



**Consiglio Nazionale delle Ricerche**  
*Istituto per lo Studio degli Ecosistemi*  
 Verbania Pallanza  
 Laboratorio di idrochimica - metodi analitici ad uso interno  
 a cura di Gabriele TARTARI



## OSSIGENO DISCIOLTO

### metodo iodometrico secondo Winkler

#### PRINCIPIO DEL METODO

Titolazione volumetrica basata sull'ossidazione dell'idrossido di manganese (II) a stati di valenza superiori da parte dell'ossigeno disciolto nel campione; la reazione avviene in ambiente alcalino. Con la successiva acidificazione in presenza di ioduro, il manganese si riduce a Mn (II), liberando iodio in quantità equivalente all'ossigeno inizialmente disciolto nel campione. Lo iodio liberato viene titolato con sodio tiosolfato in presenza di tiodene o salda d'amido come indicatore.



Campioni acidificati pronti per la titolazione



Buretta digitale per la titolazione

#### INTERVALLO DI UTILIZZO E RIPETIBILITA'

Valori di concentrazione espressi in  $\text{mg L}^{-1}$

Intervallo di misura	LOD	LOQ	Ripetibilità	
			Concentrazione	R.S.D.
0,50 - 15,00	-	0,50	9,3	1,8

## REAGENTI

**I - Soluzione di cloruro di manganese (II):** sciogliere 426 g di cloruro di manganese (II) tetraidrato in circa 700 mL di acqua deionizzata e portare a volume finale di 1000 mL.

**II - Soluzione alcalina di ioduro - sodio azide:** sciogliere 500 g di sodio idrossido (o 700 g di KOH) e 135 g di sodio ioduro (o 150 g di KI) in circa 900 mL di acqua deionizzata; dopo che la soluzione si è raffreddata aggiungere sotto continua agitazione, 10 g di sodio azide ( $\text{NaN}_3$ ) sciolti precedentemente in circa 40 mL di acqua distillata; portare a volume finale di 1000 mL.

**Soluzione titolante:** sodio tiosolfato 0,01 N preparato da fiala a titolo esatto.

La verifica del titolo si esegue una volta al mese con potassio iodato 0,01 N (0,7133 g  $\text{KIO}_3$  in due litri). A circa 40 mL di acqua deionizzata si aggiungono con una pipetta a volume fisso 10 mL di  $\text{KIO}_3$  0,01 N, 0,5 mL di soluzione alcalina di ioduro - sodio azide e si acidifica con 1 mL di acido cloridrico al 37%.

Si titola con sodio tiosolfato 0,01 N, il volume teorico necessario è di 10 mL e si calcola la concentrazione reale dalla formula:

$$\text{Concentrazione reale sodio tiosolfato (N)} = \frac{10 \text{ mL teorici}}{\text{mL di sodio tiosolfato 0,01 N erogati}} \cdot 0,01 \text{ (N)}$$

**Acido cloridrico 37 %** per analisi.

**Indicatore:** tiodene (complesso amido-urea Prolabo Rhone Poulenc), una punta di spatola (0,5-0,8 g) in circa 25 mL di acqua deionizzata.

## APPARECCHIATURA

Per il prelievo sono necessarie bottiglie da 150 mL con tappo in vetro smerigliato tagliato a becco di flauto, tale forma facilita il riempimento totale ed evita il permanere di bolle d'aria quando si chiudono le bottiglie; per l'aggiunta dei reattivi utilizzare delle pipette automatiche a volume fisso di 1000  $\mu\text{L}$  evitando di fare entrare bolle d'aria con i reattivi.

In laboratorio per la titolazione utilizzare una pipetta a svuotamento da 50 mL e titolare con buretta automatica di tipo digitale in grado di misurare aggiunte di 0,01 mL di titolante.

Tutta la vetreria utilizzata va lavata con acqua di rete e risciacquata con acqua demonizzata.

## PROCEDIMENTO

**Campionamento:** prelevare il campione evitandone l'ossigenazione, prestando attenzione a non fare gorgogliare aria nella bottiglia e riempirla senza lasciare bolle d'aria all'interno.

Fissare immediatamente l'ossigeno aggiungendo 1,0 mL del reagente I (cloruro di manganese II) e 1,0 mL del reagente II (ioduro - sodio azide) immergendo i puntali delle pipette ben al di sotto della superficie del campione, chiudere con il tappo di vetro eliminando tutta l'aria ed agitare.

Il campione così fissato si conserva per circa 48 ore.

