

DETERMINAZIONE DEI CLORURI. TITOLAZIONE ARGENTOMETRICA CON INDICATORE COLORIMETRICO

0. Generalità e definizioni

La determinazione dello ione cloruro nelle acque destinate al consumo umano assume un'importanza fondamentale, in quanto i cloruri sono normalmente presenti in quasi tutti i tipi di acqua. La loro presenza, al di sopra di una soglia relativa di concentrazione, può impartire all'acqua caratteristiche organolettiche negative. La presenza dei cloruri in acque destinate al consumo umano può essere infatti considerata, in alcuni casi, come un indice di eventuale inquinamento antropico, che va rapportato ad altre indicazioni di tipo analitico ed ambientale.

1. Campo di applicazione

La procedura analitica viene utilizzata nella determinazione diretta degli ioni cloruro nelle acque destinate al consumo umano, siano esse sorgive, di falda o superficiali.

2. Principio del metodo

La procedura analitica si basa sulla determinazione degli ioni cloruro mediante titolazione con soluzioni di nitrato di argento (AgNO_3) 0,1 M in soluzione neutra o leggermente alcalina utilizzando cromato di potassio (K_2CrO_4) come indicatore.

In tali condizioni lo ione cloruro precipita quantitativamente come cloruro di argento (AgCl) di colore bianco azzurrognolo e, successivamente, si ha formazione di cromato di argento (Ag_2CrO_4) di colore rosso (indicatore).

3. Interferenze e cause di errore

La determinazione analitica del contenuto di ioni cloruro non è affetta da errori dovuti ad interferenze dei componenti normalmente presenti in acque destinate al consumo umano.

In presenza di ioni bromuro, ioduro e solfuro al di sopra delle concentrazioni di interferenza si ha la stessa reazione degli ioni cloruro, che pertanto risultano determinati in eccesso.

4. Campionamento e conservazione dei campioni

Prelevare i campioni in bottiglie di vetro o polietilene pulite con acido nitrico, detersivo e risciacquate con acqua distillata o demineralizzata. L'analisi va eseguita al più presto possibile; se necessario conservare i campioni al buio e a 4 °C per non più di 24 ore. I campioni devono essere riportati a temperatura ambiente prima della misura.

Il volume minimo di campione per la determinazione deve essere pari a 100 mL.

5. Apparecchiatura

Tutta la vetreria graduata utilizzata per l'esecuzione di questa analisi deve avere una precisione almeno equivalente alla classe "B" e preferibilmente deve essere di classe "A".

Attrezzatura di uso comune in laboratorio e:

5.1. Buretta graduata

Buretta da 25 mL; suddivisione 0,05 mL.

5.2. Agitatore elettromagnetico

Agitatore elettromagnetico provvisto di ancoretta agitatrice.

6. Reagenti

Nel corso dell'analisi, se non è altrimenti indicato, utilizzare solo reagenti di riconosciuta qualità analitica ed acqua distillata o acqua di purezza equivalente.

6.1. Soluzione di argento nitrato (AgNO_3) 0,1 M

La soluzione di titolante può essere preparata utilizzando fiale Normex reperibili in commercio od operando nel modo seguente: si pesano 17,000 g di nitrato di argento (AgNO_3), previamente essiccato in stufa a 105°C sino a peso costante e si introducono in un matraccio tarato da 1000 mL.

Dopo solubilizzazione della quantità pesata di nitrato di argento (AgNO_3), si porta a volume con acqua distillata. La soluzione preparata va conservata in bottiglia di vetro scuro.

6.2. Soluzione di potassio cromato (K_2CrO_4) 100 g/L (indicatore)

Pesare 10,000 g di potassio cromato (K_2CrO_4) in un matraccio tarato da 100 mL, solubilizzare e diluire a volume con acqua.

6.3. Soluzione di riferimento di cloruro di sodio (NaCl) 0,1 M

Pesare 5,844 g di cloruro di sodio (NaCl), previamente essiccato in stufa a 105°C sino a peso costante, ed introdurli in un matraccio tarato da 1000 mL. Solubilizzare e diluire a volume con acqua, indi omogeneizzare.

