



کنگره علوم و مهندسی آب و فاضلاب ایران
دانشگاه تهران، تهران
۲۶ و ۲۷ بهمن ماه ۱۳۹۵



1281P-NWWCE

مروری بر روش‌های اندازه‌گیری اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) با استفاده از سنسورهای الکتروشیمیایی

سهیلا محمدیاری

کارشناس ناظر تصفیه‌خانه فاضلاب، آب و فاضلاب استان آذربایجان شرقی

soheila.mohamadyari@gmail.com

خلاصه

با توجه به وجود برخی معایب در روش معمول دی کرومات برای اندازه‌گیری COD، تلاش‌های بسیاری برای توسعه روش‌های سریع و سازگار با محیط‌زیست انجام شده است. از میان تمام روش‌های جایگزین، تکنیک‌های الکتروشیمیایی به دلیل داشتن دستگاه‌های ساده و سریع بودن زمان آنالیز جزو بهترین روش‌ها می‌باشد. در روش‌های الکتروشیمیایی با اعمال پتانسیل بر روی الکترود مناسب، ترکیبات آلی به طریق الکتروشیمیایی اکسید می‌شود. معمولاً از تکنیک‌های کولومتری یا آمپرومتری برای اندازه‌گیری COD در سنسورهای الکتروشیمیایی استفاده می‌گردد. در روش کولومتری با اندازه‌گیری بار فارادایی مربوط به تعداد الکترون‌های مصرف‌شده در الکترولیز گونه آلی میزان COD ترکیبات آلی محاسبه می‌شود. روش آمپرومتری شامل اندازه‌گیری جریان در طی فرایند اکسیداسیون گونه‌های آلی می‌باشد. با توجه به زمان بسیار کوتاه آنالیز، سادگی و مقرون به صرفه بودن روش آمپرومتری، این روش پرکاربردتر می‌باشد. در کار حاضر اساس اندازه‌گیری COD توسط روش‌های کولومتری و آمپرومتری و برخی از الکترودهای مورد استفاده در این روش‌ها توضیح داده می‌شود.

کلمات کلیدی: اکسیژن مورد نیاز شیمیایی، سنسور الکتروشیمیایی، کولومتری، آمپرومتری، الکتروود BDD

۱. مقدمه

اندازه‌گیری اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) پارامتری مهم در آنالیزهای آب و فاضلاب بشمار می‌آید زیرا این پارامتر میزان آلودگی مواد آلی در آب را نشان می‌دهد. COD به عنوان تعداد اکیوالانهای اکسیژن مصرفی در اکسیداسیون مواد آلی با استفاده از عوامل اکسیدکننده قوی نظیر دی کرومات یا پرمنگنات تعریف می‌شود. روش معمول برای اندازه‌گیری COD روش تیتراسیون با سولفات آهن به عنوان تیرانت می‌باشد [۱]. با این حال روش رایج تیتراسیون دارای برخی معایب است. از آن جمله می‌توان به زمان طولانی اندازه‌گیری (حدود دو ساعت) در شرایط رفلاکس با اسید برای اکسیداسیون کامل اشاره کرد. از دیگر معایب این روش گران بودن و سمی بودن مواد شیمیایی مورد استفاده در این روش مانند سولفات نقره و سولفات جیوه می‌باشد که علاوه بر تحمیل هزینه‌های بالا جهت آنالیز تهدیدی جدی برای سلامتی و محیط‌زیست می‌باشد. همچنین تکرارپذیری این روش پایین بوده و به شدت به مهارت آزمایشگر وابسته است.

برای جبران این معایب روش‌هایی پیشنهاد گردیده است که از آن جمله می‌توان به استفاده از روش‌های تابشی برای هضم [۲]، استفاده از سریم (IV) به جای کروم (VI) سمی به عنوان عامل اکسند [۳]، یا استفاده از جاذب بر پایه بیسموت بجای جیوه به عنوان عامل استتار کننده برای مزاحمت‌های کلریدی [۴] اشاره کرد که در تمامی این روش‌ها نیاز به تیتراسیون وجود دارد؛ بنابراین سایر روش‌های جایگزین برای اندازه‌گیری COD گزارش شده است. این روش‌ها شامل روش‌های اسپکتروسکوپی FT-IR [۵]، روش جذب در ناحیه UV به همراه NIR [۶]، اسپکتروسکوپی جذب اتمی [۷]، اسپکتروسکوپی نشر اتمی با پلاسما جفت شده القایی [۸]، پلاروگرافی روبش خطی [۹] و سیستم‌های تشخیصی کمی لومینسانس [۱۰] می‌باشد.

