

DETERMINAZIONE DELL' OSSIDABILITÀ AL PERMANGANATO. METODO TITRIMETRICO

0. Generalità e definizioni

L'ossidabilità al permanganato è una misura convenzionale della contaminazione dovuta a materiale organico e a sostanze inorganiche ossidabili presenti nel campione di acqua. L'ossidabilità del permanganato non può pertanto essere utilizzata come una misura rigorosa del tenore in sostanze organiche presenti nell'acqua; molte sostanze organiche, infatti, non vengono ossidate completamente nelle condizioni della prova. Essa è solamente un indice convenzionale che misura le proprietà riducenti dell'acqua (sostanze organiche, solfuri, nitriti, sali ferrosi, ecc.).

Tale indice è comunque ben utilizzabile per valutare la qualità dell'acqua: nella generalità dei casi la qualità dell'acqua migliora all'abbassarsi di tale indice.

L'ossidabilità al permanganato è definita come la quantità di ossigeno, espressa in mg/L, equivalente alla quantità di permanganato consumato quando un campione di acqua è trattato con una soluzione di potassio permanganato in ambiente acido e in condizioni ben definite.

1. Campo di applicazione

La procedura analitica viene utilizzata per le acque destinate al consumo umano, sotterranee e superficiali.

Nel caso di acque mediamente e fortemente inquinate è preferibile valutare l'ossidabilità mediante l'uso di bicromato di potassio.

Il limite inferiore del campo ottimale di misura è di 0,5 mg/L di O₂.

2. Principio del metodo

Trattamento del campione per 10 minuti all'ebollizione con una quantità nota di potassio permanganato e di acido solforico.

Riduzione di una parte del potassio permanganato ad opera delle sostanze ossidabili presenti nel campione e successiva determinazione del potassio permanganato consumato mediante addizione di un eccesso di sodio ossalato in soluzione, equivalente alla quantità iniziale di potassio permanganato aggiunto, e da ultimo titolazione finale a circa 70° C con potassio permanganato.

3. Interferenze e cause di errore

Nelle condizioni operative del metodo i cloruri, se presenti in concentrazioni superiori a 300 mg/L, interferiscono significativamente sulla misura essendo ossidati a Cl₂.

4. Campionamento e conservazione dei campioni

Al ricevimento del campione in laboratorio acidificare il campione con 5 mL di acido solforico diluito (6.3.) per ogni litro di campione. Se si prevede di effettuare l'analisi dopo 6 ore dal prelievo è bene conservare il campione in bottiglia scura ad una temperatura inferiore a 5°C.

Versione on-line su sito www.iss.it

La conservazione del campione deve essere limitata il più possibile e non deve comunque superare i 2 giorni dal campionamento.

Il volume minimo consigliato di campione da prelevare per questa determinazione è di 250 mL.

5. Apparecchiatura

5.1 Vetreria

Tutta la vetreria graduata utilizzata per l'esecuzione di questa analisi deve avere una precisione certificata equivalente alla classe "A".

Tutta la vetreria da utilizzare per questa analisi deve essere preventivamente lavata con soluzione acida di permanganato caldo (90-95°C) e risciacquata con acqua.

5.1. Piastra riscaldante

Può essere alternativamente utilizzato un bagno d'acqua capace di garantire un raggiungimento rapido ed un mantenimento di una temperatura dei campioni prossima all'ebollizione.

6. Reagenti

Nel corso dell'analisi, se non è altrimenti indicato, utilizzare solo reagenti di riconosciuta qualità analitica e acqua purificata secondo quanto descritto in seguito. Non utilizzare assolutamente acqua deionizzata proveniente da trattamento con resine a scambio ionico.

6.1. Acqua ultrapura a basso consumo di permanganato

Per la preparazione dei reagenti e delle soluzioni di riferimento nonché per il risciacquo finale della vetreria dovrà essere usata acqua ultrapura a basso consumo di potassio permanganato che può derivare da osmosi inversa o di purezza equivalente.

Può essere anche preparata aggiungendo ad un litro di acqua 5 mL di acido solforico diluito (6.3.) e una quantità in leggero eccesso di potassio permanganato, soluzione madre (6.6.). Distillare quindi in un'apparecchiatura in vetro scartando i primi 100 mL. Conservare in bottiglia di vetro munita di tappo in vetro.

6.2. Acido solforico concentrato

Considerare il valore di $d = 1,84 \text{ g/mL}$.

6.3. Acido solforico diluito

In un beaker da 400 mL, contenente 150 mL di acqua, versare lentamente, sotto continua agitazione e raffreddando esternamente 50,0 mL di acido solforico concentrato (6.2) misurati con un cilindro. Aggiungere goccia a goccia la soluzione di potassio permanganato (6.6.) sino ad ottenere una colorazione rosa persistente. Raffreddare e conservare in bottiglia tappata.

Versione on-line su sito www.iss.it

6.4. Sodio ossalato (o Acido ossalico), soluzione madre 0,1 N (c = 50 mM)

Seccare in stufa a 120°C, per almeno 2 ore, il sodio ossalato (Na₂C₂O₄) e successivamente lasciare raffreddare in essiccatore.

