

DETERMINAZIONE DELLA DUREZZA TOTALE. METODO TITRIMETRICO ALL' EDTA

0. Generalità e definizioni

Con il termine “durezza” di un’acqua si identifica la caratteristica connessa alla limitata capacità dell’acqua a sciogliere saponi sodici e potassici quando siano presenti ioni bivalenti alcalino-terrosi (Ca^{2+} e Mg^{2+}) che determinano la precipitazione dei saponi stessi sotto forma dei corrispondenti sali di calcio e magnesio. Si distinguono diverse tipologie di durezza:

“ *Durezza temporanea* ”

E’ il contenuto salino attribuibile ai sali di calcio e magnesio sotto forma di bicarbonati. Questi quando sottoposti a riscaldamento, all’ebollizione precipitano come carbonati a seguito della perdita dell’anidride carbonica (CO_2) presente nel campione.

“ *Durezza permanente* ”

E’ il contenuto salino di un’acqua in ioni calcio e magnesio che non hanno subito trasformazioni a seguito del processo di ebollizione in quanto derivanti dalla ionizzazione o dalla dissociazione dei corrispondenti cloruri, nitrati, solfati, ecc.

“ *Durezza totale* ”

E’ il contenuto in ioni calcio e magnesio espresso come carbonato di calcio (CaCO_3), che corrisponde alla somma della durezza permanente e della durezza temporanea. Questa viene determinata sull’acqua prima di essere sottoposta a trattamento termico.

La durezza temporanea viene pertanto valutata come differenza tra la durezza totale e la durezza permanente.

1. Campo di applicazione

La procedura analitica viene utilizzata per le acque sorgive, di falda, di fiume, di lago e acque da destinare al consumo umano dopo adeguati trattamenti.

2. Principio del metodo

La procedura analitica si basa sulla titolazione complessometrica degli ioni calcio e magnesio, disciolti nel campione tamponato a pH 10, con una soluzione di sale disodico dell’acido etilendiamminotetracetico (EDTA) in presenza di eriocromo T come indicatore. In tali condizioni il campione da titolare assume un colore rosso-violetto che al raggiungimento del punto equivalente (quando tutti gli ioni calcio e magnesio sono stati complessati dell’EDTA) vira al blu.

3. Interferenze e cause di errore

In acque con elevato contenuto di altri ioni alcalino-terrosi e di ioni metallici appartenenti al terzo gruppo, la determinazione della *durezza totale* può essere affetta da errori in eccesso rispetto al valore calcolato a partire dal contenuto reale in ioni calcio e magnesio. Ciò è dovuto al consumo di EDTA da parte dei suddetti ioni polivalenti interferenti.

4. Campionamento e conservazione dei campioni

Prelevare i campioni in bottiglie di vetro o polietilene, pulite con acido cloridrico, 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".

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 EDTA 0,01 M

Essiccare per 2 ore a 80°C il sale disodico diidrato dell'EDTA ($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$); pesare 3,725 g di sale essiccato, scioglierlo in acqua e portare al volume di 1000 mL in un matraccio tarato. Conservare la soluzione di EDTA in bottiglia di polietilene e controllare la sua concentrazione periodicamente.

6.2. Soluzione tampone di ammonio cloruro (NH_4Cl) e del sale di sodio e magnesio dell'EDTA

Sciogliere 67,5 g di ammonio cloruro (NH_4Cl) in 570 mL di soluzione di ammoniaca al 25% m/m, aggiungere 5,0 g del sale di sodio e magnesio dell'EDTA e portare a 1000 mL con acqua.

6.3. Soluzione di ione calcio di riferimento ($CaCO_3$ 0,01 M)

Essiccare circa 2,0 g di $CaCO_3$ puro per 2 ore a 150°C, lasciare raffreddare a temperatura ambiente in essiccatore. Pesare 1,0010 g di $CaCO_3$ essiccato, porre in una beuta da 500 mL, inumidire con acqua, aggiungere goccia a goccia una soluzione di HCl 4 mL/L finché il carbonato sia disciolto. Evitare un eccesso di acido; aggiungere 200 mL di acqua e bollire per alcuni minuti per liberare la CO_2 dalla soluzione. Raffreddare a temperatura ambiente, aggiungere alcune gocce di indicatore rosso metile, aggiungere ammoniaca 3 M finché la soluzione ritorna di colore arancio. Trasferire quantitativamente la soluzione in un matraccio tarato da 1000 mL, portare a volume con acqua ed omogeneizzare.

