizza sperimentalmente nella determinazione del COD non ha nulla a che vedere con i normali processi di ossidazione che si verificano nei corsi d'acqua. Limitandoci a considerare solo la frazione non biodegradabile presente, poiché per quella biodegradabile l'informazione sull'influenza relativa al bilancio di ossigeno ci viene dal BOD, possiamo osservare che i meccanismi chimici di ossidazione che hanno luogo in natura, sono basati su reazioni di ossido-riduzione a spese dell'ossigeno ma in condizioni molto diverse di pH, forza ionica e potenziale redox e su reazioni fotochimiche a spese di radiazioni ultraviolette che liberano gruppi radicalici altamente reattivi in grado di innescare le reazioni ossido-riduttive. Questi meccanismi non hanno nulla a che vedere in termini cinetici e termodinamici con quelli operanti nel procedimento seguito per la determinazione del COD.

Questi aspetti di ordine concettuale che qui si è voluto richiamare richiedono un'ulteriore maturazione e comunque non possono essere tradotti in azioni normative senza tener conto di quella che è l'evoluzione del problema negli altri paesi.

Oltre a tali aspetti di carattere più generale ci sono aspetti sperimentali specifici che meritano un approfondimento e che si riferiscono all'interferenza esercitata dalla presenza dei cloruri nella determinazione del COD. È noto che lo ione cloruro è ossidato quantitativamente dal dicromato in soluzione acida secondo la reazione stechiometrica



Il rapporto molare cloruri/dicromato è 6 per cui 1 mg  $\text{Cl}^-$  (=0.0282 mmol) consumerà 0.0047 mmol di dicromato che corrispondono, utilizzando una soluzione 0.25 N (=0.0417 M) a 0.113 mL. Tenendo presente che il rapporto molare  $\text{O}_2/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  che assicura gli stessi equivalenti di elettroni in un processo ossido-riduttivo è 1,5, potremo calcolare che 1 mg  $\text{Cl}^-$  consumerà  $0.0047 \cdot 1,5$  mmoli di ossigeno e cioè 0.226 mg  $\text{O}_2$ . Il peso di questa interferenza può essere drasticamente ridotto dall'aggiunta di  $\text{HgSO}_4$  che produce la formazione di complessi cloro-mercurici ( $\text{HgCl}_2$ ). Questo complesso, la cui costante di dissociazione a 25 °C è  $2,6 \cdot 10^{-15}$  (Cripps and Jenkins, 1964), riducendo la frazione libera di ioni  $\text{Cl}^-$  in soluzione, aumenta il potenziale della semicoppia  $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$  rendendo di conseguenza più difficoltosa l'ossidazione degli ioni cloruro. Nelle condizioni sperimentali in cui si esegue la determinazione del COD non si riesce però ad abbassare la frazione residua di ioni  $\text{Cl}^-$  al punto da rendere impossibile su base termodinamica che tale ossidazione possa avvenire e ciò anche perché la presenza massiccia di ioni solfato controlla la solubilità del mercurio impedendo, oltre certi limiti, la possibilità di aumentare la sua concentrazione in soluzione.

L'ossidazione avviene in presenza di solfato mercurico a spese della frazione libera di ioni cloruro. Questi reagiscono con il dicromato producendo cloro ed attivando un processo di dissociazione del complesso che porta a riequilibrare la frazione di  $\text{Cl}^-$  consumata. Così proseguendo, in teoria, tutto il cloruro potrebbe essere ossidato. In pratica, il risultato finale è controllato dalla cinetica con cui avviene la reazione di ossidazione dei cloruri (frutto a sua volta di diverse variabili tra cui la concentrazione dei reagenti:  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), dalla velocità con cui avviene il processo di riequilibrio del cloruro e dal tempo

prefissato per la durata della prova. Fissata quest'ultima variabile, la resa di ossidazione dei cloruri e quindi il peso dell'interferenza che essi produrranno sarà funzione delle cinetiche che caratterizzano, nelle condizioni sperimentali adottate, il processo di ossidazione del cloruro e il processo di dissociazione del complesso. La frazione libera di cloruri, che è funzione del rapporto molare  $\text{Hg}^{2+}/\text{Cl}^-$  e la normalità della soluzione di dicromato sono due variabili importanti perché controllano la concentrazione dei reagenti nel processo di ossidazione e quindi la cinetica di questo processo.

Molteplici sforzi sono stati compiuti per cercare di risolvere il problema dell'interferenza dei cloruri, tutti basati per lo più sulla possibilità di individuare fattori sperimentali correttivi da sottrarre alla misura del COD. Il più elaborato dei metodi di correzione proposti è quello di Baumann (1974): consiste nel far ricorso ad un apparato sperimentale che consente di riscaldare la soluzione in condizione di riflusso e di recuperare con l'ausilio di una debole corrente di azoto il cloro prodotto durante l'ossidazione del COD in una soluzione di ioduro acido di potassio. La retrotitolazione del cloro raccolto con tiosolfato di sodio consente di calcolare la correzione da apportare al COD. Tale procedimento per le complicazioni di carattere operativo che introduce risulta scarsamente proponibile per operazioni routinarie di controllo; per giunta il ricorso a tale metodo appare giustificato per alte concentrazioni di cloruri, tipiche di acque salmastre o marine (Baumann si riferisce a  $[\text{Cl}^-] > 10.000 \text{ mg/L}$ ).

Sulla base di queste considerazioni si è ritenuto utile sviluppare procedure sperimentali alternative al metodo Baumann, che consentano di procedere a determinazioni di COD in presenza di concentrazioni di  $\text{Cl}^- < 5000\text{-}6000 \text{ mg/L}$ . Le variabili sperimentali prese in considerazione per ridurre il peso dell'interferenza esercitata dai cloruri nella determinazione del COD con il metodo ufficiale (Istituto di Ricerca sulle Acque, 1981) hanno riguardato la normalità della soluzione di dicromato e il rapporto  $\text{HgSO}_4:\text{Cl}^-$ , parametri che alla luce di quanto detto agiscono sulla cinetica del processo di ossidazione dei cloruri.

Sono in corso verifiche sperimentali, sulle quali si riferirà in una prossima comunicazione, tese ad accertare se il metodo Baumann (1974) consenta vantaggi apprezzabili rispetto a quelli conseguiti con le modifiche qui discusse in presenza di concentrazioni di cloruri nell'intervallo indicato. Tale metodo potrebbe infatti affiancare quello proposto in questa sede, se non in attività routinarie di controllo, almeno nei casi più controversi che dovessero sorgere qualora la concentrazione dello scarico risultasse leggermente superiore al limite di legge.

