

TEMA B - CHIMICA

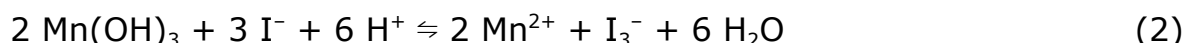
DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO DI O₂ DISCIOLTO NELL'ACQUA E DELLA DOMANDA BIOLOGICA DI OSSIGENO: METODO DI WINKLER

INTRODUZIONE

La quantità di ossigeno disciolta in un corpo idrico è uno dei parametri più importanti che ne definiscono lo stato di salute e dipende sia dalla temperatura dell'acqua che dalla pressione atmosferica. Poiché il ricambio di ossigeno nelle acque è lento, un consumo rapido di ossigeno può lasciare le acque "impoverite" in ossigeno per tempi lunghi. In particolare, l'ossigeno disciolto è essenziale per la demolizione ossidativa delle sostanze organiche ad opera della flora aerobica. Al contrario, in carenza di ossigeno, le specie organiche disciolte sono sottoposte a demolizione anaerobica (putrefazione), spesso con formazione di sostanze tossiche.

La misura della quantità di ossigeno disciolta nell'acqua può essere utilizzata per determinare la *richiesta biologica di ossigeno*, BOD₅ (Biological Oxygen Demand), che viene definita come la quantità di ossigeno utilizzata dai microorganismi aerobi per ossidare le sostanze organiche presenti in un litro d'acqua (o di soluzione acquosa), in cinque giorni, al buio e a temperatura controllata (tipicamente 20°C). In questa prova, determinerai il BOD₅ di un campione di acqua, misurando la quantità di ossigeno disciolto in un campione di acqua prelevato di fresco e in un campione mantenuto al buio per 5 giorni a temperatura ambiente dal tuo istruttore.

Per la determinazione dell'ossigeno disciolto utilizzeremo il metodo di Winkler, che si basa su una determinazione iodometrica. Il metodo prevede inizialmente la rapida reazione dell'ossigeno disciolto nell'acqua con ioni manganese(II) in ambiente basico (reazione 1). Una successiva acidificazione della soluzione, ed in presenza di ioduro, il Mn³⁺ si riduce a Mn²⁺ (reazione 2), con liberazione di iodio in quantità molare doppia rispetto all'ossigeno presente nel campione all'inizio. Lo triioduro (I₃⁻) formatosi nella reazione 2 viene titolato con una soluzione a concentrazione nota di tiosolfato di sodio, in presenza di salda d'amido come indicatore (secondo la reazione 3).



Lo iodio (I₃⁻) sviluppato dalla reazione 2 viene titolato con S₂O₃²⁻.



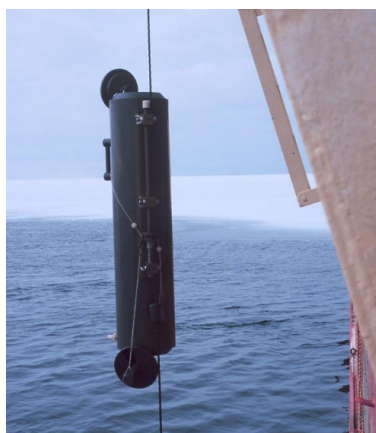
- **B.1 Determina nel foglio risposte i rapporti stechiometrici tra le specie coinvolte nell'esperimento.**

La colorazione del precipitato di $Mn(OH)_3$ prodotto nella reazione 1 è strettamente legata alla concentrazione di ossigeno presente. Il colore bruno si intensifica all'aumentare dell'ossigeno, mentre il precipitato si presenta bianco se l'ossigeno è assente (**Tabella 1**).

Tabella 1. Colore del precipitato ottenuto durante la determinazione dell'ossigeno disciolto, in funzione del contenuto di O_2 .

COLORE DEL PRECIPITATO	CONTENUTO DI O_2
Bianco	Scarso
Avorio	2-3 mg/L
Nocciola	4-7 mg/L
Marrone scuro	8-16 mg/L

In pratica, il campione di acqua da analizzare viene raccolto in bottiglie da circa 250 mL, che devono essere riempite completamente. Il collo della bottiglia è smerigliato, in modo tale da evitare l'inclusione di bolle d'aria alla chiusura. Sul campo, il campione viene raccolto alternativamente per immersione diretta, tenendo la bottiglia diritta con l'imboccatura almeno 5 cm sotto la superficie, o per mezzo di una bottiglia di Niskin (vedi Figura 1). E' fondamentale annotare la temperatura del campione al momento del prelievo, in quanto determina la concentrazione di ossigeno disciolto. Per questa prova, è necessario evitare l'ossigenazione del campione al momento del prelievo, riempiendo la bottiglia senza lasciare bolle al suo interno.



