



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



## ALCALINITÀ TOTALE ed ACIDITÀ FORTE

### titolazione potenziometrica con i metodi di Gran e due punti finali

#### PRINCIPIO DEL METODO

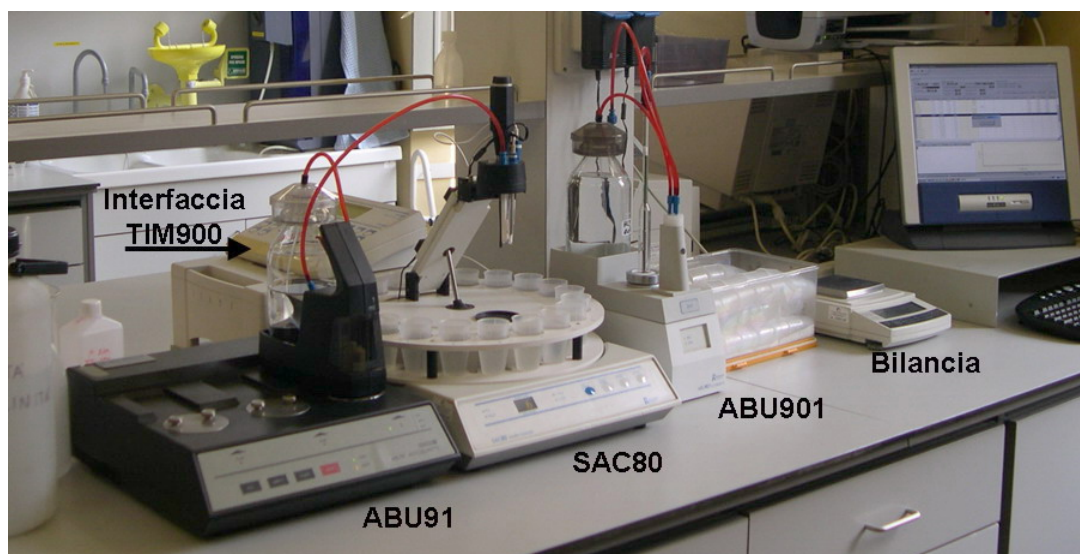
Titolazione volumetrica acido base dove gli ioni alcalini (in grado di accettare protoni) presenti nel campione vengono neutralizzati dall'aggiunta di titolante (acido cloridrico) eseguita da una buretta automatica.

La lettura in continuo del pH permette di dosare le aggiunte di titolante fino al raggiungimento del pH inferiore al punto di flesso della titolazione (pH inferiore a 4,5), sotto questa soglia vengono eseguite sei aggiunte costanti di titolante nell'intervallo di pH 4,5 - 3,5 e dai valori di pH ottenuti per ciascuna aggiunta viene calcolata l'alcalinità per regressione lineare secondo Gran (Gran 1952, Migdley 1979).

La determinazione a due punti finali è una semplificazione del metodo di Gran dove i volumi di acido necessario per raggiungere i due punti finali pH 4,5 e pH 4,2 vengono utilizzati per estrapolare per via geometrica il valore di alcalinità (A.P.H.A. 1992).

Per campioni con alcalinità inferiore a  $0,3 \text{ meq L}^{-1}$  si consiglia di utilizzare il solo metodo di Gran. Con il metodo di Gran in assenza di alcalinità (pH minore di 5,5) viene determinata l'acidità forte. Queste determinazioni dell'alcalinità e dell'acidità vengono eseguite con il programma di gestione della buretta wAlk05, appositamente studiato per queste determinazioni ed operante in ambiente Microsoft Windows.

In figura si può vedere il sistema di titolazione composto dall'interfaccia TIM900 connessa al personal computer, alle burette ABU901 da 2 mL e ABU91 da 1 mL, l'autocampionatore SAC80 e la bilancia tecnica per la misura gravimetrica del volume di campione titolato attualmente in uso con il programma wAlk05 nel laboratorio del CNR ISE di Verbania Pallanza.



## DESCRIZIONE DEI METODI

### Definizione di alcalinità totale

L'alcalinità totale è la capacità di un'acqua di neutralizzare gli acidi, corrispondente alla somma delle basi titolabili da un acido. In acque naturali con pH inferiore a 8,5 l'alcalinità totale è prevalentemente dovuta al contenuto di bicarbonati, mentre a pH superiori essa rappresenta il contenuto di bicarbonati, carbonati e ioni idrossido (Fig. 1); all'alcalinità totale possono contribuire anche borati, fosfati, silicati o altre basi, quando presenti nel campione.