### 3. RISULTATI E DISCUSSIONE

L'interferenza esercitata dalla presenza dei cloruri nella determinazione del COD con il metodo ufficiale (Istituto di Ricerca sulle Acque, 1981) è stata analizzata dapprima in soluzioni sintetiche contenenti cloruri in acqua distillata, utilizzando oltre alla soluzione di dicromato 0,25 N anche le soluzioni 0,1 e 0,15 N e il rapporto in peso  $\text{HgSO}_4/\text{Cl}^- = 10$ . I risultati riportati in Fig. 1 mettono chiaramente in evidenza che il COD prodotto da una determinata concentrazione di cloruri aumenta con l'aumentare della normalità del dicromato utilizzato e che la curva del COD dei cloruri non è una funzione lineare della loro concentrazione, bensì una funzione di tipo logaritmico. A concentrazioni di  $\text{Cl}^- < 1000 \text{ mg/L}$  il COD tende ad aumentare in modo più marcato con l'aumentare dei cloruri, mentre per concentrazioni di  $\text{Cl}^- > 2000 \text{ mg/L}$  la curva del COD mostra una tendenza a livellarsi. Gli andamenti riscontrati sono coerenti con andamenti simili riportati in letteratura (Burns e Marshall, 1965). I dati sperimentali ottenuti con le diverse concentrazioni di dicromato sono stati interpolati con le funzioni logaritmiche seguenti:

$$\text{COD} = -4,38 + 4,14 \ln [\text{Cl}^-] \quad \text{D.S.} = 3,48 \quad r = 0,56 \text{ per } 0,1\text{N} \quad (2)$$

$$\text{COD} = -13,12 + 6,82 \ln [\text{Cl}^-] \quad \text{D.S.} = 6,09 \quad r = 0,70 \text{ per } 0,15\text{N} \quad (3)$$

$$\text{COD} = -14,42 + 8,42 \ln [\text{Cl}^-] \quad \text{D.S.} = 5,12 \quad r = 0,64 \text{ per } 0,25\text{N} \quad (4)$$

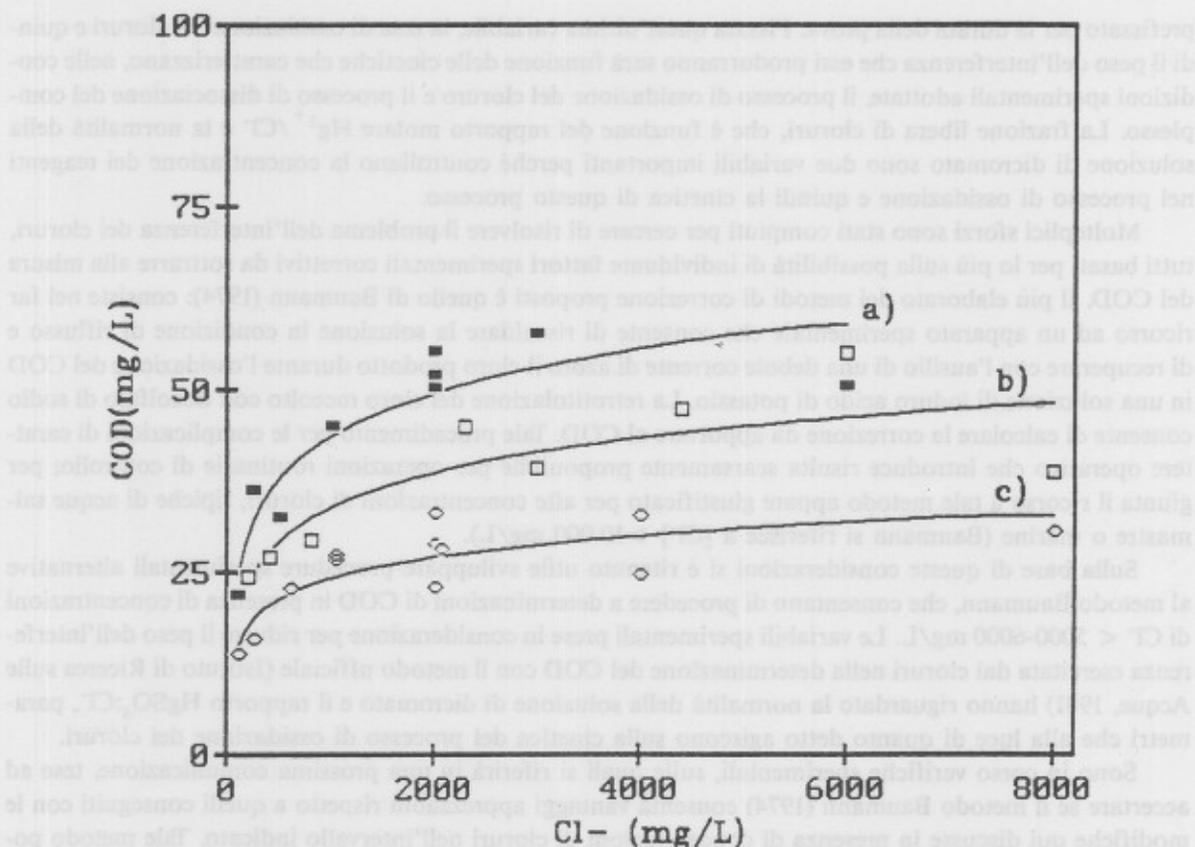


Fig. 1 - Valori di COD ottenuti dall'ossidazione dei cloruri in assenza di sostanza organica, utilizzando soluzioni di dicromato 0,1 N (c), 0,15 N (b) e 0,25 N (a) ed un rapporto in peso  $\text{HgSO}_4 : \text{Cl}^- = 10:1$

Sulla base dei dati riportati in Fig. 1 e facendo riferimento ai valori di COD che corrispondono a  $[\text{Cl}^-] > 2000$  mg/L in corrispondenza dei quali la curva del COD tende a livellarsi, è possibile calcolare per ciascuna delle normalità utilizzate, tramite le equazioni (2), (3) e (4), valori medi di COD da considerare come valori di riferimento per la valutazione dell'interferenza. Tali valori per concentrazioni di cloruri nel campo 2000-4000 mg/L sono: 27,1-29,9 per 0,1N, 38,7-43,4 per 0,15N, e 49,6-55,4 per 0,25N.

Fissata una determinata normalità per il dicromato, pari a 0,15 N, si è poi analizzata l'influenza che un aumento del rapporto  $\text{HgSO}_4 : \text{Cl}^-$  ha sul valore di COD prodotto dai cloruri. In Fig. 2 sono riportate insieme, per consentire un confronto, le curve del COD in funzione della concentrazione dei cloruri, ottenute utilizzando dicromato 0,15 N e rapporti in peso tra  $\text{HgSO}_4$  e  $\text{Cl}^-$  di 10:1 e 20:1. L'equazione (3), già riportata, descrive la curva che interpola i dati ottenuti con il rapporto 10:1, mentre la curva relativa ai dati ottenuti con il rapporto 20:1 è descritta dall'equazione

$$\text{COD} = 5,92 + 3,51 \ln [\text{Cl}^-] \quad \text{D.S.} = 3,65 \quad r = 0,76 \quad (5)$$

In queste condizioni si possono calcolare valori di COD prodotti dai cloruri nell'intervallo 2000-4000 mg/L di 20,8-23,2. La Fig. 2 mostra chiaramente che l'aumento del rapporto  $\text{Hg}:\text{Cl}^-$  ha ripercussioni negative sulla cinetica di ossidazioni dell'interferente e ciò in quanto produce una diminuzione della fra-

