



Dipartimento di
Scienze
Ambientali,
Informatica e
Statistica DAIS

Alternanza Scuola-Lavoro Programmazione a.a. 2018/19



Piano Nazionale
Lauree Scientifiche
Progetto:
Scienze Naturali e Ambientali

MODULO »IN PREPARAZIONE ALLE PROFESSIONI»

SETTORE: CHIMICA ANALITICA AMBIENTALE- PLS AZIONE 4

L'acqua, la linfa del nostro pianeta. Lo studio della qualità dell'ambiente attraverso la caratterizzazione analitica dell'acqua: campionamento e analisi chimiche.



Ossigeno Disciolto (OD): generalità

Fattori che influenzano la quantità di OD:

- Salinità (maggiore è la forza ionica, minore è la solubilità di O₂)
- Temperatura (la solubilità da 5C a 30 C passa da 8.36 a 4.94 mg/L)
- Attività fotosintetica
- Presenza di sostanze organiche biodegradabili
- Presenza di sostanze riducenti.

Biological Oxygen Demande (BOD)

E' la quantità di ossigeno (espressa in ppm) che la materia organica contenuta in 1 litro di acqua richiede per essere demolita in un determinato tempo, alla temperatura di 20 C.

In altre parole, è un indice importantissimo della quantità di sostanze organiche biologicamente degradabili (per azione aerobica)

Si tratta di fare una differenza tra il valore di OD misurato in un campione di acqua, subito dopo il campionamento (OD₀) ed il valore di OD di un campione identico conservato al buio per un certo numero di giorni (OD_n)

Solitamente, la massima ossidazione del materiale organico richiederebbe circa 20 giorni, ma si decide convenzionalmente di attendere 5 giorni (tempi analitici ragionevoli)

$$BOD_5 = (OD_0 - OD_5) 1000/A \quad (A = \text{volume del campione in esame})$$

- **Determinazione del contenuto di Ossigeno Disciolto (OD) in un campione di acqua di mare**
-
- ***Premessa***
- L'OD determina lo stato di ossidazione del sistema, determinando l'ossidazione di tutti quei composti con un potenziale di riduzione più negativo.
- Il contenuto di OD può essere determinato mediante una titolazione redox oppure per via elettrochimica attraverso una misura amperometrica.
-
- ***Titolazione volumetrica*** (Iodometria indiretta)
- La determinazione prevede la titolazione mediante il metodo di Winkler

- -----
- $\text{Mn}^{++} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2$
- $\text{Mn}(\text{OH})_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}(\text{OH})_2 \downarrow$
- $\text{MnO}(\text{OH})_2 + 4\text{H}^+ + \rightarrow \text{Mn}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Mn}^{4+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{I}_2$
- $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{--} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{--} + 2\text{I}^-$
-
- *Reazione globale:*
- $\text{MnO}(\text{OH})_2 + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{++} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$
- -----
- Il metodo consente di rilevare concentrazioni tra 0.1 e 10 mg/l di O_2
- **Nota:** $\frac{1}{2}$ mole di O_2 reagisce con una mole di manganese idrossido (presente in eccesso), formando una mole di $\text{MnO}(\text{OH})_2$. Una mole di quest'ultimo, genera una mole di Mn^{4+} che a sua volta genera una mole di I_2 . Quest'ultima, infine reagirà con 2 moli di tiosolfato. Globalmente, quindi, mezza mole di ossigeno sarà titolata da 2 moli di tiosolfato