**Analisi:** quando il precipitato si è depositato lasciando il campione limpido, si toglie il tappo e si aggiunge un volume di acido cloridrico al 37% pari al volume lasciato libero dal tappo; si richiude

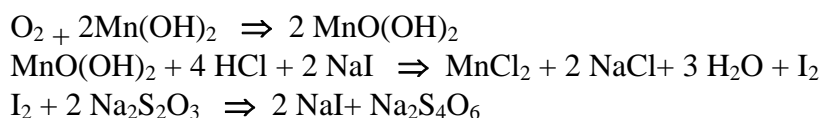
la bottiglia e la si agita fino a dissoluzione completa del precipitato con corrispondente rilascio di iodio I<sub>2</sub>.

Per la titolazione si pipettano 50 mL di campione in una beuta da 250 mL e si titolano immediatamente con la soluzione di sodio tiosolfato 0,01 N fino a colorazione giallo paglierino, si aggiunge circa 1 mL dell'indicatore tiodene che assume la colorazione blu e si prosegue la titolazione fino a viraggio incolore.

Il volume di sodio tiosolfato erogato dalla buretta verrà utilizzato per il calcolo della concentrazione di ossigeno.

## REAZIONI E CALCOLI

Le reazioni che avvengono tra l'ossigeno disciolto nel campione ed i reattivi sono le seguenti:



indicando con N la normalità del sodio tiosolfato e con V il volume in mL di sodio tiosolfato erogato dalla buretta al viraggio del tiodene, sapendo che il peso equivalente dell'ossigeno è 8, si avrà:

$$\text{Ossigeno disciolto (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{V \cdot N \cdot 1000 \cdot 8}{1000 \cdot 50} \cdot 1000$$

da cui nel caso la concentrazione N del sodio tiosolfato sia 0,001 N si ha:

$$\text{Ossigeno disciolto (mg L}^{-1}\text{)} = V \cdot 1,6$$

## CALCOLO DELLA PERCENTUALE DI SATURAZIONE

In limnologia la concentrazione di ossigeno disciolto è spesso espressa in percentuale di saturazione corrispondente al rapporto percentuale tra la concentrazione dell'ossigeno disciolto nel campione e la concentrazione corrispondente alla saturazione (pressione di 760 mm Hg) riferita alla temperatura misurata al prelievo. La percentuale di saturazione identifica lo scostamento dall'equilibrio (100%) tra l'ossigeno disciolto in acqua e quello gassoso atmosferico riferito alla quota della superficie libera del lago (sovrasaturazione % > 100, sotto saturazione % < 100).

Il calcolo è eseguito sulla base degli equilibri chimico fisici di dissoluzione dell'ossigeno tenendo conto della temperatura dell'acqua e dalla quota della superficie del lago; nel caso di misure in acque con un elevato contenuto di sali disciolti (acqua di mare) è necessario tener conto anche della salinità.

La percentuale di saturazione può essere velocemente ricavata da tabelle di conversione che riportano la solubilità dell'ossigeno al variare della temperatura oppure calcolandola seguendo diversi approcci chimico fisici; al CNR ISE di Verbania è utilizzato il criterio proposto da Mortimer (1981) la cui formula ripresa dall'articolo originale, è la seguente.

