

OSSIDABILITA' SECONDO KUBEL

Tutte le acque naturali contengono quantità più o meno elevate di sostanze organiche, disciolte o in sospensione, di origine animale e vegetale.

La completa assenza di queste sostanze sarebbe sintomo non solo di assenza di germi, ma anche di mancanza delle condizioni necessarie al loro sviluppo.

La determinazione del tenore di sostanze organiche in corrispondenza ai vari punti di prelievo, a partire da zone poco antropizzate fino ad arrivare nel mezzo o a valle dei centri abitati, può essere un utile elemento di riscontro per confrontare il diverso grado di inquinamento organico.

Data la grande varietà dei composti organici che possono essere presenti in un'acqua, una determinazione diretta sarebbe molto lunga e complicata e si ricorre quindi ad un metodo indiretto basato sulla proprietà che hanno tutte le sostanze organiche di poter essere più o meno facilmente ossidate ad anidride carbonica e acqua.

Il quantitativo di ossigeno consumato per tale ossidazione ci fornisce una misura del quantitativo globale di composti organici e delle sostanze ossidabili presenti nel campione analizzato.

Con il metodo di Kubel, basato sull'ossidazione a caldo delle sostanze organiche mediante permanganato di potassio (KMnO_4) in ambiente acido. Si determina un parametro aspecifico, già definito come "sostanze organiche" ed ora definito più correttamente "ossidabilità al permanganato". Nelle condizioni in cui la determinazione è condotta possono infatti interferire ioni inorganici

riducenti, come ad esempio lo ione ferroso e lo ione nitroso, che, se presenti in concentrazioni elevate, possono dare un contributo non trascurabile al consumo di permanganato: ciò depone a favore della seconda definizione più generica ma più aderente alle condizioni del metodo.

Nel caso di acque in cui gli ioni inorganici ossidabili siano in concentrazioni trascurabili o assenti il consumo di permanganato costituisce una misura della concentrazione delle sostanze organiche.

Attraverso considerazioni di natura stechiometrica è possibile passare dal "consumo di permanganato" ad un'espressione del tenore delle sostanze organiche in termini di "consumo di ossigeno".

DETERMINAZIONE DELLE SOSTANZE ORGANICHE PER OSSIDAZIONE CON PERMANGANATO DI POTASSIO, A CALDO

L' analisi è basata sulla capacità dello ione permanganato di ossidare le sostanze organiche ad anidride carbonica ed acqua. La reazione viene fatta avvenire in ambiente acido.

Siccome la reazione avviene tra un ossidante e più composti organici differenti (di cui in linea di massima non ci si preoccupa di scoprire la formula perché ai fini dell' analisi che vogliamo condurre non è necessario), nell' equazione di reazione non è possibile evidenziare nessun composto organico.

Possiamo comunque descrivere la situazione facendo riferimento alla reazione [1\[1\]](#):



La reazione si deve interpretare nel seguente modo: il permanganato, in ambiente acido per la presenza di acido solforico, si riduce a ione manganoso e fornisce l' ossigeno elementare utilizzato per l' ossidazione delle sostanze organiche; in questo modo mettiamo in diretta correlazione il consumo di permanganato ed il consumo di ossigeno.

La reazione 1) è una ossido-riduzione in quanto il manganese si riduce (il n° di ossidazione passa da +7 a +2) e l'ossigeno si ossida (il n° di ossidazione passa da -2 a 0).

Dal punto di vista della stechiometria si può evidenziare che:

$$\begin{array}{ll} P.M. KMnO_4 = 158 & 1 \text{ mol } KMnO_4 = 158 \text{ g} \\ P.E. KMnO_4 = \frac{158}{5} = 31,6 & 1 \text{ eq } KMnO_4 = 31,6 \text{ g} \\ P.A. O = 16 & 1 \text{ mol } O = 16 \text{ g} \\ P.E. O = \frac{16}{2} = 8 & 1 \text{ eq } O = 8 \text{ g} \end{array}$$

il rapporto tra la massa di permanganato di potassio e la massa di ossigeno è del tipo:

$$\frac{g KMnO_4}{g O} = \frac{2 \cdot 158}{5 \cdot 16}$$

che può essere riscritto nella forma:

$$\frac{g KMnO_4}{g O} = \frac{158}{5} = \frac{31,6}{8}$$

Quest' ultima equazione ci dice che quando vengono consumati 31,6 grammi di permanganato (1 eq di permanganato) il consumo di ossigeno è pari a 8 g (1 eq di ossigeno); in altri termini il rapporto tra equivalenti di permanganato ed equivalenti di ossigeno è del tipo 1/1. Possiamo pertanto affermare che se, in una determinazione, il consumo di permanganato è pari, ad esempio, a $1 \cdot 10^{-8}$ eq, il consumo di ossigeno è pari a $1 \cdot 10^{-8}$ eq, ecc... .

Se per analizzare 100 ml di acqua si utilizzano, ad esempio, 2 ml di soluzione di permanganato 0,01 N, gli equivalenti di KMnO_4 consumati sono

$$eq = N \cdot V = (0,01) \cdot (2 \cdot 10^{-3}) = 2 \cdot 10^{-5} \quad \text{corrispondenti a } 2 \cdot 10^{-5} \text{ eq di ossigeno.}$$

Le masse di permanganato e di ossigeno utilizzate per ossidare le sostanze organiche presenti in 100 ml di acqua saranno pari rispettivamente a 0,632 mg e 0,16 mg .

Il tenore di sostanze organiche viene espresso solitamente in mg di permanganato di potassio per litro di acqua (consumo di permanganato) oppure in mg di ossigeno per litro di acqua (consumo di ossigeno): nel nostro esempio il consumo di permanganato sarà pari a:

$$6,32 \text{ mg } \text{KMnO}_4 \text{ l}^{-1}$$

ed il consumo di ossigeno sarà pari a:

$$1,6 \text{ mg } \text{O} \text{ l}^{-1}$$

Il Decreto del Presidente della Repubblica 24 maggio 1988, n. 236, attuazione della direttiva CEE n. 80/778 concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano [2\[2\]](#), per il consumo di ossigeno fissa un valore guida di 0,5 mg/l ed un valore massimo ammissibile di 5 mg/l.

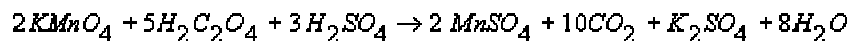
LABORATORIO

La determinazione quantitativa delle sostanze organiche viene eseguita utilizzando, oltre al permanganato di potassio, un secondo reagente l'acido ossalico, mentre si acidifica introducendo nell'ambiente di reazione un opportuno volume di soluzione di acido solforico.

L'analisi si può suddividere in 3 fasi.

1) In un volume opportunamente misurato di acqua da analizzare si introduce un po' di soluzione di acido solforico (al solo scopo di creare un ambiente acido) e un numero noto di equivalenti di permanganato di potassio, dopo di che si riscalda e si fa bollire; in queste condizioni una parte del permanganato reagisce ossidando le sostanze organiche ed una parte rimane non reagita nell'ambiente di reazione.

2) Dopo l'ebollizione si introduce un numero di equivalenti di acido ossalico ($H_2C_2O_4$) pari esattamente al numero di equivalenti di $KMnO_4$ introdotto nella fase 1) e l'acido ossalico reagisce rapidamente con il permanganato secondo la reazione:



3[3]

al termine di questa reazione rimane un eccesso più o meno grande di acido ossalico pari al numero di equivalenti di permanganato che, nel corso dell'ebollizione, hanno reagito con le sostanze organiche.

- 3) Si titola, con la soluzione di permanganato, l'acido ossalico rimasto in eccesso al termine della fase 2; il punto finale è segnalato dalla comparsa di una colorazione rosa pallido, stabile.
- 4) Gli equivalenti di permanganato utilizzati nel corso di questa titolazione ci permettono di calcolare immediatamente il consumo di ossigeno in mg per litro di acqua.