Bottiglia di Niskin



Beuta con cono smerigliato



Bottiglia di Winkler

Figura 1. Recipienti per la misura dell'ossigeno disciolto in acqua: bottiglia di Niskis (a sinistra) per il campionamento sul campo, beuta con collo smerigliato (al centro) e bottiglia di Winkler (a destra) per la determinazione in laboratorio.

La quantità di ossigeno disciolto nell'acqua, in funzione della temperatura e della pressione atmosferica è riportata in **Tabella 2**.

Tabella 2. Quantità di ossigeno disciolto nell'acqua (D_{O_2}), in funzione della temperatura e della pressione.

Temp. H ₂ O (°C)	D _{O₂} (mg/L) in funzione della pressione dell'aria (hPa≈mbar)				
	933	960	986	1013	1040
0	13,41	13,80	14,18	14,57	14,95
2	12,70	13,06	13,43	13,79	14,16
4	12,04	12,38	12,73	13,08	13,42
6	11,43	11,76	12,09	12,42	12,75
8	10,87	11,19	11,50	11,81	12,13
10	10,36	10,66	10,96	11,26	11,56
12	9,88	10,17	10,46	10,74	11,03
14	9,45	9,72	9,99	10,27	10,54
16	9,04	9,31	9,57	9,83	10,10
18	8,67	8,92	9,18	9,43	9,68
20	8,33	8,57	8,81	9,06	9,30
22	8,01	8,24	8,48	8,71	8,95
24	7,71	7,97	8,16	8,39	8,62
26	7,43	7,65	7,87	8,09	8,31
28	7,17	7,38	7,60	7,81	8,02
30	6,93	7,13	7,34	7,55	7,76
32	6,70	6,90	7,10	7,30	7,50
34	6,48	6,67	6,87	7,07	7,26
36	6,27	6,46	6,65	6,84	7,03

1 mbar = 0,750 Torr

Le titolazioni

In Chimica Analitica, le titolazioni sono i metodi più noti per determinare la concentrazione di una specie di interesse (detta *analita*) in un campione incognito, tramite aggiunta controllata di una soluzione a concentrazione nota di un opportuno reagente (detto *titolante*). La concentrazione è detta anche *titolo*, da cui il nome della tecnica.

La soluzione a titolo noto (il titolante) è posta tipicamente in una *buretta*, un tubo lungo e stretto graduato, chiuso con un rubinetto. Il titolante viene quindi aggiunto goccia a goccia alla soluzione a concentrazione incognita, posta in un recipiente posto al di sotto della buretta, fino al consumo completo dell'analita.

Il punto finale della reazione, che corrisponde al consumo completo dell'analita, può essere evidenziato dalla variazione di colore di una particolare sostanza aggiunta alla soluzione (un *indicatore*), oppure dalla variazione repentina di alcune proprietà chimico-fisiche (ad esempio il pH o la conducibilità elettrica) misurabili con strumenti specifici.

Conseguentemente, le moli di analita presenti nel campione incognito saranno proporzionali alle moli di titolante aggiunte al punto equivalente, ovvero al volume di titolante e alla sua concentrazione.

NOTA

Uso della buretta:

non applicare forze laterali eccessive alla buretta: si può rompere facilmente. Fa particolare attenzione quando agisci sul rubinetto: giralo con una mano, afferrando con l'altra mano la buretta, poco lontano dal rubinetto, per tenerla ferma ed avere un controllo migliore. Il rubinetto deve girare senza eccessiva resistenza. In caso di difficoltà chiama un assistente. Prima di iniziare una titolazione è utile avvinare la buretta: la procedura consiste nel rimuovere eventuali impurezze presenti nella buretta, trattandola con una piccola aliquota di titolante. Inoltre, non devono essere presenti bolle d'aria né tra il rubinetto e il becco della buretta, né all'interno della buretta stessa. Per rimuovere le eventuali bolle di aria dalla buretta piena, apri il rubinetto completamente, per qualche istante e in modo rapido e richiudilo (ovviamente non eseguire queste operazioni sopra la soluzione da titolare!). Se necessario ripeti questa operazione più volte, evitando di sprecare troppa soluzione titolante.