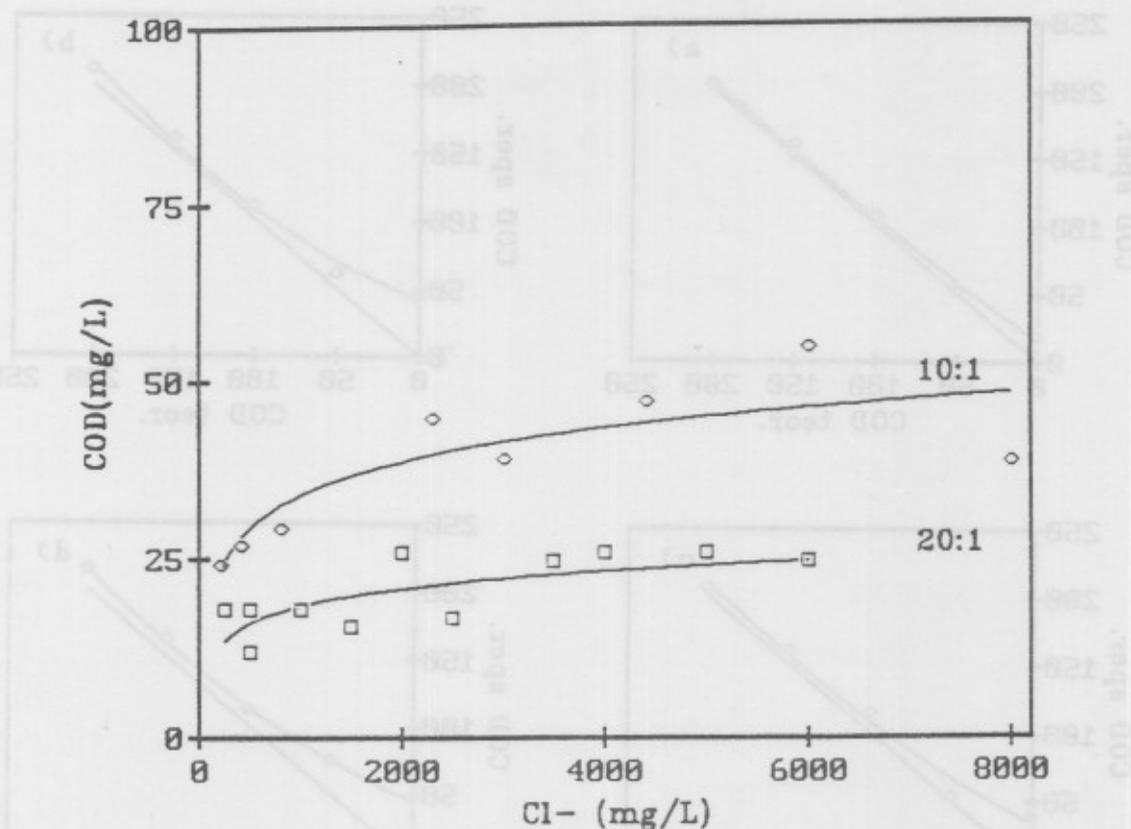


Fig. 2 - Valori di COD ottenuti dall'ossidazione dei cloruri in assenza di sostanza organica, utilizzando soluzioni di dicromato 0,15 N e rapporti in peso  $\text{HgSO}_4$ :  $\text{Cl}^-$  di 10:1 e 20:1

zione residua di ioni  $\text{Cl}^-$  e, quindi, della cinetica di ossidazione del cloruro libero che controlla, nelle condizioni sperimentali adottate, il processo globale responsabile dell'interferenza. L'effetto potrebbe essere amplificato da una bassa cinetica di dissociazione del complesso cloro-mercurico. L'ulteriore aumento del rapporto  $\text{Hg}^{2+}/\text{Cl}^-$  con rapporti in peso di circa 30:1 non ha portato a risultati altrettanto incoraggianti per due motivazioni principali:

— l'ulteriore aggiunta di solfato mercurico può non aumentare in modo direttamente proporzionale, almeno per alti valori di  $\text{Cl}^-$ , la concentrazione di ioni  $\text{Hg}^{2+}$  a causa di limitazioni della solubilità di  $\text{HgSO}_4$  in presenza di elevate concentrazioni di ioni solfato dovute all'aggiunta di  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : questo si ripercuote sulla formazione del complesso  $\text{HgCl}_2$  che aumenterà in modo non più proporzionale al solfato mercurico aggiunto;

— l'ulteriore riduzione della frazione di ioni  $\text{Cl}^-$  che ha un effetto negativo sulla cinetica di ossidazione dei cloruri potrebbe rendere maggiormente competitivo in termini cinetici il processo di dissociazione del complesso  $\text{HgCl}_2$ , contrastando con ciò la riduzione dell'interferenza.

L'interferenza dei cloruri è stata poi controllata su campioni sintetici contenenti contemporaneamente sostanza organica e cloruri, sempre utilizzando il metodo ufficiale (Istituto di Ricerca sulle Acque, 1981) e variando solamente la normalità del dicromato e il rapporto in peso  $\text{HgSO}_4/\text{Cl}^-$ .

I dati di COD sperimentali, ottenuti con soluzioni di dicromato a diversa normalità e rapporti in peso  $\text{HgSO}_4/\text{Cl}^-$  differenti, in presenza di varie concentrazioni di cloruri, sono presentati in funzione del COD teorico corrispondente a definite concentrazioni di ftalato, assunto come sostanza organica modello, nelle Figg. 3, 4 e 5. Più precisamente la Fig. 3 riporta i dati sperimentali di COD ottenuti in presenza di 1820, 2300, 3000 e 4400 mg/L di  $\text{Cl}^-$  con la soluzione di dicromato 0,15 N e un rapporto in peso  $\text{HgSO}_4:\text{Cl}^- = 10:1$ .

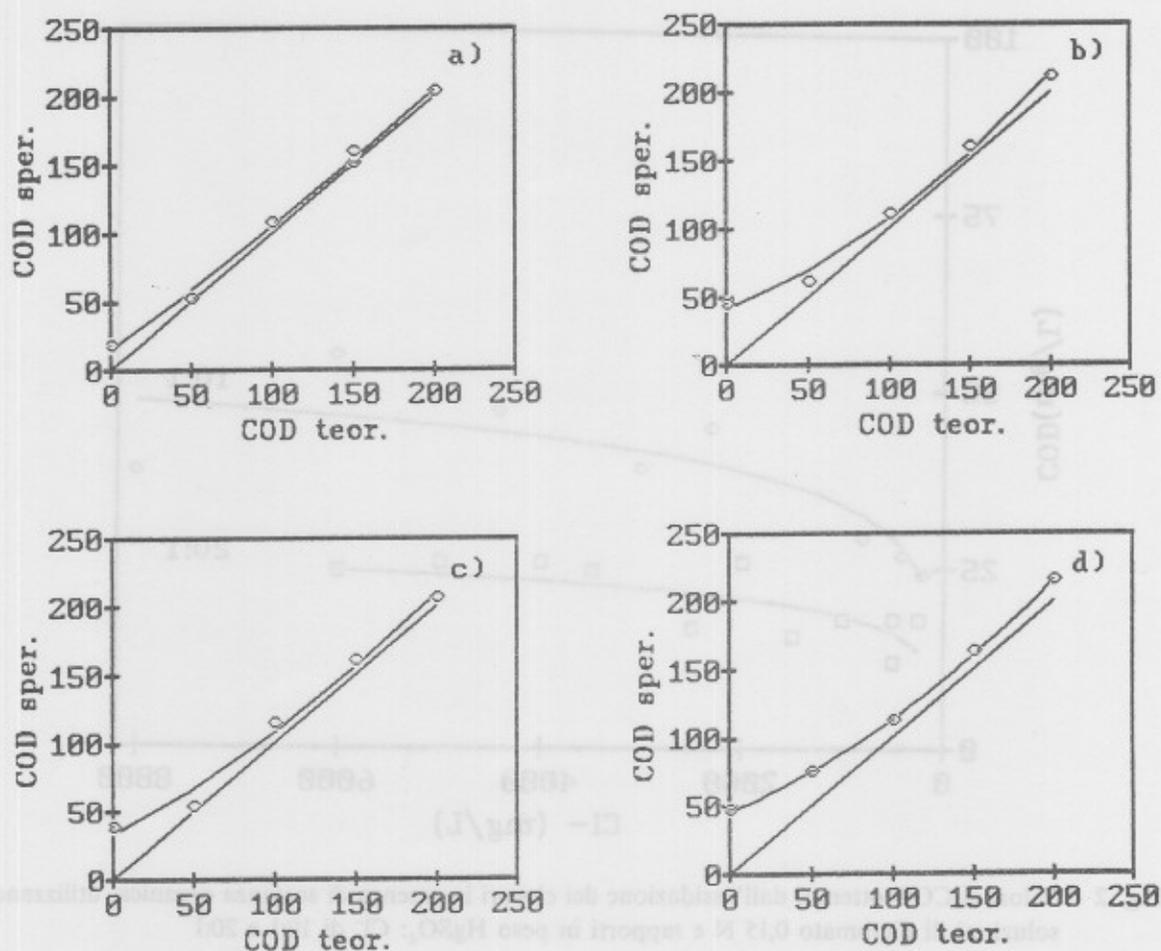


Fig. 3 - Confronto tra il COD sperimentale, determinato con la soluzione di dicromato 0,15 N e un rapporto in peso  $\text{HgSO}_4:\text{Cl}^- = 10:1$ , e quello teorico corrispondente a concentrazioni note di idrogenoformiato di potassio in presenza di varie concentrazioni di cloruri: a) = 1820 mg/L; b) = 2300 mg/L; c) = 3000 mg/L e d) = 4400 mg/L.