روش‌های اشاره شده برای آنالیز در جریان نمونه‌ها بکار می‌رود که دستگاه‌وری آزمایشگاهی این روش‌ها در محل مشکل می‌باشد. یک سیستم آنلاین مناسب برای اندازه‌گیری COD که بتواند اطلاعات صحیح را در کوتاه‌ترین زمان ارائه دهد برای نمایش آلودگی آب بسیار مهم است. چنین سیستمی باید ارزان، قابل اتوماسیون، حساس، دقیق و قدرتمند باشد. یکی از مهمترین سیستم‌هایی که می‌تواند تمامی خصوصیات یاد شده را داشته باشد سیستم‌های الکتروشیمیایی می‌باشد. در مقاله حاضر روش‌های تجزیه‌ای اندازه‌گیری COD با تکیه بر سنسورهای الکتروشیمیایی معرفی خواهد گردید.

۲. روش‌های الکتروشیمیایی برای اندازه‌گیری COD

روش‌های الکتروشیمیایی می‌توانند به راحتی برای حل بسیاری از مسائل با دقت، صحت، حساسیت و انتخابگری بالا بکار روند. در این روش‌ها سطح الکترود ابزار قدرتمندی برای کمی سازی یک آنالیت می‌باشد. در سالهای اخیر مطالعات زیادی برای توسعه سنسورهای فوتوالکتروشیمیایی بر پایه فعالیت کاتالیتیکی دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) صورت گرفته است [۱۱] ولی در اینگونه سنسورها نیاز به یک منبع نوری UV برای فعال سازی مواد کاتالیتیکی لازم می‌باشد. برخلاف سنسورهای فوتوالکتروشیمیایی، در سنسورهای الکتروشیمیایی هیچ منبع نوری جهت فعال سازی مواد الکترولیت کاتالیتیکی لازم نمی‌باشد. در این سنسورها عمدتاً از روش‌های کولومتری و آمپرومتری برای تشخیص آنالیت استفاده می‌گردد.

۱.۲. اندازه‌گیری COD با استفاده از روش کولومتری

یکی از روش‌های اولیه برای اندازه‌گیری COD استفاده از تکنیک کولومتری می‌باشد. در سالهای اخیر تصفیه الکتروشیمیایی فاضلاب‌های حاوی آلوده کننده‌های آلی مورد توجه بوده است. اساس این نوع تصفیه تبدیل مواد آلی به آب و دی اکسید کربن از طریق انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی در پتانسیل‌های بالا می‌باشد. از اینرو یک سل الکتروشیمیایی می‌تواند یک روش ساده و سریع برای اندازه‌گیری COD بر پایه کولومتری باشد. به عبارت دیگر مقدار COD می‌تواند از میزان بار مصرفی در فرایند تجزیه الکتروشیمیایی مواد آلی اندازه‌گیری شود. اکسیداسیون مستقیم گونه‌های آلی با استفاده از الکترودهای معمول نظیر الکترودهای فلزی ساده و الکترودهای کربنی در محیط آبی تقریباً غیر ممکن می‌باشد. زیرا پتانسیل‌های بالای مورد نیاز برای اکسیداسیون ترکیبات آلی بر روی این الکترودها منجر به اکسیداسیون آب در محیط می‌گردد. بنابراین برای کاهش اورپتانسیل اکسیداسیون و اندازه‌گیری مستقیم COD انتخاب صحیح الکترود بسیار با اهمیت می‌باشد.

یکی از الکترودهای پرکاربرد برای این منظور الکترودهای پایه مس می‌باشد. الکترود مس در محیط قلیایی می‌تواند به عنوان یک الکترولیت برای اکسیداسیون گونه‌های آلی نظیر کربوهیدرات‌ها و آمینو اسیدها که عمدتاً بخش عمده‌ای از COD ناشی از این ترکیبات می‌باشد، بکار رود. در ادامه روش اندازه‌گیری COD به کمک الکترود مس توضیح داده می‌شود.