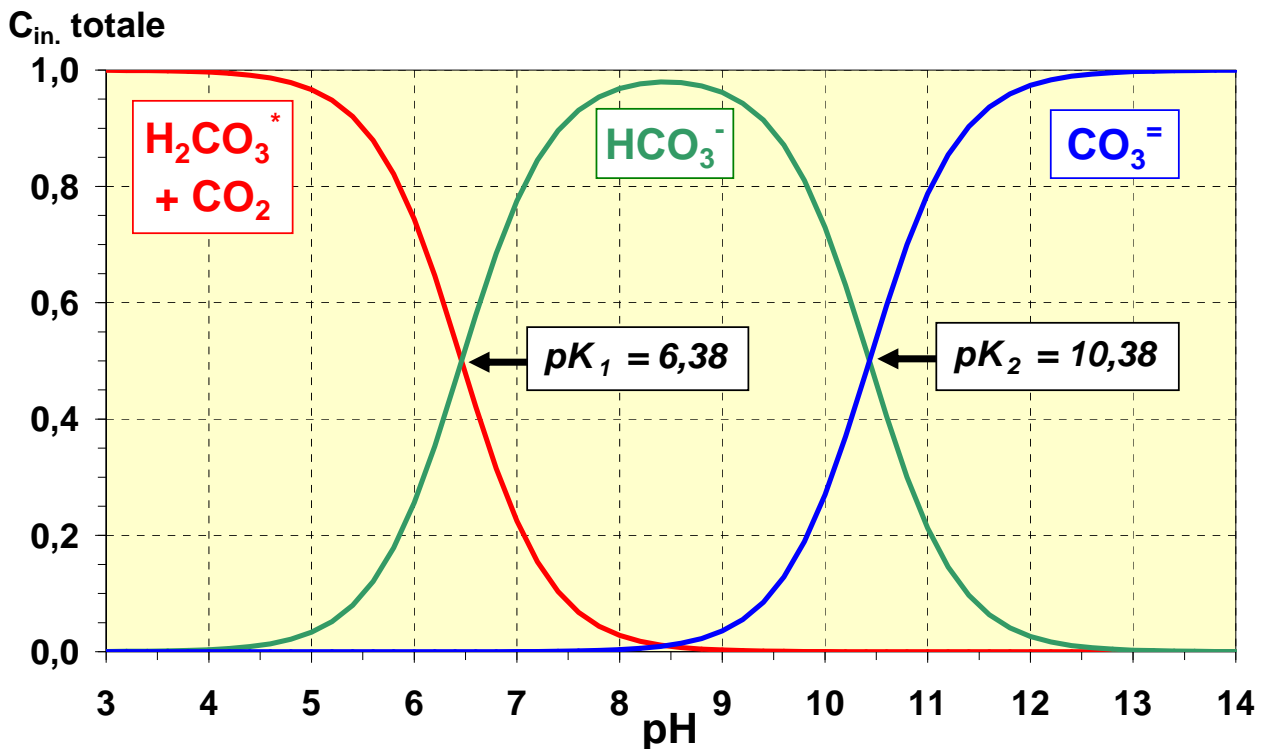


Fig. 1. Curve relative agli equilibri delle forme del carbonio inorganico con il loro grado di dissociazione ( $C_{in. totale} = 1 = 100\%$ ) in funzione del valore di pH.

La figura 1 descrive la distribuzione delle varie forme di carbonio inorganico totale; come si può vedere nelle acque naturali con pH solitamente inferiore a 8,5 la forma prevalente è quella dei bicarbonati ( $HCO_3^-$ ), mentre i carbonati ( $CO_3^{=}$ ) cominciano ad essere presenti solo con pH superiori a 8,5 per raggiungere la massima concentrazione a pH 12,5-13.

Per questo motivo nel bilancio ionico il valore in  $meq L^{-1}$  di alcalinità totale ottenuto nella titolazione di campioni con  $pH < 8,5$ , viene associato unicamente ai bicarbonati.

Dallo stesso grafico si vede come a pH inferiore a 4,5 tutto il carbonio inorganico è nella forma di acido carbonico e  $CO_2$  disciolta ( $H_2CO_3^* + CO_2$ ) dove a sua volta l'acido carbonico asteriscato è completamente dissociato in:

$$H_2CO_3^* \rightarrow CO_2 + H_2O.$$

Vengono inoltre riportate le costanti all'equilibrio di dissociazione ( $pK_1$  e  $pK_2$  a  $20^\circ C$  e 1 atm) per le acque dolci.

Per una più approfondita trattazione di questo argomento applicato alle acque naturali, vedere Stumm & Morgan. (1996) al capitolo 4 "Dissolved carbon dioxide" e Neal (2001).

