

4080. Cloro attivo libero

Il cloro trova impiego in una vastissima gamma di produzioni: carta, fibre tessili, coloranti, solventi, plastiche, pitture, medicinali, insetticidi. È inoltre molto usato come sbiancante e come sterilizzante. Quest'ultima applicazione è largamente diffusa nel trattamento delle acque a scopo potabile, sia per l'abbattimento di sapori ed odori sgradevoli, sia, in più ampia misura, per la loro disinfezione, grazie all'elevata capacità ossidante.

Il cloro, infine, è impiegato nelle acque di raffreddamento e nelle acque di scarico industriali come algicida e battericida.

Il cloro attivo corrisponde alla somma del cloro disponibile libero (OCl^- e HOCl) e del cloro combinato disponibile (clorammine o altri composti con legami N-Cl, ad esempio dicloroisocianurato di sodio). Quando il cloro è presente nelle acque in forma disponibile, cioè in grado di agire come ossidante, i termini libero, disponibile, attivo e residuo, differentemente usati in letteratura, si equivalgono.

Il pH e la temperatura giocano un ruolo importante nella definizione delle specie presenti in un'acqua: all'aumentare del pH la specie prevalente è il cloro disciolto ($\text{Cl}_{2(\text{aq})}$). A pH 6 ed alla temperatura di 5°C il contenuto di cloro totale corrisponde a quello dell' HOCl , mentre a 25°C ed a pH 9, a parità di concentrazione di HOCl , il contenuto di cloro totale risulta circa 30 volte superiore.

1. Principio del metodo

Il metodo consente la determinazione del cloro libero (OCl^- , HOCl e $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$) e combinato (monocloroammina, dicloroammina e tricloroammina).

Il cloro libero ossida immediatamente una soluzione di N,N-dietil-p-fenilendiammina (DPD) a pH 6,2-6,5 con formazione di un composto colorato in rosso, la cui assorbanza viene misurata alla lunghezza d'onda di 510 nm.

L'adozione di opportune varianti nella procedura, relativamente all'aggiunta di ioduro di potassio e alla sequenza impiegata nell'aggiunta dei reattivi, consente la determinazione anche delle clorammine oltre che del cloro libero.

2. Campo di applicazione

Il metodo è applicabile ad acque naturali e di scarico. Operando con 100 mL di campione, il metodo si rivela idoneo a determinare concentrazioni di cloro comprese tra 0,03 e 5 mg/L o superiori, previa opportuna diluizione del campione.

3. Interferenze e cause di errore

La reazione colorimetrica deve essere condotta a temperatura ambiente; temperature elevate facilitano infatti la reazione di idrolisi delle cloroammine, determinando un aumento apparente delle concentrazioni del cloro libero.

Il controllo del pH riveste un'importanza fondamentale; bassi valori di pH impediscono la differenziazione fra cloro libero e monocloroammina e tra monocloro e dicloroammina, mentre valori elevati favoriscono reazioni con l'ossigeno.

L'ossigeno disciolto interferisce se presente in concentrazioni superiori a 10 mg/L; interferi-

scono inoltre composti clorurati ad azione ossidante come il diossido di cloro e composti ossidanti a medio ed alto potenziale ossidazione quali ozono, acqua ossigenata, cromati, bromo, iodio, bromoammine e iodoammine.

Il manganese allo stato ossidato interferisce, ma l'interferenza può essere corretta conducendo una determinazione preliminare in presenza di arsenito di sodio come avanti descritto (7.2.3).

Le interferenze di ferro (III) e rame (II) fino a 10 mg/L possono essere mascherate aggiungendo sequestranti tipo EDTA alla soluzione tampone o a quella reagente DPD. L'EDTA ha inoltre la proprietà di ritardare il deterioramento della soluzione di DPD dovuta all'ossidazione chimica ed elimina gli errori causati dalla presenza di ossigeno disciolto, impedendo eventuali reazioni catalitiche favorite dalla presenza di metalli in tracce.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il prelievo e la conservazione del campione devono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento". I risultati più attendibili nel dosaggio del cloro attivo si ottengono su campioni prelevati di fresco. Si consiglia il dosaggio sul posto del prelievo, evitando l'esposizione al calore, alla luce ed una forte agitazione.

Ove ciò non sia possibile riempire completamente il recipiente di campionamento evitando di lasciare aria tra liquido e tappo. Conservare al buio e a 4°C fino al momento dell'analisi, che dovrà eseguirsi al massimo entro 24 ore.