La Fig. 4a, b e c riporta andamenti simili ottenuti in presenza di una concentrazione costante di cloruri (circa 2000 mg/L) con soluzioni di dicromato a diversa normalità (0,1; 0,15 e 0,25 N) e un rapporto in peso  $\text{HgSO}_4:\text{Cl}^- = 10:1$ , mentre la Fig. 4d riporta i dati ottenuti con la soluzione 0,15 N di dicromato e un rapporto in peso  $\text{HgSO}_4:\text{Cl}^- = 20:1$ . La Fig. 5, infine, consente un confronto tra le curve del COD ottenute utilizzando le soluzioni di dicromato 0,15 N (5a e 5b) e 0,25 N (5c) e rapporti in peso  $\text{HgSO}_4/\text{Cl}^-$  di 10 e 20 in presenza di definite concentrazioni di cloruri. Poiché le scale utilizzate per ordinata ed ascissa nelle Figg. 3, 4 e 5 sono identiche, la bisettrice del diagramma rappresenta una situazione di accordo perfetto tra COD sperimentale e teorico, mentre lo scostamento dalla bisettrice esprime l'interferenza prodotta dai cloruri. L'analisi dei dati evidenzia che l'incremento di COD rispetto al teorico non è costante in funzione del contenuto di sostanza organica. Il COD prodotto da una definita concentrazione di cloruri è massimo in assenza di sostanza organica. In presenza di composti organici, il valore di COD attribuibile ai cloruri, calcolato come incremento rispetto al COD teorico, tende a diminuire con l'aumentare della concentrazione della sostanza organica fino ad assumere un valore sostanzialmente costante nel campo di valori di COD teorico compresi tra 100 e 200 mg/L; in tali condizioni la curva sperimentale

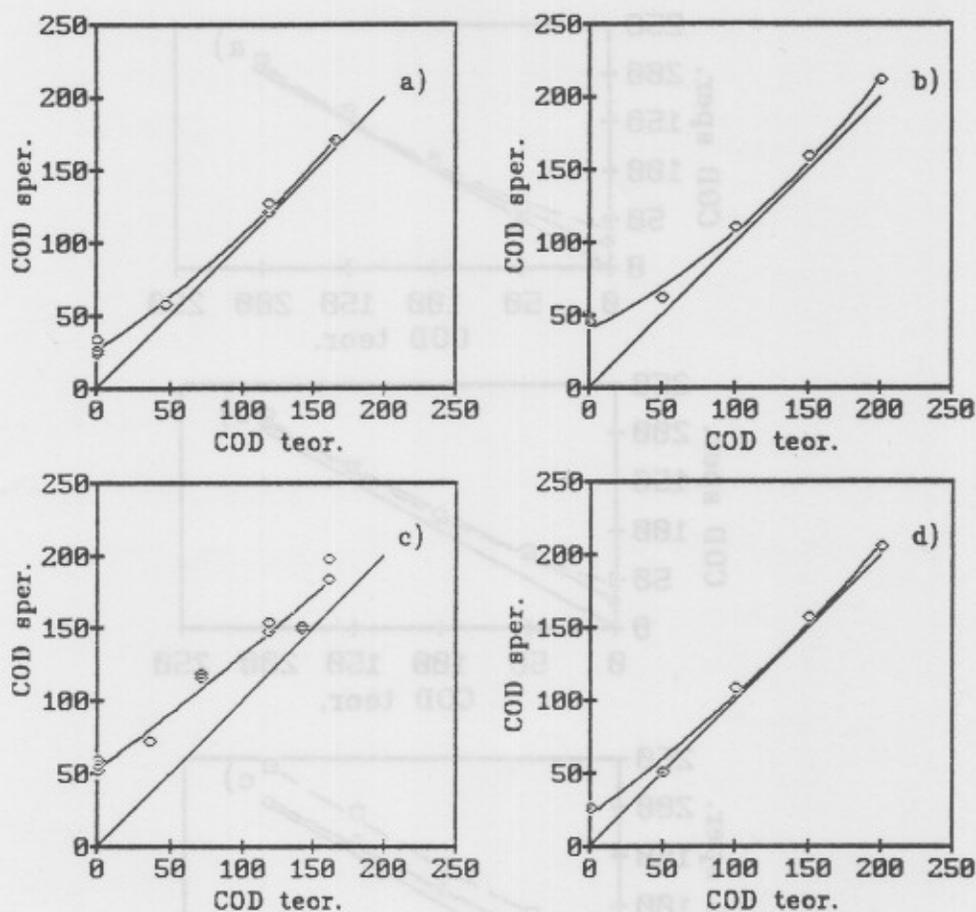


Fig. 4 - Confronto tra il COD sperimentale determinato e il COD teorico corrispondente a definite concentrazioni di idrogenoformiato di potassio:

- a) dicromato 0,10 N;  $\text{HgSO}_4/\text{Cl}^- = 10$ ;  $[\text{Cl}^-] = 2300 \text{ mg/L}$ ;  
 b) dicromato 0,15 N;  $\text{HgSO}_4/\text{Cl}^- = 10$ ;  $[\text{Cl}^-] = 2000 \text{ mg/L}$ ;  
 c) dicromato 0,25 N;  $\text{HgSO}_4/\text{Cl}^- = 10$ ;  $[\text{Cl}^-] = 2000 \text{ mg/L}$ ;  
 d) dicromato 0,15 N;  $\text{HgSO}_4/\text{Cl}^- = 20$ ;  $[\text{Cl}^-] = 2000 \text{ mg/L}$ .

tende ad essere parallela alla bisettrice. Dalle Figg. 3 e 5 risulta anche evidente che gli incrementi di COD prodotti da concentrazioni di cloruri nell'intervallo 2000 - 4000 mg/L non sono molto diversi tra loro. Questo è coerente con il livellamento della curva del COD che si osserva in funzione della concentrazione dei cloruri per valori > 2000 mg/L.

I dati sperimentali riportati nella Fig. 3, 4 e 5 sono stati interpolati con equazioni polinomiali del secondo ordine del tipo

$$\text{COD}_{\text{sperim.}} = a_0 + a_1 \text{COD}_{\text{teor.}} + a_2 \text{COD}_{\text{teor.}}^2 \quad (6)$$

i cui parametri sono riportati per le diverse condizioni sperimentali in Tab. 1.