VETRERIA

- 2 matracci da 100 ml per preparare le soluzioni 0,01 N
- 2 burette, una per il permanganato e l'altra per l'acido ossalico
- 2 becher da 100 ml per caricare le burette
- 2 imbuti per caricare le burette
- 1 becher da 800 ml
- 1 cilindro da 10 o da 25 ml per l'acido solforico

REAGENTI

Soluzione di **KMnO_4** 0,01 N.

Avete a disposizione una soluzione 0,1 N di permanganato di potassio (preparata disciogliendo 3,16 g di permanganato in matraccio da 1000 ml e portando a volume con acqua).

Dovete preparare sul momento una soluzione 0,01 N di permanganato di potassio per diluizione della precedente: trasferite da una buretta, pulita e avvinata, 10 ml di soluzione 0,1 N in un matraccio da 100 ml e portate a volume con acqua deionizzata.

Sarà questa la soluzione di ossidante che userete per la determinazione.

Soluzione di **$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$** 0,01 N.

Avete a disposizione una soluzione di acido ossalico 0,1 N (preparata disciogliendo 6,303 g di acido ossalico biidrato ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in un matraccio da 1000 ml e portando a volume con acqua dopo aver aggiunto 100 ml di acido solforico diluito 1 : 4).

Dovete preparare sul momento una soluzione di acido ossalico 0,01 N per diluizione della precedente: trasferite da una buretta, pulita e avvinata, 10 ml di soluzione di acido ossalico 0,1 N e portate a volume con acqua deionizzata. Sarà questa la soluzione di acido ossalico che userete per la determinazione.

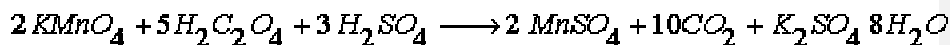
Acido solforico al 20 %.

È già a vostra disposizione (preparata per diluizione dell' acido al 96%).

ESECUZIONE

1) Nel becher da 800 ml, introdurre 100 ml del campione in esame, aggiungere 10 ml di acido solforico e poi, mediante buretta, 10 ml di soluzione di permanganato 0,01 N (10^{-4} eq di ossidante). Far bollire per circa 10 minuti: in questa fase lo ione permanganato ossida le sostanze organiche e parte degli equivalenti introdotti si consumano.

2) Aggiungere a caldo, mediante buretta, 10 ml di soluzione di acido ossalico 0,01 N (10^{-4} eq di acido ossalico); avviene la reazione:



3) Titolare a caldo l' acido ossalico in eccesso con la soluzione di permanganato 0,01 N fino a debole colorazione rosa persistente.

Confrontando 1) e 2) osserviamo che nell' ambiente di reazione è stato introdotto lo stesso numero di equivalenti di permanganato e di acido ossalico. Parte del permanganato si è però consumato durante l' ebollizione perché ha reagito con le sostanze organiche.

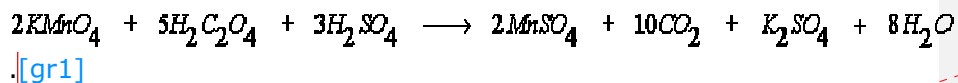
Al termine della fase 2) è quindi presente un eccesso di acido ossalico: più precisamente, il numero degli equivalenti di acido ossalico in eccesso è pari al numero degli equivalenti di permanganato consumati nell' ossidazione delle sostanze organiche.

Nella fase 3) si determina il numero degli equivalenti di acido ossalico in eccesso, cioè il numero di equivalenti di permanganato di potassio utilizzati per ossidare le sostanze organiche presenti in 100 ml di acqua: da questo dato si può calcolare il consumo di ossigeno.

ESEMPIO NUMERICO

A 100 ml di acqua aggiungiamo 10 ml di permanganato di potassio 0,01 N, cioè 10^{-4} eq. Supponiamo che, di questi 10^{-4} eq, $2 \cdot 10^{-5}$ siano utilizzati per ossidare le sostanze organiche presenti nell' acqua: questo significa che nel becher rimangono $8 \cdot 10^{-5}$ eq di permanganato non reagiti (ed anche che il consumo di permanganato per 100 ml di acqua sarà pari a $2 \cdot 10^{-5}$ eq). È importante notare che $2 \cdot 10^{-5}$ è il numero di equivalenti disciolto in 2 ml di soluzione 0,01 N.