5. Apparecchiatura

5.1 Normale attrezzatura da laboratorio

5.2 Spettrofotometro per misure nel campo del visibile, munito di celle aventi cammino ottico di 1 cm.

L'impiego di celle con cammino ottico superiore (fino a 10 cm), consente di aumentare la sensibilità del metodo.

6. Reattivi

Tutti i reattivi devono essere puri per analisi e le soluzioni preparate con acqua distillata e/o deionizzata, esente da sostanze ossidanti o riducenti. Verificarne l'assenza con i seguenti saggi:

- a 100 mL di acqua aggiungere 1 g di ioduro di potassio e, dopo un minuto, 5 mL della soluzione tampone (6.2) e 5 mL di DPD (6.4); la soluzione deve restare incolore;
- a 100 mL di acqua aggiungere 0,1 mL di sodio ipoclorito (6.10) e, dopo due minuti, 5 mL della soluzione tampone (6.2) e 5 mL di DPD (6.4); la soluzione deve assumere una colorazione rosa.

6.1 Sale sodico diidrato dell'acido etilendiamminotetracetico (EDTA)

6.2 Soluzione tampone (pH=6,5)

In un matraccio contenente circa 800 mL di acqua, sciogliere 24 g di fosfato disodico (Na_2HPO_4) e 46 g di fosfato monopotassico (KH_2PO_4), aggiungere 100 mL di acqua in cui sono stati sciolti 0,8 g di sale disodico dell'acido etilendiamminotetracetico (6.1) e diluire il tutto ad 1 litro con acqua. La soluzione deve essere conservata in frigorifero per evitare che lo sviluppo di muffe provochi interferenze nella determinazione.

6.3 *Soluzione di acido solforico (1+3)*

Aggiungere lentamente 25 mL di acido solforico (H_2SO_4 , $d=1,84$) a 50 mL di acqua. Dopo raffreddamento, diluire a 100 mL con acqua.

6.4 *Soluzione di N,N-dietil-p-fenilendiammina (DPD)*

Sciogliere 1,5 g di N,N-dietil-p-fenilendiammina solfato pentaidrato in acqua insieme a 8 mL di acido solforico (1+3) (6.3) e 200 mg di EDTA (6.1). Diluire a 1 litro con acqua. Conservare la soluzione in bottiglia di vetro scuro e scartare la soluzione qualora il bianco dei reattivi fornisca un'assorbanza superiore a 0,002 utilizzando celle da 1 cm di cammino ottico.

6.5 *Ioduro di potassio in cristalli*

6.6 *Ioduro di potassio (5 g/L)*

Sciogliere 500 mg di ioduro di potassio in 100 mL di acqua. Conservare la soluzione in bottiglia di vetro scuro preferibilmente in frigorifero; scartare la soluzione quando si sviluppa un colore giallo.

6.7 *Acido acetico glaciale ($d=1,05$)*

6.8 *Soluzione di tiosolfato di sodio 0,01 N*

6.9 *Indicatore salda d'amido*

Stemperare in un mortaio 5-6 g di amido con alcuni millilitri di acqua fredda. Versare la pasta risultante in 1000 mL di acqua bollente. Lasciar depositare una notte e utilizzare il liquido sovrastante. La soluzione può essere stabilizzata aggiungendo per ogni litro di soluzione circa 1 g di acido salicilico.

6.10 *Soluzione di ipoclorito di sodio (0,1 g/L di cloro)*

Diluire opportunamente al momento dell'uso una soluzione commerciale a titolo noto. Effettuare il controllo del titolo nel seguente modo: introdurre 2 mL di acido acetico glaciale in una beuta contenente 25 mL di acqua; aggiungere circa 1 g di ioduro di potassio e 50 mL della soluzione (6.10). Miscelare accuratamente e titolare con la soluzione di tiosolfato di sodio (6.8) fino ad ottenere un colore giallo paglierino; aggiungere quindi 2 mL di soluzione di salda d'amido (6.9) e continuare a titolare fino a completa decolorazione della soluzione. Per risalire alla concentrazione di cloro attivo nella soluzione in esame applicare la seguente formula:

$$\text{Cloro (mg/L)} = \frac{a \cdot N \cdot 35,45}{V} \cdot 1000$$

dove:

a = volume (mL) di soluzione di tiosolfato di sodio impiegato per la titolazione del campione;

N = normalità del tiosolfato di sodio;

V = volume (mL) di campione prelevato;

35,45 = peso equivalente del cloro.