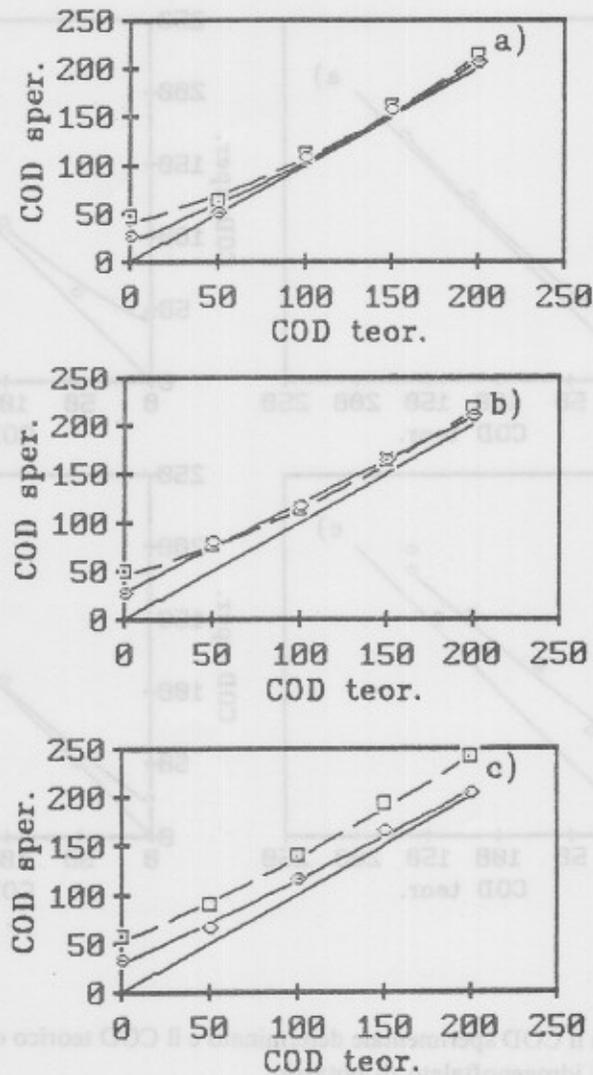


Fig. 5 - Confronto tra il COD sperimentale ottenuto con rapporti in peso  $\text{HgSO}_4/\text{Cl}^-$  di 10 ( $\square$ ) e 20 ( $\circ$ ) e il COD teorico in diverse condizioni sperimentali:

- a) dicromato 0,15 N;  $[\text{Cl}^-] = 2000 \text{ mg/L}$ ;
- b) dicromato 0,15 N;  $[\text{Cl}^-] = 4000 \text{ mg/L}$ ;
- c) dicromato 0,25 N;  $[\text{Cl}^-] = 4000 \text{ mg/L}$ .

Nelle condizioni in cui si ha una situazione di discreto parallelismo tra curva sperimentale e bisettrice ( $\text{COD}_{\text{teor.}} > 100 \text{ mg/L}$ ) è possibile calcolare, attraverso la equazione (6) e i parametri di Tab. 1, incrementi medi di COD attribuibili a determinate concentrazioni di cloruri nelle diverse condizioni sperimentali esplorate. Riferendosi ad una concentrazione di  $\text{Cl}^-$  di circa  $2000 \text{ mg/L}$  si può calcolare che l'incremento di COD dovuto ai cloruri in un campo di COD organico compreso tra  $100$  e  $200 \text{ mg/L}$  è: 5-11 per dicromato  $0,1 \text{ N}$ , 6-11 per dicromato  $0,15 \text{ N}$  e 31-17 per dicromato  $0,25 \text{ N}$  quando si usa un rapporto  $\text{HgSO}_4:\text{Cl}^- = 10:1$ ; si ha 3-7 e 20-8 quando si usa dicromato  $0,15 \text{ N}$  e un rapporto in peso  $\text{HgSO}_4:\text{Cl}^- = 20:1$ , rispettivamente in presenza di  $2000$  e  $4000 \text{ mg/L}$ .

In tutti i casi gli incrementi calcolati per i cloruri in presenza di COD organico ( $> 50\text{-}100 \text{ mg/L}$ )

Tab. 1 - Parametri delle equazioni polinomiali del secondo ordine utilizzati per interpolare i dati di COD sperimentali in funzione del COD teorico ( $COD_{sper.} = a_0 + a_1 COD_{teor.} + a_2 COD_{teor.}^2$ ).

	Cl <sup>-</sup>	a <sub>0</sub>	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	r	D.S.
(a)	1820	16,03	0,82	0,0006	0,99	5,1
(a)	2300	41,22	0,45	0,0020	0,99	7,3
(a)	3000	33,19	0,62	0,0013	0,99	12,1
(a)	4400	46,60	0,49	0,0018	0,99	4,9
(b)	2000	21,38	0,71	0,0011	0,99	8,7
(b)	4000	27,61	0,94	-0,0002	0,99	4,6
(c)	2000	27,07	0,64	0,0014	0,99	4,4
(d)	2000	52,65	0,75	0,0003	0,98	10,5
(d)	4000	52,69	0,75	0,0009	0,99	5,1
(e)	2000	20,31	0,94	-0,0001	0,99	5,2
(e)	4000	29,56	0,81	0,0003	0,99	6,7

(a): 0,15 N K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; HgSO<sub>4</sub>/Cl<sup>-</sup> = 10:1  
 (b): 0,15 N K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; HgSO<sub>4</sub>/Cl<sup>-</sup> = 20:1  
 (c): 0,10 N K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; HgSO<sub>4</sub>/Cl<sup>-</sup> = 10:1  
 (d): 0,25 N K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; HgSO<sub>4</sub>/Cl<sup>-</sup> = 10:1  
 (e): 0,25 N K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; HgSO<sub>4</sub>/Cl<sup>-</sup> = 20:1

risultano più bassi rispetto ai corrispondenti valori di COD prodotti dai cloruri in assenza di sostanza organica. Questa diminuzione può riflettere diverse cause tra cui:

a) una diversa risposta dei cloruri, giustificabile considerando che la sostanza organica tende ad impegnare parte del dicromato, facendo sì che la concentrazione sperimentale di ossidante sia inferiore rispetto a quella nominale; se si analizza il differente valore dell'interferenza dei cloruri riscontrato ad esempio per le soluzioni 0,25 e 0,15 N di dicromato in assenza di sostanza organica, ci si rende conto però che l'effetto osservato in presenza di sostanza organica è troppo marcato per essere ricondotto ad un consumo di dicromato da parte delle componenti organiche. Nel caso di utilizzo della soluzione 0,25 N, infatti, un COD organico di 100 mg/L corrisponde teoricamente ad un consumo del 10% di dicromato disponibile, troppo modesto per produrre un effetto che è addirittura più grande di quello osservato passando, in assenza di sostanza organica, dalla soluzione di dicromato 0,25 a quella 0,15 N;

b) una diversa risposta della sostanza organica che potrebbe riflettere variazioni di efficienza nell'ossidazione. Burns e Marshall (1965) fanno notare a tale proposito che l'ossidazione della sostanza organica è effettivamente ridotta dalla presenza dei cloruri a circa l'83%. Un effetto del genere dovrebbe però essere più sensibile a variazioni significative delle concentrazioni dei cloruri di quanto non appaia dalle Figg. 3 e 5;

c) una partecipazione attiva del cloro sviluppato nell'ossidazione delle sostanza organica.