۱.۱.۲. استفاده از الکترود مس برای اندازه‌گیری COD به روش کولومتری

از اولین سیستم‌های اندازه‌گیری COD به روش کولومتری می‌توان به سیستم راه اندازی شده توسط کاروب^۱ و گروهش توسط الکترود مس با خلوص ۹۹/۹٪ و با قطر ۲ میلی متر به عنوان الکترود کار اشاره کرد [۱۲]. در این سیستم الکترولیز کامل مواد آلی با اعمال پتانسیل ثابت در ۶۵۰ میلی

ولت نسبت به الکترود مرجع Ag/AgCl و در محیط قلیایی انجام شده است. در طی یک فرایند الکترولیز کامل در پتانسیل کنترل شده برای واکنش مرتبه اول غلظت آنالیت و جریان الکتریکی مطابق با روابط زیر بطور نمایی با زمان کاهش می یابد [۱۳].

$$C(t) = C(0) \exp(-qt) \quad (1)$$

$$i(t) = i(0) \exp(-qt) \quad (2)$$

در این روابط $C(t)$ و $C(0)$ بترتیب غلظت آنالیت در زمان شروع واکنش (زمان صفر) و زمان t می باشد. $i(0)$ و $i(t)$ نیز مربوط به جریان الکتریکی مربوطه می باشد. متغیر q ثابت سل می باشد که از رابطه m_0AV^{-1} بدست می آید که در این رابطه نیز m_0 ضریب انتقال جرم بر حسب سانتیمتر بر ثانیه می باشد که با همزدن محلول واکنش ثابت نگه داشته می شود. A مساحت سطح الکترود بر حسب سانتی متر مربع و V حجم نمونه بر حسب سانتیمتر مکعب می باشد.

با توجه به روابط ارائه شده مشاهده می گردد که بالا بودن مساحت سطح الکترود و کم بودن حجم نمونه نرخ مصرف سوپسترا را افزایش داده و سرعت کاهش جریان الکتریکی افزایش می یابد. کاهش جریان تا کمترین حد ممکن صورت می گیرد بنحوی که دیگر قابل تمایز با جریان باقیمانده نخواهد بود. عبارت دیگر هر چه نسبت مساحت سطح الکترود به حجم نمونه بزرگتر شود الکترولیز تسریع می گردد. در این حالت میزان الکتریسته کل $Q(t)$ (برحسب کولن) که در طی الکترولیز مصرف می شود با استفاده از رابطه زیر بدست می آید.

$$Q(t) = \int_0^{\infty} i(t) dt \quad (3)$$

در مقایسه با روش رایج اندازه گیری COD، روش کولومتري COD بر پایه اکسیداسیون کامل از لحاظ زمان آنالیز بسیار کمتر می باشد. هرچند اکسیداسیون کامل آلوده کننده های آلی به آب و دی اکسید کربن همچنان مشکل بوده و نیاز به صرف زمان بالا (در حدود ۲۰-۳۰ دقیقه) دارد. با توجه به محدودیتهای این روش شامل زمان نسبتاً بالای آنالیز و پیچیده بودن نسبی سیستم دستگاهی این روش چندان توسعه نیافته است. برای کوتاه تر کردن زمان آنالیز و برای اجرای راحت تر اندازه گیری COD روش آمپرومتری توسعه یافته است. در حال حاضر بیشتر روش های ارائه شده جهت اندازه گیری الکتروشیمیایی COD بر پایه روش آمپرومتری می باشد.