La soluzione va controllata settimanalmente.

6.11 *Soluzione di arsenito di sodio (5 g/L)*

Sciogliere 500 mg di arsenito di sodio ($NaAsO_2$) in 100 mL di acqua.

6.12 Soluzione concentrata di permanganato di potassio

Sciogliere 0,891 g di permanganato di potassio (KMnO_4) in un matraccio tarato da 1 litro e portare a volume con acqua.

6.13 Soluzione diluita di permanganato di potassio

Introdurre 10 mL della soluzione concentrata (6.12) in un matraccio tarato da 100 mL e portare a volume con acqua. Quando 1 mL di questa soluzione viene diluito a 100 mL con acqua viene prodotto un colore uguale a quello di 1 mg/L di cloro che abbia reagito con il reattivo (6.4).

7. Procedimento

7.1 Taratura

Effettuare la taratura utilizzando soluzioni di ipoclorito o di permanganato di potassio.

7.1.1 Taratura con soluzione di ipoclorito

In matracci da 100 mL preparare soluzioni di taratura aventi concentrazioni di cloro comprese tra 0,05 e 4 mg/L diluendo opportunamente la soluzione (6.10) con acqua. In altrettante beute da 250 mL trasferire 5 mL della soluzione tampone (6.2) e 5 mL della soluzione di DPD (6.4); entro 1 minuto dalla miscelazione di queste due soluzioni trasferire nelle beute il contenuto dei matracci tarati da 100 mL. Agitare e misurare entro due minuti l'assorbanza alla lunghezza d'onda di 510 nm. Tracciare la curva di taratura riportando in ascissa le concentrazioni del cloro e in ordinata i corrispondenti valori di assorbanza, corretti del valore del bianco. Controllare un punto della curva di taratura giornalmente e rifare la curva stessa ogniqualvolta viene ripreparata la soluzione di DPD.

7.1.2 Taratura con soluzione di permanganato di potassio

In matracci da 100 mL preparare soluzioni di taratura aventi concentrazioni di cloro comprese tra 0,05 e 4 mg/L diluendo opportunamente la soluzione (6.13) con acqua. Procedere quindi come descritto al punto 7.1.1 a partire dal secondo capoverso.

7.2 Determinazione

Si consiglia di utilizzare vetreria separata (incluse le celle dello spettrofotometro) per la determinazione del cloro libero e del cloro combinato, per evitare contaminazioni da parte dello ioduro di potassio.

7.2.1 Cloro libero

In una beuta avente capacità di 250 mL, contenente 5 mL di soluzione tampone (6.2) e 5 mL di soluzione di DPD (6.4), trasferire entro 1 minuto 100 mL di campione o una sua aliquota diluita a 100 mL con acqua.

Agitare e misurare subito l'assorbanza nelle stesse condizioni utilizzate per la taratura. Controllare che il pH della soluzione di misura sia compreso tra 6,2 e 6,5; in caso contrario aumentare l'aggiunta di tampone. Ricavare dalla curva di taratura la concentrazione C_1 . Con questo dosaggio viene determinato il cloro dovuto all'acido ipocloroso, allo ione ipoclorito e al cloro molecolare presente.

7.2.2 Cloro totale

Procedere come indicato al primo capoverso del punto 7.2.1. Aggiungere quindi 1 g di io-

duro di potassio (6.5), agitare e dopo 2 minuti esatti misurare l'assorbanza alla lunghezza d'onda di 510 nm. Ricavare dalla curva di taratura la concentrazione C_2 .

7.2.3 Correzione dell'interferenza del manganese

Se è presente manganese allo stato ossidato, prelevare 100 mL di campione o una sua aliquota diluita a 100 mL e porli in una beuta da 250 mL. Aggiungere 1 mL di arsenito di sodio (6.11) e miscelare. Aggiungere quindi 5 mL di soluzione tampone (6.2) e 5 mL di soluzione di DPD (6.4). Agitare e misurare l'assorbanza alla lunghezza d'onda di 510 nm. Ricavare dalla curva di taratura la concentrazione C_3 dovuta all'interferenza del manganese.

7.2.4 Cloro libero e cloro combinato come monocloroammina

Alla soluzione proveniente dal dosaggio del cloro libero (7.2.1) aggiungere 2 gocce (0,1 mL) di soluzione di ioduro di potassio (6.6). Miscelare e misurare immediatamente l'assorbanza alla lunghezza d'onda di 510 nm. Ricavare dalla curva di taratura la concentrazione C_4 .