Le curve con cui si sono interpolati i dati riportati nelle Figg. 3, 4 e 5 indicano chiaramente che il peso percentuale dell'interferenza prodotta dai cloruri è una funzione decrescente della concentrazione della sostanza organica. Utilizzando le equazioni ricavate per interpolare i dati sperimentali è possibile calcolare per una data concentrazione di cloruri valori di COD sperimentali in corrispondenza di valori definiti di COD teorico. I risultati di tali calcoli sono riportati in Tab. 2 per due concentrazioni di cloruri (2000 e 4000 mg/L) e due valori di COD teorico (160 e 80 mg/L). Si può notare che la soluzione 0,25 N consigliata nella metodica ufficiale dà 35,7 unità di incremento quando si usa un rapporto in peso HgSO<sub>4</sub>/Cl<sup>-</sup> = 10:1 in presenza di 4000 mg/L di cloruri e di un COD organico di circa 160 mg/L (corrispondente al limite di legge per gli effluenti). Conservando lo stesso rapporto di 10:1 tra HgSO<sub>4</sub> e Cl<sup>-</sup>, il ricorso alla soluzione 0,15 N di dicromato consente di ridurre l'incremento di COD in queste condizioni

Tab. 2 - COD calcolati con le equazioni polinomiali utilizzate per interpolare i dati in diverse condizioni sperimentali

COD teorico	Cl <sup>-</sup> mg/L	HgSO <sub>4</sub> /Cl <sup>-</sup>	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 0,1 N	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 0,15 N	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 0,25 N
160	2000	10:1	165,3	164,4*	180,3
	2000	20:1	—	163,1	168,1
	4000	10:1	—	171,1**	195,7
	4400	20:1	—	172,9	166,8
80	2000	10:1	—	90,0*	114,6
	2000	20:1	—	85,2	94,9
	4000	10:1	—	97,3**	118,4
	4000	20:1	—	101,5	96,3

\* [Cl<sup>-</sup>] = 2300  
 \*\* [Cl<sup>-</sup>] = 4400

a 11 unità. L'aumento del rapporto HgSO<sub>4</sub>/Cl<sup>-</sup> da 10 a 20 migliora sensibilmente il problema dell'interferenza dei cloruri nel caso in cui si usi la soluzione di dicromato 0,25 N, per la quale si passa da 35,7 a 6,8 unità di incremento nella misura del COD, mentre non mostra alcun effetto nel caso si usi la soluzione 0,15 N, nonostante che in assenza di sostanza organica (Fig. 2) sia stato dimostrato un effetto positivo. Sulla base dei risultati della Tab. 2 si può osservare che se un campione con COD organico di 160 e 4000 mg/L di cloruri fosse diluito 1:2 l'incremento complessivo stimato diventerebbe di circa 70 e 20 unità a seconda che si usi la soluzione 0,25 o quella 0,15 N e un rapporto in peso HgSO<sub>4</sub>/Cl<sup>-</sup> = 10.

L'amplificazione dell'interferenza aumenterà in modo molto più significativo se ci si muove con la diluizione dal ramo livellato della curva del COD in funzione dei cloruri a quello lineare crescente (< 1500 mg/L) e da valori di COD organico di 100-200 a valori < 50-100 in corrispondenza dei quali le deviazioni prodotte dai cloruri sono più significative. In quest'ultimo caso quando si correggeranno per il fattore di diluizione i contributi dati al COD dalla sostanza organica e dai cloruri, quest'ultimo sarà proporzionalmente più alto e sarà anche affetto da una minore riproducibilità, poiché nel campo di valori di Cl<sup>-</sup> cui corrisponde il ramo crescente lineare della curva del COD dei cloruri si avrà necessariamente una maggiore variabilità della risposta.

I risultati ottenuti sottolineano un aspetto importante nella valutazione dell'interferenza dei cloruri nella misura del COD, aspetto che potrebbe risultare ovvio ma sul quale raramente si è posto l'accento. Il peso percentuale dell'interferenza esercitata dai cloruri è determinato, una volta definite le condizioni operative, dai valori relativi delle concentrazioni della sostanza organica e dei cloruri. La non attenta considerazione di questo aspetto ha prodotto contraddizioni tra le diverse informazioni disponibili in letteratura su tale problema. Baumann (1974) fa notare ad es. che i cloruri a concentrazione ≤ 5000 mg/L non producono alcuna significativa interferenza utilizzando un rapporto in peso HgSO<sub>4</sub>/Cl<sup>-</sup> = 10, ma le sue prove prendono in considerazione campioni con COD organico di 500 mg/L. L'EPA (1978), per citare un esempio decisamente lontano dal precedente, ritiene inaccettabile determinazioni di COD su campioni con contenuti di Cl<sup>-</sup> > 1000 mg/L aventi un COD organico < 250. Le precedenti valutazioni si riferiscono all'impiego di dicromato 0,25 N e ad un rapporto in peso HgSO<sub>4</sub>/Cl<sup>-</sup> = 10:1.

### 3. ANALISI DELLO SCARICO

Le diverse procedure sperimentate su soluzioni sintetiche sono poi state applicate alla determinazione del COD di campioni dello scarico di impianti di conceria. L'analisi è stata ripetuta tre volte su campioni forniti dalla USL n° 12 di Pisa e i risultati sono riportati in Tab. 3. Nel primo caso (gennaio '93) sono state utilizzate le tre diverse normalità di dicromato utilizzate e un rapporto  $\text{HgSO}_4/\text{Cl}^- = 10$ . I risultati hanno mostrato valori sensibilmente più bassi per la soluzione 0,1 N rispetto a quelli ottenuti con le soluzioni 0,15 e 0,25 N anche se sui campioni diluiti le deviazioni si sono mostrate attenuate. Nei casi successivi la soluzione 0,1 N è stata abbandonata poiché non ritenuta idonea per l'analisi di campioni tal quale. Il campione di febbraio è stato analizzato tal quale e dopo diluizione 1:2 con le soluzioni 0,15 e 0,25 N e un rapporto 10:1 tra  $\text{HgSO}_4$  e  $\text{Cl}^-$ . Si è trovata una sostanziale identità dei valori ottenuti sul campione tal quale analizzando il campione con dicromato 0,15 e 0,25 N: i valori medi di 6 repliche sono risultati rispettivamente  $155 \pm 6,6$  e  $161 \pm 3,2$  rispettivamente per le soluzioni di dicromato 0,15 e 0,25 N.

Tab. 3 - Determinazione di COD in campioni tal quale (T.Q.) e diluiti di effluenti degli impianti di depurazione dei consorzi che operano nel comprensorio del cuoio. Il rapporto in peso  $\text{HgSO}_4/\text{Cl}^-$  utilizzato è stato di 10:1 a meno che diversamente indicato

Data prelievo	Campione	0,1 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0,15 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0,25 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
Gennaio '93	T.Q.	115;117	128;164	133;143
	Dil. 1:2,5	139;140	162;168	168;176;190;216
Febbraio '93	T.Q.		146;152;152; 156;159;165	157;158;160; 163;163;165
	Dil. 1:2		191;193; 196;200	172;177 180;181
		T.Q.		156;155 (154;146) <sup>a</sup>
Marzo '93	Dil. 1:2		181;181 (169;161;159) <sup>a</sup>	235;235 (199; 199) <sup>a</sup> 199 <sup>a</sup>
		Dil. 1:10	(321;310) <sup>a</sup>	

a:  $\text{HgSO}_4/\text{Cl}^- = 20:1$

La quasi identità dei valori appare strana se confrontata con quanto riscontrato sulle soluzioni sintetiche. A seguito della diluizione si ha un incremento dei valori, sebbene stranamente più accentuato in questo caso per la soluzione di dicromato 0,15 N. Il terzo campione, quello di marzo, è stato analizzato anch'esso tal quale e dopo diluizione 1:2 con le soluzioni di dicromato 0,15 e 0,25 N. In questo caso per ciascuna delle normalità si sono impiegati i rapporti 10:1 e 20:1 per le concentrazioni di  $\text{HgSO}_4$  e  $\text{Cl}^-$ . I risultati ottenuti sul campione tal quale mostrano una sostanziale identità dei valori quando si usa la soluzione 0,15 N e i rapporti 10:1 e 20:1 oppure la soluzione 0,25 N e il rapporto 20:1. In questo caso, a differenza di quanto osservato a febbraio, il campione analizzato con dicromato 0,25 N e il rapporto 10:1 ha dato un valore più alto che è coerente con la maggiore interferenza prodotta dai cloruri in queste condizioni

e il comportamento osservato nelle soluzioni sintetiche. L'aumento del rapporto  $\text{HgSO}_4/\text{Cl}^-$  a 20:1 porta a COD simili a quelli ottenuti con dicromato 0,15 N. Questi risultati sono coerenti con il diverso effetto riscontrato a seguito dell'aumento del rapporto  $\text{HgSO}_4/\text{Cl}^-$  da 10 a 20 a seconda che si operi con dicromato 0,15 o 0,25 N su campioni con COD organico intorno a 160. Anche in questo caso la determinazione effettuata sul campione diluito ha portato ad un aumento del valore di COD calcolato, aumento che ha prodotto addirittura valori superiori a 300 mg/L di COD nel caso di una diluizione spinta di 1:10.