۲.۲. اندازه گیری COD با استفاده از روش آمپرومتری

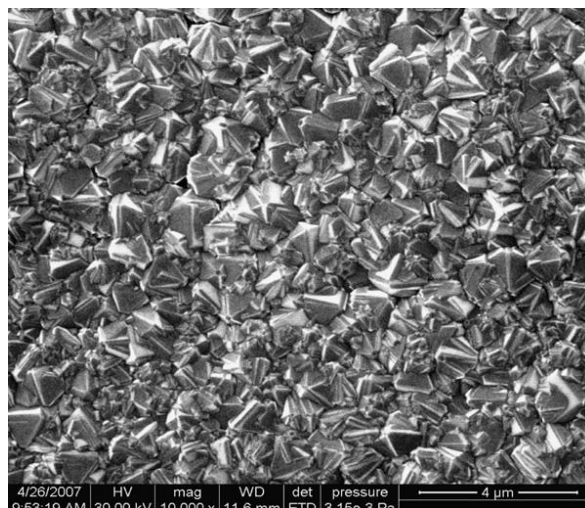
اندازه گیری به روش آمپرومتری یک روش آنالیز ساده و توانمند می باشد. روش اندازه گیری COD بر پایه آمپرومتری شامل اندازه گیری جریان در طی فرایند اکسیداسیون گونه های آلی می باشد. با توجه به زمان کوتاه آنالیز، سادگی و مقرون به صرفه بودن این روش، تحقیقات انجام یافته بر روی سنسورهای الکتروشیمیایی COD در سالهای اخیر بر پایه این روش بوده است [۱۴]. محققان بدنبال توسعه الکترودهای جدید برای اندازه گیری های حساس تر و دقیق تر با استفاده از دتکتورهای آمپرومتری می باشند. همانگونه که اشاره گردید به دلیل بالا بودن اورپتانسیل اکسیداسیون گونه های آلی بر روی الکترودهای معمول، استفاده از مواد کاتالستی جدید برای توسعه روش اندازه گیری COD مورد توجه محققان قرار گرفته است و در این خصوص الکترودهای جدیدی برای اندازه گیری COD گزارش شده است. از این الکترودها می توان به الکترود الماس دوپه شده با بور (BDD) [۱۵]، الکترود نانو ذرات مس [۱۶]، الکترودهای اکسیدی شامل الکترودهای اکسید سرب [۱۷]، اکسید روتنیم [۱۸]، اکسید کبالت [۱۹]، اکسید مس همراه با اکسید نقره [۲۰] و الکترودهای آلایژی نظیر آلایژ نیکل-مس [۲۱] اشاره کرد. در ادامه به معرفی دو نمونه از این الکترودها و نحوه عملکرد آنها اشاره می گردد.

۲.۲.۱. اندازه گیری آمپرومتری COD به کمک سنسور الماس دوپه شده با بور

اخیراً الکترود فیلم نازک الماس دوپه شده با بور (BDD) مورد توجه محققان قرار گرفته است. این الکترود در مقایسه با سایر الکترودها دارای ۴ مزیت عمده می باشد. این مزایا عبارتند از ۱) وسیع بودن پنجره پتانسیل الکترود در محیط آبی ۲) بالا بودن استحکام مکانیکی و مقاومت در برابر خوردگی ۳)

مقاومت بالا در برابر غیر فعال شدن در اثر ناخالصی ها و پایداری طولانی مدت (طول عمر بالا) ۴) دارا بودن جریان زمینه پایین و پایداری. علاوه بر این BDD از نقطه نظر حفظ محیط زیست جزو الکترودهای سازگار با محیط زیست می باشد [۲۲].

شکل ۱ تصویر SEM^۲ مربوط به فیلم BDD را نشان می دهد. الکتروود BDD توسط تکنیک ترسیب بخار شیمیایی قیلان داغ بر روی سوبسترای تیانیم سنتز می گردد. از مخلوط گازهای بسیار خالص متان و هیدروژن به عنوان محیط واکنش استفاده می شود. از ترکیب B_2H_6 به عنوان عامل دوپه کننده بور استفاده می گردد. این الکتروود بصورت تجاری در بازار موجود می باشد.

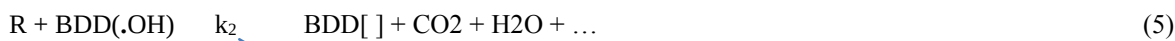


شکل ۱- تصویر SEM فیلم BDD

مکانیسم واکنش و اساس تشخیص COD برپایه این الکتروود را می توان بدین گونه توصیف کرد که در مرحله اول آب طی واکنش تخلیه در آند به شکل رادیکال هیدروکسیل بر روی الکتروود BDD جذب فیزیکی می گردد که توسط معادله زیر نمایش داده می شود.