7.2.5 Cloro libero e cloro combinato come monocloroammina e dicloroammina

Alla soluzione precedente (7.2.4) aggiungere alcuni cristalli (0,1 g) di ioduro di potassio; miscelare, attendere 2 minuti e misurare l'assorbanza alla lunghezza d'onda di 510 nm. Ricavare dalla curva di taratura la concentrazione C_5 .

7.2.6 Cloro libero e metà del cloro combinato come tricloroammina

In una beuta avente capacità di 250 mL aggiungere 100 mL di campione o una sua aliquota diluita a 100 mL con acqua e 2 gocce (0,1 mL) di soluzione di ioduro di potassio (6.6). Agitare e trasferire il contenuto in una seconda beuta da 250 mL in cui sono stati posti, immediatamente prima del trasferimento del campione nella prima beuta, 5 mL di soluzione tampone (6.2) e 5 mL di soluzione di DPD (6.4). Misurare immediatamente l'assorbanza alla lunghezza d'onda di 510 nm e ricavare dalla curva di taratura la concentrazione C_6 .

8. Calcoli

Il contenuto di cloro libero e totale si calcola nel modo seguente:

$$\begin{aligned}\text{Cloro libero (mg/L)} &= (C_1 - C_3) \\ \text{Cloro totale (mg/L)} &= (C_2 - C_3)\end{aligned}$$

Nel caso in cui si voglia calcolare anche il cloro combinato come monocloroammina, dicloroammina e tricloroammina si applicano le seguenti formule:

$$\begin{aligned}\text{Cloro (mg/L) (monocloroammina)} &= (C_4 - C_1) \\ \text{Cloro (mg/L) (dicloroammina)} &= (C_5 - C_4), \text{ in assenza di tricloroammina} \\ \text{Cloro (mg/L) (dicloroammina)} &= (C_5 - C_6), \text{ in presenza di tricloroammina} \\ \text{Cloro (mg/L) (tricloroammina)} &= 2(C_6 - C_1), \text{ in assenza di monocloroammina} \\ \text{Cloro (mg/L) (tricloroammina)} &= 2(C_6 - C_4), \text{ in presenza di monocloroammina}\end{aligned}$$

dove:

$C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6$ sono le concentrazioni ricavate dalla curva di taratura nel corso delle determinazioni 7.2.1-7.2.6.

9. Qualità del dato

Dati pubblicati dall'Organizzazione Mondiale della Sanità, relativi a misure di cloro libero e combinato effettuate da 25 laboratori hanno mostrato una precisione espressa come coefficiente di variazione, $CV (\%) = (\text{scarto tipo}/\text{valore medio}) \cdot 100$, del 20-28% ed un'accuratezza espressa come differenza percentuale tra il valore medio e il valore di riferimento del 16%.

BIBLIOGRAFIA

APHA, AWWA, WEF (1992): *"Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater"*, XX Ed., (Washington, APHA), 4-63/4-64.

DIN (1984): *"Gasformige Bestandteile (gruppe G). Bestimmung von freiem Chlor und Gesamtchlor (G4)"*, DIN 38408, teil 4, Berlin.

EPA (1979): *"Methods for chemical analysis of water and wastes"*, EPA 330.5 (Cincinnati, Environmental Research Center).

GEO Clifford White (1972): *"Handbook of Chlorination"*, Van Nostrand Reinhold Company, New York.

IRSA (1986): *"Criteri e limiti per il controllo dell'inquinamento delle acque"*, *Quad. Ist. Ric. Acque*, **75**, 485-488.

ISO (1985): *"Determination of free chlorine and total chlorine-Part 2: colorimetric method using N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine, for routine control purpose"*, International Standard 7393/2, 1st edition.

ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ (1997): *"Metodi per le acque destinate al consumo umano"*, Rapporti ISTISAN 97/8, 81-89.

PALIN A.T. (1967): *"Methods for the determination, in water, of free and combined available chlorine, chlorine dioxide and chlorite, bromine, iodine and ozone, using diethyl-p-phenylene diamine (DPD)"*, *J. Inst. Water Eng.*, **21**, 537.

UNICHIM (1974): *"Determinazione del cloro attivo, libero e totale"*, Unichim (Milano).

WHO (1982): *"Examination of water for pollution control"*, Pergamon Press (Oxford).