Non è necessario riempire completamente la buretta per avvinarla, basta usare solo alcuni mL di titolante!

Rischio chimico:

Prima di eseguire le operazioni, leggi attentamente la procedura sperimentale e gli estratti delle schede di sicurezza dei reagenti che utilizzerai. Usa sempre camice, guanti e occhiali di sicurezza. Non entrare in contatto diretto con i reagenti ed evita di toccarti gli occhi.

Estratti, relativi alle frasi H e P, delle schede di sicurezza dei prodotti chimici da utilizzare nella prova di istituto EOES 2023

Tiosolfato di sodio pentaidrato

SEZIONE 2: identificazione dei pericoli

2.1 Classificazione della sostanza o della miscela

Sostanza o miscela non pericolosa secondo la regolamentazione (CE) N. 1272/2008.

2.2 Elementi dell'etichetta

Sostanza o miscela non pericolosa secondo la regolamentazione (CE) N. 1272/2008.

2.3 Altri pericoli

Questa sostanza/miscela non contiene componenti considerati sia persistenti, bioaccumulabili che tossici (PBT), oppure molto persistenti e molto bioaccumulabili (vPvB) a concentrazioni di 0.1% o superiori.

Amido solubile

SEZIONE 2: identificazione dei pericoli

2.1 Classificazione della sostanza o della miscela

Sostanza o miscela non pericolosa secondo la regolamentazione (CE) N. 1272/2008.

2.2 Elementi dell'etichetta

Sostanza o miscela non pericolosa secondo la regolamentazione (CE) N. 1272/2008.

2.3 Altri pericoli

Questa sostanza/miscela non contiene componenti considerati sia persistenti, bioaccumulabili che tossici (PBT), oppure molto persistenti e molto bioaccumulabili (vPvB) a concentrazioni di 0.1% o superiori.

Ioduro di potassio

SEZIONE 2: identificazione dei pericoli

2.1 Classificazione della sostanza o della miscela

Classificazione secondo il Regolamento (CE) n. 1272/2008

Tossicità specifica per organi bersaglio - esposizione ripetuta, Orale (Categoria 1), Tiroide, H372

Per quanto riguarda il testo completo delle indicazioni di pericolo menzionate in questo paragrafo, riferirsi al paragrafo 16.

2.2 Elementi dell'etichetta

Etichettatura secondo il Regolamento (CE) n. 1272/2008

Pittogramma



Avvertenza	Pericolo
Indicazioni di pericolo H372	Provoca danni agli organi (Tiroide) in caso di esposizione prolungata o ripetuta se ingerito.
Consigli di prudenza P260	Non respirare la polvere/ i fumi/ i gas/ la nebbia/ i vapori/ gli aerosol.
P264	Lavare accuratamente la pelle dopo l'uso.
P270	Non mangiare, né bere, né fumare durante l'uso.
P314	In caso di malessere, consultare un medico.
P501	Smaltire il prodotto/ recipiente in un impianto d'eliminazione di rifiuti autorizzato.
Descrizioni supplementari del rischio	nessuno(a)

Etichettatura ridotta (<= 125 ml)

Pittogramma



Avvertenza	Pericolo
Indicazioni di pericolo H372	Provoca danni agli organi in caso di esposizione prolungata o ripetuta se ingerito.
Consigli di prudenza P260	Non respirare la polvere/ i fumi/ i gas/ la nebbia/ i vapori/ gli aerosol.
P264	Lavare accuratamente la pelle dopo l'uso.
P270	Non mangiare, né bere, né fumare durante l'uso.
P314	In caso di malessere, consultare un medico.
P501	Smaltire il prodotto/ recipiente in un impianto d'eliminazione di rifiuti autorizzato.
Descrizioni supplementari del rischio	nessuno(a)

2.3 Altri pericoli

Questa sostanza/miscela non contiene componenti considerati sia persistenti, bioaccumulabili che tossici (PBT), oppure molto persistenti e molto bioaccumulabili (vPvB) a concentrazioni di 0.1% o superiori.