Pesare 6,700 g di sodio ossalato essiccato e trasferirli in un matraccio tarato da 1000 mL; solubilizzare e diluire a volume con acqua. Omogeneizzare. Questa soluzione è stabile per circa 6 mesi se conservata in bottiglia scura ben tappata.

Al posto della soluzione proposta può essere utilizzato un prodotto reperibile in commercio tal quale o previa diluizione. È anche possibile utilizzare una soluzione di Acido ossalico 0,1 N (ovvero 50 mM)

6.5. Sodio ossalato (o Acido ossalico), soluzione titolante 0,01 N (c = 5 mM)

In un matraccio tarato da 500 mL introdurre, mediante pipetta tarata, 50,0 mL di soluzione madre di sodio ossalato, o acido ossalico, (6.4.). Diluire a volume con acqua ed omogeneizzare.

Al posto della soluzione proposta può essere utilizzato un prodotto reperibile in commercio tal quale o previa diluizione.

6.6. Potassio permanganato, soluzione madre 0,1 N (c = 20 mM)

Solubilizzare 3,20 g di potassio permanganato (KMnO₄) in 1000 mL di acqua, riscaldare a circa 90-95°C per 2 ore, indi lasciare raffreddare a temperatura ambiente e trasferire in una bottiglia scura. Lasciare a riposo questa soluzione per 2 giorni, filtrare su filtro in fibra di vetro e conservare in bottiglia scura.

Al posto della soluzione proposta può essere utilizzato un prodotto reperibile in commercio tal quale o previa diluizione, come ad esempio una soluzione di potassio permanganato 0,1N (ovvero 20 mM)

6.7. Potassio permanganato, soluzione titolante 0,01 N (c = 2 mM)

In un matraccio tarato da 500 mL introdurre, mediante pipetta tarata, 50,0 mL di soluzione madre di potassio permanganato (6.6.). Diluire a volume con acqua ed omogeneizzare. Il titolo esatto di questa soluzione deve essere determinato per confronto con la soluzione di sodio ossalato (6.5.) operando come riportato in 7.2.4. Questa soluzione è relativamente stabile per diversi mesi se conservata in bottiglia scura e al riparo dalla luce.

7. Procedura di misura

7.1. Prova in bianco

Eeguire una prova in bianco dei reagenti seguendo le stesse modalità riportate in 7.2., ma sostituendo il campione con un uguale volume di acqua.

Qualora il consumo di potassio permanganato superi i 0,2 mL accertarsi sulla procedura seguita e/o utilizzare acqua a più basso contenuto di sostanze riducenti.

7.2. Determinazione

7.2.1. Preparazione del campione

La preparazione si compone delle seguenti operazioni.

Versione on-line su sito www.iss.it

- Introdurre, in una beuta, un'aliquota di campione esattamente misurata mediante pipetta (V) ed eventualmente diluire con acqua sino ad un volume globale di 100 mL. Aggiungere mediante pipetta 5 mL di acido solforico diluito (6.3.) e mediante buretta 10,0 mL di potassio permanganato (6.7.).
- Porre su piastra riscaldante (5.1.) o su bagno d'acqua e portare all'ebollizione mantenendola per 10 minuti esatti.
Se durante questa operazione si ha decolorazione, aggiungere altro potassio permanganato (6.7.) misurandolo sempre con buretta, ed annotare il volume globale di potassio permanganato (6.7.) aggiunto per mantenere la soluzione sempre colorata in rosso.
- Dopo 10 minuti di ebollizione aggiungere una quantità di sodio ossalato (o acido ossalico) (6.5.), esattamente misurata con buretta, equivalente alla quantità di potassio permanganato (6.7.) globalmente aggiunta.

7.2.2. Titolazione

Titolare, a soluzione calda, l'eccesso di sodio ossalato (o acido ossalico) (6.5.), utilizzando la soluzione di potassio permanganato (6.7.) sino ad ottenere una colorazione rosa persistente. Annotare il consumo di potassio permanganato (6.7.) (V1).

8. Calcolo ed espressione dei risultati

L'ossidabilità al permanganato del campione in esame, espressa come mg di ossigeno equivalente consumati per litro di campione, è data da:

$$O_2 \text{ consumato (mg/L)} = \frac{V_1 - V_0}{V} \times f \times 8 \times 10$$

dove:

- V₁ è il volume in mL di potassio permanganato soluzione 0,01 N (6.7.) usato per la titolazione;
- V₀ è il volume in mL di potassio permanganato soluzione 0,01 N (6.7.) usato per la prova in bianco;
- 8 è il peso equivalente dell'ossigeno;
- V è il volume in mL del campione sottoposto ad analisi;
- f fattore di correzione della soluzione di potassio permanganato (6.6.).

9. Precisione del metodo

9.1. Ripetibilità

Nel campo da 0.5 a 5 mg/L si sono riscontrate delle deviazioni standard pari a ± 0.1 mg/L.

9.2. Riproducibilità

Nel campo da 0.5 a 5 mg/L si sono riscontrate delle deviazioni standard percentuali pari a $\pm 10\%$.

BIBLIOGRAFIA

- ISO 8467. Water quality - Determination of permanganate index, 1993.
- UNI EN ISO 8467, 1995 – Determinazione dell'indice di permanganato.