Si aggiungono a questo punto (fase 2) 10 ml di acido ossalico 0,01 N, cioè 10^{-4} eq, ed avviene la reazione



Commento [gr1]:

Dei 10^{-4} eq di acido ossalico solo $8 \cdot 10^{-5}$ possono effettivamente reagire, e quindi rimane un eccesso di $2 \cdot 10^{-5}$ eq. (pari al numero di equivalenti di permanganato consumati nell'ossidazione delle sostanze organiche).

Nella fase 3 si titola l'acido ossalico in eccesso con la soluzione di KMnO_4 0,01 N: è agevole verificare che per questa titolazione si consuma un volume di 2 ml.

In conclusione possiamo affermare che il volume di permanganato consumato nella fase 3 coincide con il volume di permanganato necessario per l'ossidazione delle sostanze organiche.

Abbiamo visto che il consumo di ossigeno si esprime in mg di ossigeno

per litro di acqua: nel nostro caso abbiamo ipotizzato che per 100 ml di acqua vengono consumati $2 \cdot 10^{-5}$ eq di permanganato che corrispondono a $2 \cdot 10^{-5}$ eq di ossigeno; per 1 l di acqua la quantità di ossigeno sarà pari a $2 \cdot 10^{-4}$ eq cioè $(2 \cdot 10^{-4}) \cdot 8g = 1,6$ mg.

In definitiva il consumo di ossigeno sarà pari a 1,6 mg/l.

Il calcolo del consumo di ossigeno può anche essere eseguito utilizzando la seguente formula:

$$1) \quad C.O. = \frac{(v \cdot N \cdot 8) \cdot 1000}{V}$$

dove

C.O. = consumo di ossigeno in mg/l

v = volume di soluzione di permanganato di potassio usato nella fase 3), espresso in litri

N = normalità della soluzione di permanganato di potassio usata per la titolazione

8 = massa in grammi di 1 eq di ossigeno

1000 = fattore di conversione tra grammi e milligrammi

V = volume del campione di acqua analizzato, espresso in litri.

"PROVA IN BIANCO"

Per mettersi al riparo dagli errori dovuti all' eventuale presenza di

impurità nei reagenti e da errori sistematici insiti in un metodo di analisi, oltre alla prova sul campione, si esegue una prova su un'acqua esente dalla sostanza da determinare ("prova in bianco"): in altre parole tutte le operazioni vengono ripetute su un volume di acqua bidistillata uguale a quello del campione precedentemente esaminato. Il volume di titolante consumato nella prova in bianco, che in teoria dovrebbe essere nullo ma in pratica in molti casi non lo è, deve essere sottratto al volume di titolante usato nella prova sul campione; in questo modo si ottiene il valore "netto", cioè il volume effettivamente necessario per la titolazione della sostanza analizzata.

Nel nostro caso il volume di soluzione di permanganato consumato nella fase 3) della prova in bianco, cioè in assenza delle sostanze organiche, deve essere sottratto al volume di soluzione di permanganato consumato durante la fase 3) della prova sul campione.

Per il calcolo del consumo di ossigeno si può usare la formula:

$$2) \quad C.O. = \frac{(v - v_0) \cdot N \cdot 8 \cdot 1000}{V}$$

dove

v_0 = volume di soluzione di permanganato di potassio, in litri, usato nella fase 3) della prova in bianco.

Tutti gli altri termini hanno il significato evidenziato sopra.

4[1] Poiché in soluzione acquosa alcune delle specie chimiche sono dissociate, si tratta in realtà di una reazione che coinvolge ioni ed è più corretto scrivere :



5[2] Su alcuni testi di chimica viene consigliato un valore massimo ammissibile di 2,5 mg/l.

6[3] Poiché avviene in soluzione acquosa ed in acqua alcune specie chimiche sono dissociate in ioni, la reazione può essere scritta, più correttamente,

