



## **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. Essa è solamente un indice convenzionale che misura le proprietà riducenti dell'acqua.

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 sorgive, di falda, di fiume, di lago e le acque da destinare al consumo umano dopo adeguati trattamenti

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

Il parametro della ossidabilità con il permanganato in ambiente acido è una valutazione globale aspecifica di tutte le sostanze ossidabili dal potassio permanganato (sostanze organiche, solfuri, nitriti, sali ferrosi, ecc.).

Il limite inferiore del campo ottimale di misura è di 0,5 mg/L di O<sub>2</sub>.

### **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 Cl<sub>2</sub>.

### **4. Campionamento e conservazione dei campioni**

Al momento del prelievo acidificare il campione con 5 mL di acido solforico diluito (6.1.) 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.

La conservazione del campione deve essere limitata il più possibile.



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

## **5. Apparecchiatura**

Tutta la vetreria graduata utilizzata per l'esecuzione di questa analisi deve avere una precisione certificata almeno equivalente alla classe "B", preferibilmente 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** tradizionale (con l'uso di palline di vetro o pietra pomice in granuli), eventualmente munita di agitatore elettromagnetico.

## **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.

L'acqua a basso consumo di potassio permanganato può essere preparata aggiungendo 5 mL di acido solforico diluito (**6.1.**) e una quantità in leggero eccesso di potassio permanganato, soluzione madre (**6.4.**), ad un litro di acqua. Distillare in un'apparecchiatura in vetro scartando i primi 100 mL. Conservare in bottiglia di vetro munita di tappo in vetro.

Può alternativamente essere utilizzata acqua purificata per osmosi inversa o distillata.

### **6.1. 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 ( $d = 1,84 \text{ g/mL}$ ) misurati con un cilindro. Aggiungere goccia a goccia la soluzione di potassio permanganato (**6.4.**) sino ad ottenere una colorazione rosa persistente. Raffreddare e conservare in bottiglia tappata.

### **6.2. Sodio ossalato, soluzione madre 62,5 mM**

Seccare in stufa a 120°C, per almeno 2 ore, circa 10 g di sodio ossalato ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) e successivamente lasciare raffreddare in essiccatore.

Pesare 8,375 g di sodio ossalato fresco 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.

### **6.3. Sodio ossalato, soluzione titolante 6,25 mM**

In un matraccio tarato da 500 mL introdurre, mediante pipetta tarata, 50,0 mL di soluzione madre di sodio ossalato (**6.2.**). Diluire a volume con acqua ed omogeneizzare.

### **6.4. Potassio permanganato, soluzione madre circa 25 mM**

Solubilizzare 4,00 g di potassio permanganato ( $\text{KMnO}_4$ ) 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.

### **6.5. Potassio permanganato, soluzione titolante 2,5 mM**

1 mL di questa soluzione corrisponde a 0,1 mg di ossigeno.

In un matraccio tarato da 500 mL introdurre, mediante pipetta tarata, 50,0 mL di soluzione madre di potassio permanganato (6.4.). Diluire a volume con acqua ed omogeneizzare. Il titolo esatto di questa soluzione deve essere determinato per confronto con la soluzione

di sodio ossalato (6.3.) 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. Introdurre, in una beuta da 300 mL, un'aliquota di campione esattamente misurata mediante pipetta ( $V_0$ ) ed eventualmente diluire con acqua sino ad un volume globale di 100 mL. Aggiungere mediante pipetta 5 mL di acido solforico diluito (6.1.) e mediante buretta 10,0 mL di potassio permanganato (6.5.).

7.2.2. Porre su piastra riscaldante e portare all'ebollizione mantenendola per 10 minuti. Se durante questa operazione si ha decolorazione, aggiungere altro potassio permanganato (6.5.) misurandolo sempre con buretta, ed annotare il volume globale di potassio permanganato (6.5.) aggiunto per mantenere la soluzione sempre colorata in rosso.

7.2.3. Dopo 10 minuti di ebollizione aggiungere una quantità di sodio ossalato (6.3.), esattamente misurata con buretta, equivalente alla quantità di potassio permanganato (6.5.) globalmente aggiunta.

7.2.4. Titolare, mentre la soluzione è calda, l'eccesso di sodio ossalato, utilizzando la soluzione di potassio permanganato (6.5.) sino ad ottenere una colorazione rosa persistente. Annotare il consumo di potassio permanganato soluzione 2,5 mM ( $V_1$ ).

## **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:

$$\text{O}_2 \text{ consumato (mg/L)} = \frac{V_1 \cdot F \cdot 100}{V_0}$$



dove:

- $V_0$  è il volume in mL di campione sottoposto all'analisi (7.2.1.);  
 $V_I$  è il volume in mL di potassio permanganato, soluzione 2,5 mM (6.5.), usati per la titolazione (7.2.4.);  
 $F$  è il fattore di correzione della soluzione di potassio permanganato 2,5 mM (6.5.);  
 $100$  è il fattore di trasformazione per riportare il dato in mg/L (1 mL di  $\text{KMnO}_4$  2,5 mM = 0,1 mg di ossigeno).

## **9. Precisione ed accuratezza del metodo**

### **9.1. Ripetibilità**

Nel campo da 0.5 a 5 mg/L si sono riscontrate delle deviazioni standard pari a  $\pm 0.1$  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.  
UNICHIM METODO 943, 1994.