Idrossido di sodio

SEZIONE 2: identificazione dei pericoli

2.1 Classificazione della sostanza o della miscela

Classificazione secondo il Regolamento (CE) n. 1272/2008

Sostanze o miscele corrosive per i metalli (Categoria 1), H290

Corrosione cutanea (Sottocategoria 1A), H314

Lesioni oculari gravi (Categoria 1), H318

Per quanto riguarda il testo completo delle indicazioni di pericolo menzionate in questo paragrafo, riferirsi al paragrafo 16.

2.2 Elementi dell'etichetta

Etichettatura secondo il Regolamento (CE) n. 1272/2008

Pittogramma



Avvertenza

Pericolo

Indicazioni di pericolo

H290

H314

Può essere corrosivo per i metalli.

Provoca gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari.

Consigli di prudenza

P234

P260

P280

Conservare soltanto nell'imballaggio originale.

Non respirare la polvere o la nebbia.

Indossare guanti/ indumenti protettivi/ proteggere gli occhi/ proteggere il viso/ proteggere l'udito.

P303 + P361 + P353

IN CASO DI CONTATTO CON LA PELLE (o con i capelli): togliersi di dosso immediatamente tutti gli indumenti contaminati. Sciacquare la pelle.

P304 + P340 + P310

IN CASO DI INALAZIONE: trasportare l'infortunato all'aria aperta e mantenerlo a riposo in posizione che favorisca la respirazione. Contattare immediatamente un CENTRO ANTIVELENI/ un medico.

P305 + P351 + P338

IN CASO DI CONTATTO CON GLI OCCHI: sciacquare accuratamente per parecchi minuti. Togliere le eventuali lenti a contatto se è agevole farlo. Continuare a sciacquare.

Descrizioni supplementari del rischio nessuno(a)

Etichettatura ridotta (<= 125 ml)

Pittogramma



Avvertenza

Pericolo

Indicazioni di pericolo

H314

Provoca gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari.

Acido solforico al 50%

SEZIONE 2: Identificazione dei pericoli

2.1 Classificazione della sostanza o della miscela

2.1.1 Classificazione secondo il regolamento (EC) N. 1272/2008 [CLP]

Classi e categorie di pericoli	Indicazioni di pericolo
Sostanza o miscela corrosiva per i metalli, Categoria 1	H290
Corrosione cutanea, Categoria 1A	H314

2.2 Elementi dell'etichetta

2.2.1 Etichettature secondo la normativa CE n. 1272/2008 [CLP]

Pittogrammi relativi ai pericoli



Avvertenza: Pericolo

Indicazioni di pericolo	
H290	Può essere corrosivo per i metalli.
H314	Provoca gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari.

Consigli di prudenza	
P280	Indossare guanti/indumenti protettivi/Proteggere gli occhi/il viso.
P301+P330+P331	IN CASO DI INGESTIONE: sciacquare la bocca. NON provocare il vomito.
P305+P351+P338	IN CASO DI CONTATTO CON GLI OCCHI: sciacquare accuratamente per parecchi minuti. Togliere le eventuali lenti a contatto se è agevole farlo. Continuare a sciacquare.
P308+P310	IN CASO di esposizione o di possibile esposizione: Contattare immediatamente un CENTRO ANTIVELENI/un medico.

Consigli di prudenza P260 P280	Non respirare la polvere o la nebbia. Indossare guanti/ indumenti protettivi/ proteggere gli occhi/ proteggere il viso/ proteggere l'udito.
P303 + P361 + P353	IN CASO DI CONTATTO CON LA PELLE (o con i capelli): togliersi di dosso immediatamente tutti gli indumenti contaminati. Sciacquare la pelle.
P304 + P340 + P310	IN CASO DI INALAZIONE: trasportare l'infortunato all'aria aperta e mantenerlo a riposo in posizione che favorisca la respirazione. Contattare immediatamente un CENTRO ANTIVELENI/ un medico.
P305 + P351 + P338	IN CASO DI CONTATTO CON GLI OCCHI: sciacquare accuratamente per parecchi minuti. Togliere le eventuali lenti a contatto se è agevole farlo. Continuare a sciacquare.
Descrizioni supplementari del rischio	nessuno(a)

2.3 Altri pericoli

Questa sostanza/miscela non contiene componenti considerati sia persistenti, bioaccumulabili che tossici (PBT), oppure molto persistenti e molto bioaccumulabili (vPvB) a concentrazioni di 0.1% o superiori.