Versione on-line su sito www.iss.it

6.4. Indicatore nero eriocromo T (MB 11) [sale sodico dell'acido (1-idrossi-2-naftilazo)-2-naftol-6 nitro-4-solfonico]

Miscelare accuratamente 0,2 g di MB 11 ($C_{20}H_{12}N_3O_7SNa$) in 75 mL di trietanolammina e 25 mL di etanolo. In alternativa al "mordent black" si può usare come indicatore l'eriocromo T (nero).

7. Procedure di misura

7.1. Standardizzazione della soluzione di EDTA (6.1.)

Standardizzare la soluzione (6.1.) verso la soluzione di riferimento di ioni calcio (6.3.) tramite la procedura descritta al punto (7.2.), usando 20 mL della soluzione di riferimento di ioni calcio (6.3.) diluiti a 50 mL con acqua. La concentrazione C_1 della soluzione di EDTA, espressa in moli/L, è data da:

$$C_1 = \frac{C_2 \cdot V_1}{V_2}$$

dove:

- C_2 = concentrazione, espressa in moli/L, della soluzione di riferimento di ioni calcio (6.3.);
- V_1 = volume, espresso in mL, della soluzione di riferimento di ioni calcio (nel nostro caso 20 mL);
- V_2 = volume, espresso in mL, di soluzione di EDTA usato per la standardizzazione.

7.2. Determinazione

Per mezzo di una pipetta tarata, trasferire 50,0 mL del campione da analizzare in una beuta da 250 mL, aggiungere 4 mL di tampone (6.2.) e circa 0,2 g di indicatore MB 11 (6.4.). Agitare e titolare immediatamente con la soluzione di EDTA (6.1.) tramite buretta e sotto continua agitazione. Titolare piuttosto rapidamente all'inizio e più lentamente verso la fine; il punto finale si raggiunge quando il colore cambia al blu netto. Il colore non dovrebbe cambiare aggiungendo un'ulteriore goccia di soluzione di EDTA.

8. Calcolo ed espressione dei risultati

La durezza totale può essere espressa secondo scale di riferimento di tipo francese (F), tedesco (T) ed inglese (I).

In Tabella 1 sono riportati i fattori di conversione tra le diverse scale di riferimento e la conversione al contenuto in mg/L di $CaCO_3$ e in mg/L di CaO.

La durezza, espressa in gradi francesi °F, è data da:

$$\text{Durezza (}^\circ\text{F)} = \frac{V_3 \cdot M \cdot 10}{V_4}$$

dove:

- V_3 = volume, in mL, consumato per la titolazione del campione (7.2.);
- M = molarità esatta della soluzione di EDTA (6.1.);
- V_4 = volume, in mL, del campione esaminato.

Versione on-line su sito www.iss.it

Tabella 1. - Durezza delle acque: confronto e corrispondenza tra le varie unità di misura ^(a).

Unità di misura	° F	° T	° I	CaCO ₃ (mg/L)	CaO (mg/L)
1° F	1	0,56	0,7	10	5,6
1° T	1,79	1	1,25	17,9	10
1° I	1,43	0,8	1	14,3	8
CaCO ₃ (mg/L)	0,1	0,056	0,069	1	0,56
CaO (mg/L)	0,179	0,1	0,125	1,79	1

(a): ° F = gradi francesi, ° T = gradi tedeschi, ° I = gradi inglesi.

9. Precisione ed accuratezza del metodo

Al presente l'accuratezza e la precisione del metodo non vengono indicati.

BIBLIOGRAFIA

- ISO 6059. Water Quality. Determination of the Sum of Calcium and Magnesium - EDTA titrimetic method, 1984.
- DIN 38406/3. Determination of Calcium and Magnesium, 1983.
- IRSA-CNR-C013. Determinazione del Magnesio nelle Acque, 1986.
- UNICHIM METODO 935, 1994.