#### 4. CONCLUSIONI

I risultati ottenuti hanno mostrato che l'interferenza dei cloruri, presenti a livelli di concentrazione di 1000-6000 mg/L può essere drasticamente ridotta ricorrendo a due semplici modifiche della metodica ufficiale (Istituto di Ricerca sulle Acque, 1981):

- aumento del rapporto  $\text{HgSO}_4/\text{Cl}^-$  da 10 a 20 in peso;
- diminuzione della normalità del dicromato da 0,25, valore attualmente consigliato, a 0,15 N.

La combinazione delle due variazioni sopra proposte non produce ulteriori apprezzabili miglioramenti, se non limitatamente a valori di COD organico < 50 mg/L.

La diluizione del campione intesa come operazione tesa a ridurre la concentrazione dei cloruri è da sconsigliare in quanto comporta, per quanto visto in precedenza, un aumento dell'interferenza, tanto più marcato quanto maggiore è il rapporto di diluizione e quanto più ci si sposta dalla zona livellata della curva del COD dei cloruri al ramo lineare crescente. Sulla base dei dati sperimentali è stato possibile ricavare equazioni che consentono di valutare l'interferenza per diverse combinazioni possibili di sostanza organica (nel campo di COD 0-200 mg/L) e di cloruri (nel campo 500-6000 mg/L) e diverse modalità sperimentali. Utilizzando queste equazioni si potrà notare, in particolare, che il valore dell'incremento di COD attribuibile ai cloruri è funzione, una volta definite le modalità operative, del campo di COD organico in cui ci si trova.

Qualora l'incremento costituisca un contributo percentualmente basso rispetto al valore sperimentale del COD si può pensare di utilizzare termini correttivi da sottrarre alla determinazione sperimentale. È questo il caso che si verifica ad esempio nel campo di COD compreso tra 160 e 180 mg/L, che è quello più critico per definire se l'effluente rispetti o meno il limite di legge di 160 mg/L. Coerentemente con le equazioni proposte, in presenza di 4000-5000 mg/L, la sovrastima che si ha nella misura del COD è di  $12 \pm 5$  unità quando si usa la soluzione 0,15 N e il rapporto in peso  $\text{HgSO}_4/\text{Cl}^- = 10$  e di  $6 \pm 7$  unità quando si usa la soluzione 0,25 N e il rapporto in peso  $\text{HgSO}_4/\text{Cl}^- = 20$ . Analogamente nel caso di una concentrazione di cloruri di 2000-3000 mg/L si avranno nei due casi sovrastime rispettivamente di  $5 \pm 7$  e  $7 \pm 5$  unità. I valori di sovrastima calcolati sono tutti inferiori al 10% del valore di COD, per cui riteniamo ragionevole sottrarli alla determinazione sperimentale garantendo una discreta affidabilità della determinazione. Per altre condizioni sperimentali è possibile, facendo ricorso alle equazioni riportate riferendosi a situazioni simili, calcolare termini correttivi da sottrarre alla determinazione del COD. Ma deve essere ben chiaro che all'aumentare del contributo percentuale del termine di sovrastima rispetto al valore del COD corrisponderà una diminuzione sempre più marcata del grado di affidabilità della misura.

Poiché le differenze calcolate per le due procedure sono molto piccole si ritiene opportuno disporre di una base dati più ampia su matrici reali relativamente a ciascuna delle metodologie qui discusse per verificare eventuali differenze di risposta nei due casi.

Supponendo che le sostanze organiche presenti nella matrice reale si comportino come lo ftalato qui discusso, si può ritenere, sulla base dei dati finora acquisiti, che entrambe le modifiche proposte consentano di affrontare il problema della determinazione del COD in presenza di elevati tenori in cloruri (2000-6000 mg/L), operando sul campione tal quale ed apportando le correzioni indicate.

**Ringraziamenti**

Si desidera ringraziare la collaborazione prestata dai Dott.ri L. Agati e S. Tozzetti della USL 10/A di Firenze nella effettuazione di prove di intercalibrazione.

**BIBLIOGRAFIA**

BAUMANN F.J. (1974): "Dichromate reflux chemical oxygen demand. A proposed method for chloride correction in highly saline wastes", *Anal. Chem.*, **46**, 9, 1336-1338.

BURNS E.R. & MARSHALL C. (1965): "Correction for chloride interference in the chemical oxygen demand test", *J. Water Pollut. Control Fed.*, **37**, 1716-1721.

CRIPPS J.M. & JENKINS D. (1964): "A COD method suitable for the analysis of highly saline waters", *J. Water Pollut. Control Fed.* **36**, 10, 1240-1246.

ISTITUTO DI RICERCA SULLE ACQUE (1981): "Richiesta chimica di ossigeno", *Quad. Ist. Ric. Acque*, **11**, E-007, 1-5.

Autore	Anno	Titolo	Periodico
Alvarado	1973		C-02
Angelo	1973		C-03
Armano	1973		C-04
Baldi	1973		C-05
Bertini	1973		C-06
Bianchi	1973		C-07
Cataldi	1973		C-08
Ciani	1973		C-09
Comari (VI)	1973		C-10
Comari (VII)	1973		C-11
Costa	1973		C-12
Fazio	1973		C-13
Gianni	1973		C-14
Giannini	1973		C-15
Giuliani	1973		C-16
Grassi	1973		C-17
Grassi	1973		C-18
Grassi	1973		C-19
Grassi	1973		C-20
Grassi	1973		C-21
Grassi	1973		C-22
Grassi	1973		C-23
Grassi	1973		C-24
Grassi	1973		C-25
Grassi	1973		C-26
Grassi	1973		C-27
Grassi	1973		C-28
Grassi	1973		C-29
Grassi	1973		C-30
Grassi	1973		C-31
Grassi	1973		C-32
Grassi	1973		C-33
Grassi	1973		C-34
Grassi	1973		C-35
Grassi	1973		C-36
Grassi	1973		C-37
Grassi	1973		C-38
Grassi	1973		C-39
Grassi	1973		C-40
Grassi	1973		C-41
Grassi	1973		C-42
Grassi	1973		C-43
Grassi	1973		C-44
Grassi	1973		C-45
Grassi	1973		C-46
Grassi	1973		C-47
Grassi	1973		C-48
Grassi	1973		C-49
Grassi	1973		C-50
Grassi	1973		C-51
Grassi	1973		C-52
Grassi	1973		C-53
Grassi	1973		C-54
Grassi	1973		C-55
Grassi	1973		C-56
Grassi	1973		C-57
Grassi	1973		C-58
Grassi	1973		C-59
Grassi	1973		C-60
Grassi	1973		C-61
Grassi	1973		C-62
Grassi	1973		C-63
Grassi	1973		C-64
Grassi	1973		C-65
Grassi	1973		C-66
Grassi	1973		C-67
Grassi	1973		C-68
Grassi	1973		C-69
Grassi	1973		C-70
Grassi	1973		C-71
Grassi	1973		C-72
Grassi	1973		C-73
Grassi	1973		C-74
Grassi	1973		C-75
Grassi	1973		C-76
Grassi	1973		C-77
Grassi	1973		C-78
Grassi	1973		C-79
Grassi	1973		C-80
Grassi	1973		C-81
Grassi	1973		C-82
Grassi	1973		C-83
Grassi	1973		C-84
Grassi	1973		C-85
Grassi	1973		C-86
Grassi	1973		C-87
Grassi	1973		C-88
Grassi	1973		C-89
Grassi	1973		C-90
Grassi	1973		C-91
Grassi	1973		C-92
Grassi	1973		C-93
Grassi	1973		C-94
Grassi	1973		C-95
Grassi	1973		C-96
Grassi	1973		C-97
Grassi	1973		C-98
Grassi	1973		C-99
Grassi	1973		C-100

(\*) I metodi analitici sono in vendita presso il Consiglio Nazionale delle Ricerche - Ufficio Pubblicazioni - Servizio Vendita. Per il prezzo, il numero di copie e le condizioni di acquisto, rivolgersi al servizio clienti.