Soluzione di $MnCl_2$ 0.1M

SEZIONE 2: identificazione dei pericoli

2.1 Classificazione della sostanza o della miscela

Classificazione secondo il Regolamento (CE) n. 1272/2008

Irritazione oculare (Categoria 2), H319

Per quanto riguarda il testo completo delle indicazioni di pericolo menzionate in questo paragrafo, riferirsi al paragrafo 16.

2.2 Elementi dell'etichetta

Etichettatura secondo il Regolamento (CE) n. 1272/2008

Pittogramma



Avvertenza

Attenzione

Indicazioni di pericolo
H319

Provoca grave irritazione oculare.

Consigli di prudenza
P264
P280
P305 + P351 + P338

Lavare accuratamente la pelle dopo l'uso.
Indossare proteggere gli occhi/ proteggere il viso.
IN CASO DI CONTATTO CON GLI OCCHI: sciacquare
accuratamente per parecchi minuti. Togliere le eventuali lenti a
contatto se è agevole farlo. Continuare a sciacquare.
Se l'irritazione degli occhi persiste, consultare un medico.

P337 + P313

Descrizioni supplementari
del rischio

nessuno(a)

2.3 Altri pericoli

Questa sostanza/miscela non contiene componenti considerati sia persistenti, bioaccumulabili che tossici (PBT), oppure molto persistenti e molto bioaccumulabili (vPvB) a concentrazioni di 0.1% o superiori.

ESPERIMENTO

ATTREZZATURA E REAGENTI

Attrezzatura

- ✓ beuta da 250 mL con tappo smerigliato in vetro
- ✓ 2 bicchieri da 250 mL
- ✓ 2 bicchieri da 500 mL
- ✓ pipetta tarata da 100 mL
- ✓ buretta da 25 mL
- ✓ pipetta graduata da 1 mL
- ✓ 2 pipette graduate da 5 mL
- ✓ propipetta
- ✓ spruzzetta contenente acqua deionizzata
- ✓ termometro
- ✓ un paio di pipette contagocce di plastica o pipetta Pasteur
- ✓ bicchiere da 50 mL
- ✓ bicchiere da 100 mL
- ✓ imbutino
- ✓ pennarello indelebile
- ✓ foglio di carta bianca
- ✓ agitatore magnetico (opzionale)
- ✓ ancorotta
- ✓ carta assorbente

Reagenti

- ✓ Winkler A (30 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 100 mL H_2O)
- ✓ Winkler B (14 g KI + 40 g NaOH in 100 mL H_2O)
- ✓ Soluzione di acido solforico (H_2SO_4) al 50%
- ✓ Salda d'amido
- ✓ Tiosolfato di sodio 0,0200 M, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

PROTOCOLLO SPERIMENTALE

1. Riempi completamente la beuta con il campione di acqua da analizzare e tappala senza lasciare bolle d'aria. Misura la temperatura del campione di acqua.

• **B.2.1 Riporta nel foglio risposte la temperatura del campione di acqua.**

2. Elimina circa 3 mL di campione e aggiungi 1 mL di soluzione Winkler A e 2 mL di soluzione Winkler B. *Attenzione: la soluzione Winkler B è fortemente alcalina.* Chiudi la beuta con un tappo, capovolgi più volte e agita vigorosamente per

mescolarne il contenuto. Si formerà un precipitato. In questa fase reagisce tutto l'ossigeno contenuto nella beuta.

3. Lascia depositare il precipitato bruno per 15 minuti.

• **B.2.1 Riporta nel foglio risposte il colore del precipitato.**

4. Rimuovi 5 mL di soluzione con una pipetta e aggiungi 5 mL di H₂SO₄ al 50%. *Attenzione: acido concentrato.* Tappa di nuovo la beuta e capovolgi più volte per mescolare. Il solido si scioglierà e si formerà una soluzione trasparente di colore giallo/arancione contenente lo iodio. *Attenzione: la soluzione è fortemente acida.*
5. Preleva 100 mL di soluzione con una pipetta tarata e trasferiscili in una beuta.