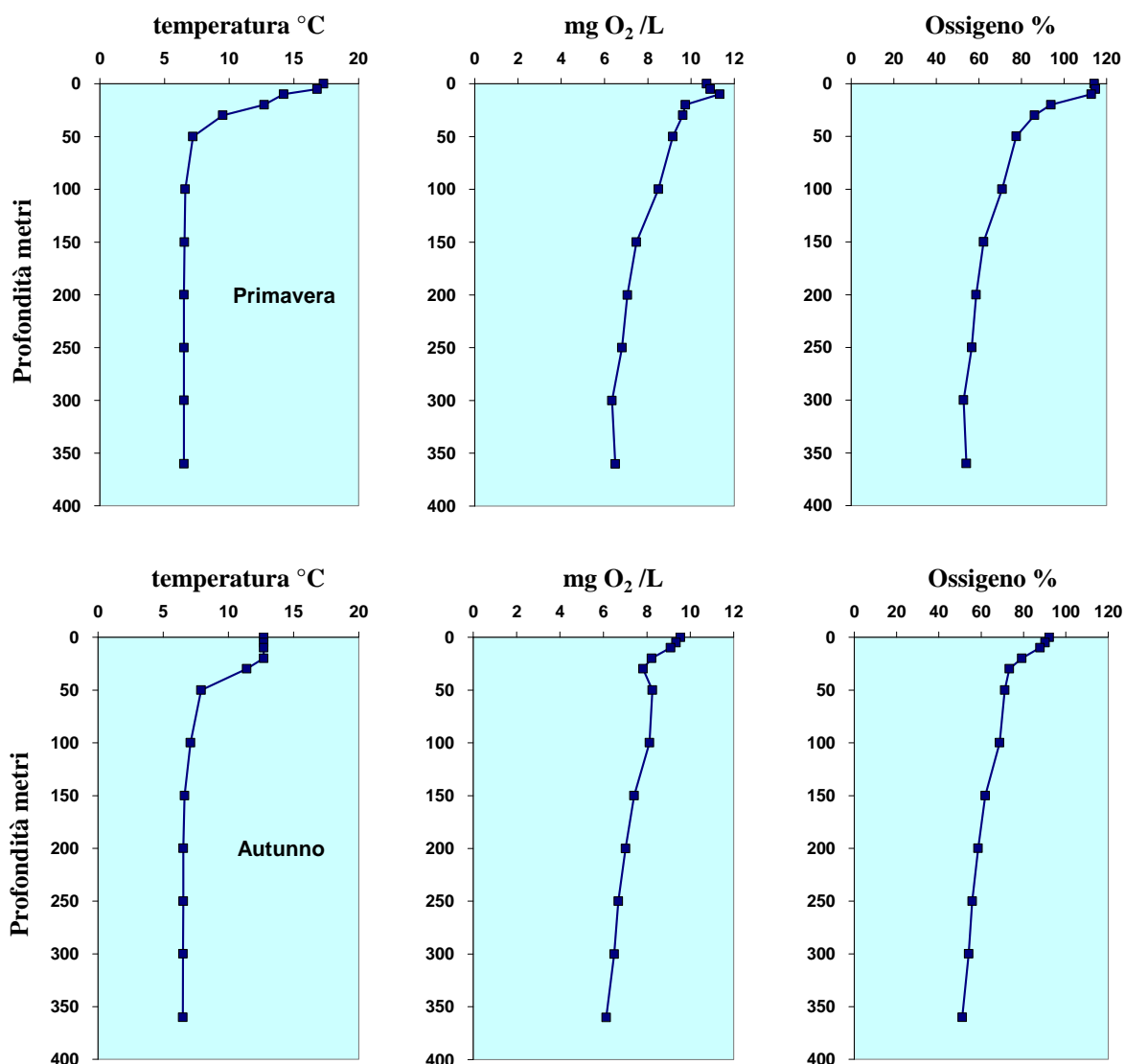
$$\ln C \cdot P = 7,7117 - 1,31403 \ln(t + 45,93) + 5,25 \ln(1 - h/44,3)$$

dove C è la concentrazione di ossigeno disciolto (mg O<sub>2</sub> dm<sup>-3</sup>), P è la pressione atmosferica (atm), t è la temperatura (°C) dell'acqua alla profondità del prelievo dell'ossigeno disciolto e h è la quota espressa in km.

Da questa espressione si ricava la percentuale di saturazione così calcolata:

$$\% \text{ saturazione} = 100 (\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}) e^{-(7,7117-1,31403 \ln((t \text{ } ^\circ\text{C}) +45,93)+5,25 \ln(1-(\text{quota km}) / 44,3))}$$

Nelle figure sottostanti sono riportati esempi di profili di temperatura, ossigeno disciolto e percentuale del Lago Maggiore alla massima profondità (360 m) in due diversi periodi stagionali, primavera e autunno.



## Riferimenti bibliografici

- APAT. IRSA-CNR. 2003. Metodi analitici per le acque. 4120 Ossigeno disciolto. Vol. 2. 1153 pp
- Golterman, H.L., R.S. Clymo & M.A.M. Ohnstand. 1978. Methods for physical and chemical analysis of fresh waters. I.B.P. Handbook No. 8, Blackwell, Oxford. 213 pp.
- Tartari, G.A. & R. Mosello. 1997. Metodologie analitiche e controlli di qualità nel laboratorio chimico dell'Istituto Italiano di Idrobiologia del Consiglio Nazionale delle Ricerche. Documenta Ist. ital. Idrobiol., 60: 160 pp.
- C. H. Mortimer. 1981. The oxygen content of air-saturated fresh waters over ranges of temperature and atmospheric pressure of limnological interest. SIL Mitteilungen, 22, 23 pp.
- Winkler, L.W. 1888. The determination of dissolved oxygen in water. *Berlin. Deut. Chem. Ges.* 21: 2843