در این معادله $BDD[]$ نشاندهنده محل های خالی سطح الکتروود، k_1 ثابت سرعت الکتروشیمیایی تخلیه آب و $BDD(.OH)$ نیز نشاندهنده رادیکال هیدروکسیل جذب سطحی شده می باشد. رادیکال هیدروکسیل غیر انتخابی بوده و یک عامل اکسیدکننده بسیار قوی می باشد که می تواند با تمامی آلوده کننده های آلی واکنش داده و مشتقات هیدروکسیل شده و در نهایت آب، CO_2 و یونهای معدنی ایجاد نماید که این واکنش تحت عنوان احتراق الکتروشیمیایی نام برده می شود (معادله (5)) [۲۳].



در معادله (5)، R واکنشگر آلی بوده و k_2 ثابت سرعت واکنش احتراق الکتروشیمیایی می باشد. اگر $k_1 >> k_2 C_R$ باشد در اینصورت رادیکالهای هیدروکسیل تشکیل شده برای اکسیداسیون کامل ترکیبات کافی بوده و جریان از طریق معادله (6) اندازه گیری می گردد.

$$I = nFAk_2Z_C C_R \quad (6)$$

که در این رابطه n تعداد الکترون‌های مبادله شده در واکنش، F ثابت فارادی، A مساحت سطح الکتروود BDD، Z_c فاکتور استوکیومتری برای احتراق کامل مواد آلی و C_R غلظت سطحی واکنشگرها می‌باشد. با جایگزینی COD/8000 به جای nC_R در معادله، معادله بصورت زیر نوشته می‌شود:

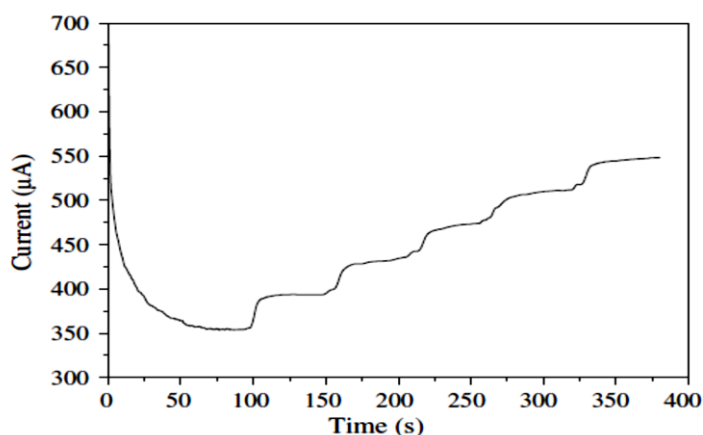
$$I = F A k_2 Z_c \text{COD}/8000 \quad (7)$$

در حالت دوم اگر $k_1 < k_2 C_R$ باشد جریان توسط معادله (8) بدست می‌آید [۲۳].

$$I_{\text{total}} = 2 F A k_1 \Gamma_0 \quad (8)$$

که در این رابطه Γ_0 دانسیته محل های در دسترس برای جذب رادیکالهای هیدروکسیل می‌باشد. با توجه با نتایج بالا مشاهده می‌گردد که جریان الکتروود کار با تغییر غلظت مواد آلی یا عبارتی دیگر تغییر COD تغییر می‌یابد. مطابق با تحقیقات انجام شده [۲۴] بهترین پتانسیل برای کار با این الکتروود پتانسیل ۲/۵ ولت نسبت به الکتروود کالومل اشباع می‌باشد. برای اجرای آزمایش یکسری ترکیبات آلی به‌عنوان استاندارد انتخاب می‌گردد. استانداردهای مورد استفاده در این روش را می‌توان به سه دسته کلی طبقه بندی کرد. دسته اول نمونه های استاندارد کالیبراسیون نظیر گلوکز، پتاسیم هیدروژن فتالات (KHP) و گلوتامیک اسید می‌باشد. دسته دوم ترکیبات آلی شاخص مواد آلوده کننده که معمولاً در فاضلابهای شیمیایی یا داروسازی یافت می‌شود می‌باشد از این دسته می‌توان به فنل، پارانیتروفنل، سالیسیک اسید و سیستامین اشاره کرد. دسته سوم از نمونه های استاندارد ترکیبات حد واسطی می‌باشند که در طی الکترولیز آلوده کننده های آلی ایجاد می‌شود از این دسته نیز می‌توان به اگزالیک اسید و استیک اسید اشاره کرد [۲۵].