• **B.2.1 Riporta nel foglio risposte il volume del campione di acqua analizzato.**

6. Avvina la buretta da 25 mL con pochi mL di soluzione di tiosolfato di sodio (Na₂S₂O₃). Riempi la buretta con la soluzione di titolante.
7. Titola la soluzione con Na₂S₂O₃ 0,0200 M, mescolando costantemente il campione nella beuta, e solo quando la soluzione sarà diventata giallo pallido aggiungi circa 3 mL di salda d'amido come indicatore colorimetrico. Prosegui la titolazione fino al viraggio da blu a incolore.

Nota: nella fase finale della titolazione, aggiungi lentamente le ultime gocce della soluzione di Na₂S₂O₃: attendi un poco prima di aggiungere la goccia successiva, in quanto la cinetica di viraggio potrebbe essere lenta.

• **B.2.2 Annota nel foglio risposte il volume di titolante utilizzato e calcola la concentrazione di O₂ disciolto esprimendola in mg/L, svolgendo i calcoli richiesti.**

8. Ripeti, se hai tempo, la titolazione prelevando un altro campione della soluzione acidificata (punti 5.-7.).

• **B.2.3 Annota nel foglio risposte il volume di titolante utilizzato nella seconda titolazione e calcola la concentrazione di O₂ disciolto esprimendola in mg/L, svolgendo i calcoli richiesti.**

Applica lo stesso protocollo sperimentale (punti 1.-8.) anche al campione di acqua mantenuto al buio per cinque giorni (fornito dall'istruttore).

• **B.3.1 Riporta nel foglio risposte la temperatura del campione di acqua mantenuto al buio per cinque giorni.**

• **B.3.1 Riporta nel foglio risposte il colore del precipitato ottenuto utilizzando il campione di acqua mantenuto al buio per cinque giorni.**

• **B.3.1 Riporta nel foglio risposte il volume analizzato del campione di acqua mantenuto al buio per cinque giorni.**

• **B.3.2 Annota nel foglio risposte il volume di titolante utilizzato nella titolazione del campione di acqua mantenuto al buio per cinque giorni e calcola la concentrazione di O₂ disciolto esprimendola in mg/L, svolgendo i calcoli richiesti.**

• **B.3.3 Annota nel foglio risposte il volume di titolante utilizzato nella seconda titolazione del campione di acqua mantenuto al buio per cinque giorni e calcola la concentrazione di O₂ disciolto esprimendola in mg/L, svolgendo i calcoli richiesti.**

Determina il valore di BOD₅ calcolando la differenza tra la quantità di ossigeno disciolto nel campione di acqua prelevato all'inizio della prova e la quantità di ossigeno disciolto nel campione mantenuto al buio per cinque giorni.

Considera per i calcoli una variazione lineare tra i valori di ossigeno disciolto, la temperatura (dell'acqua).

• **B.4 Sulla base dei risultati e dei calcoli riportati nelle sezioni B.2 e B.3 determina nel foglio risposte il valore di BOD₅, svolgendo i calcoli richiesti.**

Nota: per riuscire a determinare il BOD₅ nel tempo a disposizione per la prova, è preferibile eseguire inizialmente i punti 2.-5. del protocollo sperimentale per entrambi i campioni di acqua a disposizione. Successivamente conviene eseguire una titolazione di ciascuno dei due campioni di acqua trattati (punti 5.-7. del protocollo sperimentale) e, qualora rimanga ancora tempo, si possono confermare i risultati delle titolazioni (punto 8. del protocollo sperimentale).

Confronta la quantità di ossigeno disciolto nel campione di acqua prelevato all'inizio della prova con il valore atteso sulla base della **Tabella 2**.

• **B.5 Sulla base dei risultati e dei calcoli riportati nella sezione B.2 confronta nel foglio risposte la quantità di O₂ disciolto nel campione di acqua prelevato all'inizio della prova con la quantità attesa sulla base del colore del precipitato e dei valori riportati in Tabella 2. Commenta anche l'andamento della solubilità di O₂ in acqua in funzione della temperatura.**

• **B.5 Sulla base dei risultati e dei calcoli riportati nelle sezioni B.2, B.3, B.4 commenta nel foglio risposte la differenza tra il contenuto di O₂ del campione di acqua prelevato all'inizio della prova con quello mantenuto al buio per cinque giorni.**