(\*) I metodi analitici sono pubblicati in volume.

## INDICE GENERALE DEL MANUALE SUI "METODI ANALITICI PER LE ACQUE" (\*)

Codice	Metodo	Anno di pubbl. su volume	Anno di pubbl. su scheda
<b>Sezione A - (Parte generale)</b>			
• A-001	Strutture, attrezzature e reattivi di laboratorio	1984	—
• A-002	Lineamenti di tecniche analitiche	1991	—
• A-003	Metodi di campionamento	1977	—
• A-004	Elaborazione dei risultati	1983	—
<b>Sezione B - (Determinazione di parametri fisici e chimico fisici)</b>			
B-001	pH	1972	1981
B-002	Temperatura	1972	1979
B-003	Colore	1972	1980
B-004	Materiali sedimentabili	—	1979
B-005	Materiali in sospensione	—	1979
B-006	Conducibilità	1972	—
B-007	Salinità	—	—
B-008	Odore	1972	—
B-009	Torbidità	1972	—
<b>Sezione C - (Determinazione di metalli e di specie metalliche)</b>			
C-001	Alluminio	1972	1988
C-002	Argento	1972	—
C-003	Arsenico	1972	1983
C-004	Bario	1972	1980
C-005	Berillio	1972	1990
C-006	Boro	1972	1982
C-007	Cadmio	1972	1986
C-008	Calcio	1972	1986
C-009	Cromo (VI)	1972	1982
C-010	Cromo (III)	1972	1982
C-011	Ferro	1972	1980
C-012	Litio	1972	1986
C-013	Magnesio	1972	1986
C-014	Manganese	1972	1980
C-015	Mercurio	1972	1986
C-016	Molibdeno	—	—
C-017	Nichel	1972	1980
C-018	Piombo	1972	1979-1984
C-019	Potassio	1972	1986
C-020	Rame	1972	1987
C-021	Selenio	1972	1986
C-022	Sodio	1972	1986
C-023	Stagno	1972	1987
C-024	Zinco	1972	1980
C-025	Cromo totale	1972	1982
C-026	Tellurio	—	1991

(segue)

(\*) I metodi analitici sono in vendita presso il Consiglio Nazionale delle Ricerche - Ufficio Pubblicazioni - Servizio Vendite, Via Nizza, 128 - 00198 Roma (Tel. 8413419). La spedizione viene effettuata con pagamento contro assegno.

(\*) I metodi indicati sono pubblicati in volume.

## Segue: Indice generale sui «Metodi Analitici per le Acque»

Codice	Metodo	Anno di pubbl. su volume	Anno di pubbl. su scheda
<b>Sezione D - (Determinazione di sostanze e parametri inorganici non metallici)</b>			
D-001	Acidità e basicità	1972	
D-002	Azoto ammoniacale	1972	1981-1983
D-003	Azoto nitroso	1972	1981
D-004	Azoto nitrico	1972	1986
D-005	Biossido di carbonio	1972	
D-006	Solfuri	1972	1984
D-007	Cianuri	1972	1980
D-008	Cloro	1972	
D-009	Cloruri	1972	1979
D-010	Fluoruri	1972	1983
D-011	Fosforo	1972	1981
D-012	Ossigeno disciolto	1972	
D-013	Silice	1972	
D-014	Solfati	1972	1979
D-015	Solfiti	1972	1983
<b>Sezione E - (Determinazione di sostanze e parametri organici)</b>			
E-001	Azoto albuminoide	1972	
E-002	Azoto organico	1972	
E-003	Sostanze oleose totali	1972	1984
E-004	Oli minerali	—	1984
E-005	Grassi e oli animali e vegetali	—	1984
E-006	Carbonio organico	1972	
E-007	Richiesta chimica di ossigeno (COD)	1972	1981
E-008	Richiesta biochimica di ossigeno (BOD)	1972	1982
• E-009	Pesticidi clorurati	1978	—
• E-010	Pesticidi fosforati	1982	—
• E-011	Policlorodifenili	1981	—
• E-012	Policloroterfenili	1981	—
E-013	Tensioattivi non ionici	1972	1979
E-014	Fenoli	1972	1979
E-015	Aldeidi	—	1978
E-016	Solventi aromatici	—	1984
E-017	Tensioattivi anionici	1972	1983
E-018	Solventi organici clorurati	—	1978
E-019	Erbicidi triazinici ed altri azotati	1992	—
<b>Sezione F - (Determinazione di parametri biologici e microbiologici)</b>			
F-001	Saggio di tossicità	1972	
F-002	Coliformi totali	1972	
F-003	Coliformi fecali	1972	
F-004	Streptococchi fecali	1972	

(\*) I metodi indicati sono pubblicati in volume.

## INDICE GENERALE DEL MANUALE SUI «METODI DI ANALISI PER ACQUE DI MARE» (\*)

Codice	Metodo	Anno di pubblicazione
—	<b>Indicazioni generali</b>	
—	Fattori di conversione e di calcolo	
—	Campionamento	
<b>100</b>	<b>Caratteristiche chimico- fisiche</b>	
110	Trasparenza	1984
120	Temperatura	
130	Colore	
140	Salinità	1983
150	Materiale in sospensione	1984
160	pH	
170	Ossigeno disciolto	
<b>200</b>	<b>Specie metalliche</b>	
210	Alluminio	
215	Argento	
220	Arsenico	
225	Cadmio	1983
230.3	Cromo	1984
235	Ferro	1983
240	Manganese	
245	Mercurio	
250	Nichel	1983
255	Piombo	1983
260	Rame	1983
265	Selenio	1983
270	Zinco	
<b>300</b>	<b>Specie inorganiche non metalliche</b>	
310	Azoto ammoniacale	1984
315	Azoto nitroso	
320	Azoto nitrico	
325	Azoto totale	
330	Fosforo ortofosfato solubile	1982
340	Fosforo totale	1982
350	Silice	1983
<b>400</b>	<b>Composti organici</b>	
410	Fenoli	
420	Oli minerali	1984
430	Tensioattivi anionici	
440	Composti organo-alogenati	
440.1	Pesticidi clorurati	1986
<b>500</b>	<b>Saggi biologici e microbiologici</b>	
510	Coliformi totali	1983
520	Coliformi fecali	1983
530	Streptococchi fecali	1983
540	Salmonelle	1984
550	Enterovirus	
560	Adenosintrifosfato (ATP)	1988
570.1	Clorofilla	1990
<b>600</b>	<b>Prove di tossicità</b>	
610	Saggio di ittiotossicità	

(\*) I metodi sono pubblicati a scheda e sono in vendita, con il relativo raccoglitore, presso il Consiglio Nazionale delle Ricerche - Ufficio Pubblicazioni - Servizio Vendite, Via Nizza, 128 - 00198 Roma (Tel. 8413419). La spedizione viene effettuata con pagamento contro assegno.