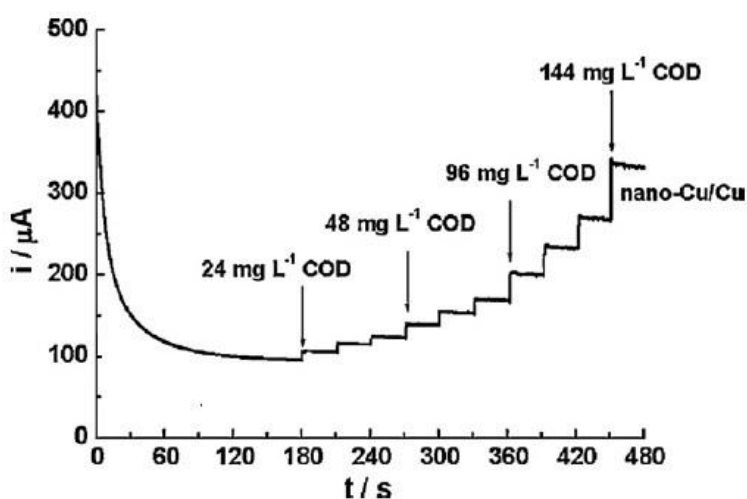
برای مطالعه الکتروود BDD می‌توان از استاندارد گلوکز استفاده کرد. یو^۳ و همکارانش توانستند پاسخهای آمپرومتریک سنسور BDD را در پتانسیل ۲/۵ ولت (نسبت به الکتروود کالومل اشباع) و الکتروود زمینه سولفات سدیم ۰/۱ مولار برای غلظتهای افزایشی از گلوکز (به‌عنوان استاندارد) را بدست آورند که نتایج بدست آمده در شکل ۲ نشان داده شده است. در ۱۰۰ ثانیه اول جریان زمینه پایا بدست آمده و سپس سیگنالهای جریان اکسیداسیون وابسته به مقدار COD دتکت می‌گردد [۲۲]. با توجه به تحقیقات انجام شده توسط این گروه الکتروود BDD پاسخهای سریعی به افزایش COD در نمونه های استاندارد و حقیقی نشان می‌دهد. زمان کل آنالیز یک نمونه در حدود ۲ تا ۳ دقیقه می‌باشد که در مقایسه با روش معمول تیتراسیون بسیار سریع می‌باشد. علاوه بر این، با توجه به عدم تشکیل مواد شیمیایی سمی در طی آنالیزهای آمپرومتری می‌توان این روش را یک روش دوستدار محیط زیست بشمار آورد.



شکل ۲- پاسخ آمپرومتریک سنسور BDD به افزایش پی در پی ۵۰ میکرو مولار گلوکز

۲.۲.۲. اندازه‌گیری آمپرومتریک COD به کمک الکترود مس

در طی سالهای اخیر تحقیقات گسترده ای برای اندازه‌گیری اکسیژن مورد نیاز شیمیایی با استفاده از الکترود مس انجام شده است. الکترود مس یک الکترود بسیار ساده و ارزان قیمت برای اندازه‌گیری آمپرومتریک COD می‌باشد. یانگ^۴ و همکارانش توانستند اکسیژن مورد نیاز شیمیایی را با استفاده از الکترود نانو مس اندازه‌گیری نمایند. شکل ۳ نتایج بدست آمده توسط این گروه تحقیقاتی برای نمونه های حقیقی در الکترولیت زمینه هیدروکسید سدیم ۰/۰۷۵ مولار را نشان می دهد [۱۶]. مقایسه عملکرد الکترود نانو مس تهیه شده توسط این گروه و روش دی کرومات رایج بر روی نمونه های فاضلاب حقیقی در جدول ۱ نشان داده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده مشاهده می گردد که تمام خطاهای نسبی محاسبه شده از مقادیر COD بدست آمده از الکترود نانو مس و روش دی کرومات در حدود ۶/۰± می‌باشد و نشان می دهد نتایج هر دو روش در توافق با یکدیگر می باشند.