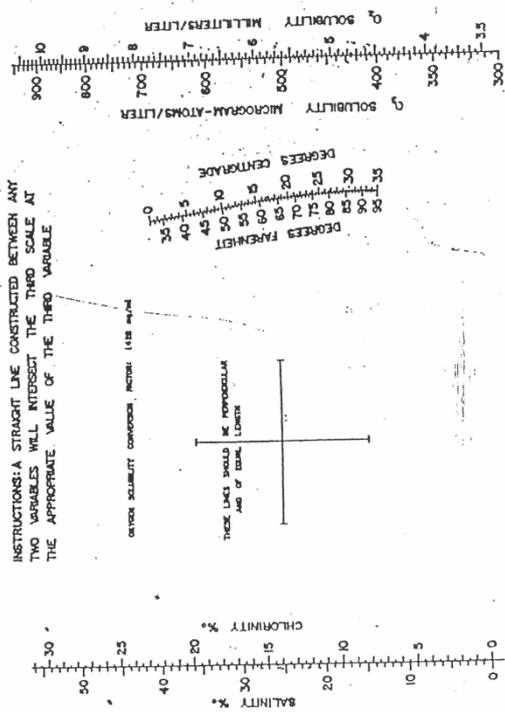
• *Procedura sperimentale*

- Preparazione del reattivo titolante (standard primario) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (tiosolfato di sodio) (PM=248.18)
- Per ogni gruppo: pesare ~~0.25g~~ 0.4g di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ (pesata "analitica") e portare a volume a ~~100~~ 250ml di acqua distillata (in matraccio).
- Tarare una bottiglia da BOD (250-300 ml) Con tappo con taglio inclinato, attraverso pesata con acqua distillata (effettuare almeno 3 riempimenti di acqua e 3 pesate)
- Riempire completamente la bottiglia BOD con il campione di acqua in esame, EVITANDO IL GORGOGLIAMENTO).
- Chiudere con il tappo a taglio inclinato, facendo uscire l'eccesso di acqua.
- Aggiungere 3.00 ml di soluzione di MnCl_2 3M, con pipetta tarata.
- Aggiungere 3.00 ml. di soluzione di NaOH + KI, con pipetta tarata e chiudere la bottiglia, facendo fuoruscire l'acqua in eccesso.
- Agitare 2 volte la bottiglia, capovolgendola (tenere fermo il tappo!!) e lasciare al buio fino ad osservare (?!) che il precipitato sia depositato sul fondo della bottiglia. (è sufficiente che per almeno nella metà superiore della bottiglia non vi sia precipitato).
- Aggiungere 2ml circa di H_2SO_4 conc. e agitare fino a completa solubilizzazione del precipitato.
- Prelevare 100.00 ml della soluzione dalla bottiglia (con pipetta tarata) e titolare con tiosolfato, indicatore : soluzione di salda d'amido. Viraggio: da blu intenso (colore dello iodio adsorbito sulla salda d'amido) ad incolore (scomparsa dello iodio). (Nota: aggiungere la salda d'amido durante la titolazione quando il colore della soluzione, da giallo intenso per la presenza di iodio, passa a giallo tenue, ovvero poco prima del punto equivalente).

- **Calcoli.**
- 1 mole di tiosolfato corrisponde a 0.25 moli di Ossigeno. ⁽¹⁾
- (che è come dire: peso equivalente $O_2 = PM O_2 / 4$;
- $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$)
- Una grammomole di ossigeno a Condizioni Normali (273K, 1 atm). occupa un volume di 22.414 litri (ovvero 22414 ml) poichè si assume che si comporti come un gas ideale, e che quindi segua l'equazione di stato dei gas perfetti.
- Se:
- VB = volume bottiglia BOD [ml]
- 6.00 ml= volume totale dei reattivi aggiunti (3 di Mn^{++} + 3 di sol. di NaOH + KI
- Noi abbiamo titolato 100ml di campione prelevati da VC. Quanti ml di questi 100 contenevano ossigeno? Ovvero, qual è il volume reale del campione VC che abbiamo titolato?
- Prima si calcola la quantità di campione "persa" (x) dall'aggiunta dei 6 ml di reattivi, rapportata a 100ml
- $VB:6=100:x$ $x = (6 \cdot 100)/VB$
- Ed infine $VC = 100 - x$
- VT = volume di titolante; M= molarità titolante
- $[O_2] : (\text{moli/litro}) = (VT M) / (4 VC)$ ⁽¹⁾
- Conc Ossigeno (normal. ml/litro) = $[(VT M) / (4 VC)] \cdot 22414$ (N ml/litro).
-
- **Calcolo della percentuale di saturazione.**
- Tramite il nomogramma allegato, si determina il volume di saturazione, Vs assumendo una salinità del 30 per mille e ricordando la temperatura di campionamento.
- % saturazione (o grado di saturazione relativa)= $(\text{Conc Ossigeno} \cdot 100) / Vs$
- Allegati: tabella di correzione volume/massa in funzione della temperatura; nomogramma per il calcolo del grado di saturazione di ossigeno in acqua in funzione della salinità e della temperatura.

- Nota: Il volume di saturazione V_s , è il volume di OD disciolto in un litro di acqua, all'equilibrio, a determinate condizioni di temperatura e salinità. In altre parole, è la massima quantità di ossigeno che puo' essere presente, all'equilibrio, in un campione di acqua in cui non siano presenti sostanze riducenti.
- In presenza di sostanze riducenti, l'ossigeno disciolto diminuisce rispetto a questo valore. Da qui, si definisce il grado di saturazione relativa

TABLE XIV. Nomograph for oxygen solubility in sea water at equilibrium with water-saturated air at one atmosphere total pressure and oxygen 0.2094 mole fraction excluding water vapour. (Reproduced by permission from J. Marine Res., 25 (2): 146, 1967.)



Temperatura, T°C	f (ml/g)
10	1.0016
11	1.0016
12	1.0017
13	1.0018
14	1.0019
15	1.0020
16	1.0022
17	1.0023
18	1.0025
19	1.0026
20	1.0028
21	1.0030
22	1.0032
23	1.0034
24	1.0036
25	1.0037
26	1.0041
27	1.0043
28	1.0046
29	1.0048
30	1.0052

Per calcolare il volume corretto a 20°C, usare la formula: $V_{\text{corretto } 20^\circ\text{C}} = \text{mass}$ (ml/g)

dove: f = fattore di correzione alla temperatura di misura (ml/g).