6.4. Soluzione di acido nitrico, (HNO_3) 0,1 M

Prelevare 6,7 mL di acido nitrico (HNO_3), $d = 1,4 \text{ g/mL}$, trasferirli in un matraccio tarato da 1000 mL. Diluire a volume con acqua, indi omogeneizzare.

6.5. Soluzione di sodio idrato, (NaOH) 0,1 M

Pesare 4,0 g di sodio idrato (NaOH) ed introdurli in un matraccio tarato da 1000 mL. Solubilizzare e diluire a volume con acqua, indi omogeneizzare.

6.6. Fenolftaleina indicatore, soluzione 5 g/L

Pesare 0,50 g di fenolftaleina in un matraccio tarato da 100 mL, aggiungere 55,0 mL di etanolo 95 % e solubilizzare. Portare a volume con acqua.

7. Procedura di misura

7.1. Standardizzazione della soluzione di nitrato di argento (AgNO_3) 0,1N

Questa procedura viene utilizzata solo nel caso che l'analista abbia preparato la soluzione di AgNO_3 per via ponderale senza ricorrere all'utilizzo di fiale Normex.

Trasferire mediante buretta 10,0 mL di soluzione di riferimento (6.3.) in una beuta da 250 mL, aggiungere 90 mL di acqua, introdurre una barretta agitatrice, porre su agitatore elettromagnetico e omogeneizzare.

Aggiungere 1 mL di potassio cromato (K_2CrO_4) (6.2.), regolare l'agitazione e titolare con la soluzione di argento nitrato (AgNO_3) 0,1 M sino a viraggio persistente.

Il titolo effettivo della soluzione di AgNO_3 risulta pertanto valutabile come:

$$M_{\text{eff}} = \frac{10 \cdot M}{V}$$

dove :

V = volume in mL della soluzione di AgNO_3 da standardizzare usati nella titolazione

M = molarità nominale della soluzione di AgNO_3 da standardizzare.

7.2. Determinazione

Prelevare 100 mL esatti di campione, oppure un volume inferiore esattamente misurato (V_0) e trasferirli in una beuta da 250 mL. Diluire eventualmente a 100 mL con acqua, introdurre una barretta agitatrice e qualche goccia di fenolftaleina (indicatore) (6.6), porre su agitatore elettromagnetico e agitare. Portare a giusto viraggio della fenolftaleina mediante aggiunta di sodio idrossido (NaOH) e/o acido solforico (H_2SO_4) 0,1 N.

Aggiungere 1 mL di cromato di potassio (K_2CrO_4) (6.2) e titolare con soluzione di AgNO_3 0,1 N aggiunta goccia a goccia sino a viraggio persistente (colore bruno - rossastro). Annotare il consumo di AgNO_3 0,1 M (V_1).

8. Calcolo ed espressione dei risultati

Il contenuto di ioni cloruro, espresso come mg/L di Cl^- è dato dalla seguente formula:

$$\text{mg/LCl}^- = \frac{V_1 \cdot M_{\text{eff}} \cdot 35,453 \cdot 1000}{V_0}$$

dove:

V_0 = volume in mL di campione prelevato per l'analisi (7.2);

V_1 = volume in mL di argento nitrato 0,1 M usati nella titolazione del campione (7.2);

M_{eff} = molarità effettiva della soluzione di argento nitrato 0,1 M calcolata come riportato in (7.1);

35,453 = peso atomico dello ione cloruro (Cl^-).

9. Precisione

Per i campioni di acqua sottoposta ad analisi e contenenti concentrazioni di ioni cloruro comprese tra 50 e 100 mg/L la deviazione standard percentuale accertata è di $\pm 0,6\%$, mentre a livelli inferiori di circa un ordine di grandezza la deviazione risulta di $\pm 1,6\%$.

BIBLIOGRAFIA

ISO 9297. Water Quality. Determination of Chloride. Silver Nitrate Nitration with Chromate Indicator. Mohr's method, 1989.
UNICHIM METODO 931, 1994.