شکل ۳- پاسخ آمپرومتریک الکترود نانو مس به غلظت های مختلفی از COD

جدول ۱- ارتباط بین COD های اندازه‌گیری شده توسط الکترود نانو مس و روش دی کرومات

نمونه ها	COD اندازه‌گیری شده با الکترود مس (mg/l)	RSD (%) (n=7)	COD اندازه‌گیری شده به روش دی کرومات (mg/l)	خطای نسبی (%)
نمونه فاضلاب شیمیایی				
نمونه ۱	3792.2	4.43	3948.8	-3.97
نمونه ۲	7218.7	5.09	7609.9	-5.14
نمونه ۳	4896.7	3.41	4811.6	1.77
نمونه فاضلاب داروسازی				
نمونه ۱	6043.4	7.04	5964.3	1.33
نمونه ۲	2772.1	6.49	2618.8	5.85



۳. نتیجه گیری

سنسورهای الکتروشیمیایی برای اندازه گیری COD علاوه بر دارا بودن حساسیت، صحت و دقت بالا در مقایسه با روش معمول تیتراسیون زمان آنالیز بسیار پایین دارند. سنسورهای آمپرومتری نسبت به سنسورهای کولومتری پاسخ بسیار سریعی داشته و کار با این سنسورها ساده تر می باشد. مقایسه نتایج حاصل از اندازه گیری COD با استفاده از سنسور الکتروشیمیایی و روش تیتراسیون معمول نشان می دهد نتایج هر دو روش بسیار بهم نزدیک بوده و از اینرو استفاده از سنسورهای الکتروشیمیایی می تواند جایگزین مناسبی برای روش تیتراسیون معمول باشد تا هم در صرف هزینه ها و وقت صرفه جویی شود و هم خطرات تولید مواد شیمیایی سمی در طی واکنش از بین رود.

۴. مراجع

1. Clesceri, L. S., Eaton, A. D., Greenberg, A. E., (1998), Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., American Public Health Association, Washington, DC, p 2320D.
2. Domini, C. E., Hidalgo, M., Marken, F., Canals, A., (2006). Comparison of three optimized digestion methods for rapid determination of chemical oxygen demand: Closed microwaves, open microwaves and ultrasound irradiation. *Analytica Chimica Acta*, 561(1-2), pp.210–217.
3. Korenaga, T., Zhou, X. J., Okada, K., Moriwake, T., Shinoda, S., 1993. Determination of chemical oxygen demand by a flow-injection method using cerium(IV) sulphate as oxidizing agent . *Analytica Chimica Acta*, 272(2), pp. 237–244.
4. Vaidya, B., Watson, S. W., Coldiron, S. J., Porter, M. D., 1997. Reduction of chloride ion interference in chemical oxygen demand (COD) determinations using bismuth-based adsorbents. *Analytica Chimica Acta* , 357(1-2), pp.167–175.
5. Pan, T., Ji, Q., Chen, J. M., Chen, H. Z., 2012. FTIR/ATR spectroscopy applied to the rapid determination of chemical oxygen demand of wastewater. In *Advanced Materials in Microwaves and Optics*, 500, pp. 820–825.
6. Wu, G. Q., Bi, W. H., Lu, J. M., Fu, G. W., 2011. Determination of Chemical Oxygen Demand in Water Using Near Infrared Transmission and UV Absorbance Method . *Spectroscopy and spectral analysis*, 31(6), pp.1486–1489.
7. Cuesta, A., Todoli, J. L., Mora, J., Canals, A., 1998. Rapid determination of chemical oxygen demand by a semi-automated method based on microwave sample digestion, chromium(VI) organic solvent extraction and flame atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 372(3), pp.399-409.
8. Almeida, C. A., Gonzalez, P., Mallea, M., Martinez, L. D., Gil, R. A., 2012. Determination of chemical oxygen demand by a flow injection method based on microwave digestion and chromium speciation coupled to inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Talanta*, 97, pp. 273–278.
9. Dan, D. Z., Dou, F. L., Xiu, D. J., Qin, Y. Q., 2000. Chemical oxygen demand determination in environmental waters by mixed-acid digestion and single sweep polarography. *Analytica Chimica Acta*, 420(1), pp. 39–44.
10. Li, B. X., Zhang, Z. J., Wang, J., Xu, C. L., 2003. Chemiluminescence system for automatic determination of chemical oxygen demand using flow injection analysis. *Talanta*, 61(5), pp.651–658.
11. Mu, Q. H., Li, Y. G., Zhang, Q. H., Wang, H. Z., 2011. TiO₂ nanofibers fixed in a microfluidic device for rapid determination of chemical oxygen demand via photoelectrocatalysis. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 155, pp.804–809.
12. Lee, K. H., Ishikawa, T., McNiven, S.J., Nomura, Y., Hiratsuka, A., Sasaki, S., Arikawa, Y., Karube, I., 1999. Evaluation of chemical oxygen demand (COD) based on coulometric determination of electrochemical oxygen demand (EOD) using a surface oxidized copper electrode. *Analytica Chimica Acta*, 398, pp. 161–171.
13. A.J. Bard, L.R. Faulkner, 1980. *Electrochemical Methods*, Wiley, New York.



14. Hassan, H. H., Badr, I. H.A., Abdel-Fatah, H. T.M., Elfeky, E. M.S., Abdel-Aziz, A. M., 2015. Low cost chemical oxygen demand sensor based on electrodeposited nano-copper film. *Arabian Journal of Chemistry*, 2015.
15. Bogdanowicz, R., Czupryniak, J., Gnyba, M., Ryl, J., Ossowski, T., Sobaszek, M., Darowicki, K., 2012. Determination of Chemical Oxygen Demand (COD) at Boron-doped Diamond (BDD) Sensor by Means of Amperometric Technique. *Procedia Engineering*, 47, pp. 1117–1120.
16. Yang, J., Chen, J., Zhou, Y., Wu, K., 2011. A nano-copper electrochemical sensor for sensitive detection of chemical oxygen demand. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 153, pp.78-82.
17. Ai, S. Y., Gao, M. N., Yang, Y., Li, J. Q., Jin, L. T., 2004. Electrocatalytic Sensor for the Determination of Chemical Oxygen Demand Using a Lead Dioxide Modified Electrode. *Electroanalysis*, 16(5), pp. 404–409.
18. Li, J. Q., Li, L. P., Zheng, L., Xian, Y. Z., Jin, L. T., 2006. Rh₂O₃/Ti electrode preparation using laser anneal and its application to the determination of chemical oxygen demand . *Measurement Science and Technology*, 17(7), pp.1995–2000.
19. Wang, J. Q., Wu, C., Wu, K. B., Cheng, Q., Zhou, Y. K., 2012. Electrochemical sensing chemical oxygen demand based on the catalytic activity of cobalt oxide film. *Analytica Chimica Acta*, 736(), pp.55–61.
20. Orozco, J., Fernández-Sánchez, C., Mendoza, E., Baeza, M., Cespedes, F., Jimenez-Jorquera, C., 2008. Composite planar electrode for sensing electrochemical oxygen demand. *Analytica Chimica Acta*, 607(2), pp.176–182.
21. Zhou, Y. S., Jing, T., Hao, Q. L., Zhou, Y. K., Mei, S. R., 2012. A sensitive and environmentally friendly method for determination of chemical oxygen demand using NiCu alloy electrode. *Electrochimica Acta* , 74, pp.165–170.
22. Yu, H., Wang, H., Quan, X., Chen, S., Zhang, Y.B., 2007. Amperometric determination of chemical oxygen demand using boron-doped diamond (BDD) sensor. *Electrochemistry Communications*. 9(9), pp.2280–2285.
23. Comninellis, C., 1994. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta* ,39 (11-12), pp.1857-1862.
24. Iniesta, J., Michaud, P.A., Panizza, M., Cerisola, G., Aldaz, A., Comninellis, C., 2001. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta*, 46 (23), pp. 3573-3578.
25. Tanaka, H., Nakamura, E., Minamiyama, Y., Toyoda, T., 1994. Dynamic Temperature Changes in Nutrient Removal Plants. *Water Science and Technology*, 30(2), pp. 205-208.