Il grafico di una titolazione di un'acqua naturale con acido cloridrico, viene riportato nella figura 2 con gli andamenti di pH, concentrazione idrogenionica e derivata prima ( $\Delta\text{pH}/\Delta\text{mL}$ ) in funzione delle aggiunte del titolante HCl. Questo grafico riassume i concetti su cui si basano i metodi, qui descritti, di Gran e a due punti finali per la determinazione dell'alcalinità totale.

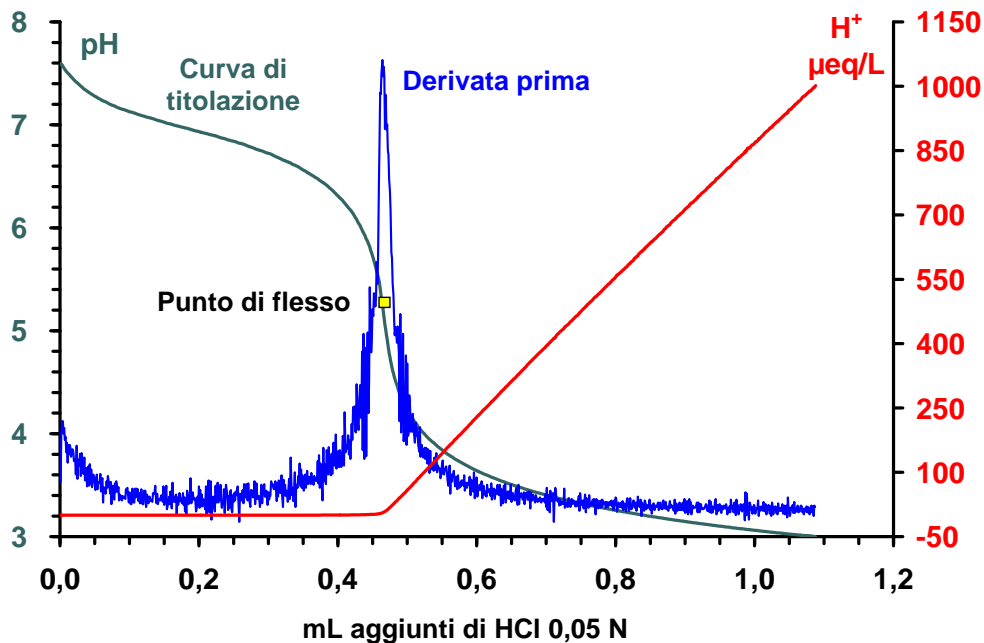


Fig. 2. Andamento del pH e della concentrazione idrogenionica durante la titolazione con acido; la derivata prima evidenzia il punto di flesso della titolazione.

### Determinazione del punto di equivalenza con il metodo di Gran

La titolazione con regressione secondo Gran costituisce il metodo più preciso per la determinazione dell'alcalinità totale, ed è particolarmente indicato a basse concentrazioni.

Il metodo prevede di eseguire una serie di aggiunte costanti del titolante acido oltre il punto di flesso (pH 4,5) al fine di eseguire una regressione lineare tra il volume aggiunto e la funzione  $F_1$  di Gran che è direttamente correlata alla concentrazione idrogenionica.

Nel programma *wAlk05* la lettura in continuo del pH, contemporanea all'aggiunta di titolante, permette di procedere nella titolazione con aggiunte costanti fino a quando non viene superata la soglia di pH di inizio del metodo di Gran (punto di flesso a pH 4,5); superato questo valore il metodo prevede una serie di aggiunte costanti pari al numero di punti specificati (5-20), registrando per ciascuna aggiunta il volume di titolante erogato ed il corrispondente valore di pH.

Il valore di  $F_1$  secondo Gran viene calcolato per ogni aggiunta dall'equazione seguente:

$$F_1 \text{ di Gran} = (\text{volume titolato} + \text{volume aggiunto}) \cdot 10^{-\text{pH}}$$

Per regressione lineare tra le aggiunte di titolante, eseguite sotto il pH di inizio, ed i valori  $F_1$  di Gran, si ottiene una retta che interseca l'asse del volume  $V_0$  al punto di equivalenza.

L'alcalinità totale viene quindi calcolata dalla seguente equazione dove  $N_{\text{Ac}}$  è la normalità dell'acido titolante:

$$\text{Alcalinità totale (meq L}^{-1}\text{)} = \frac{V_0 \cdot N_{\text{Ac}} \cdot 1000}{\text{volume di campione titolato (mL)}}$$

Un esempio di determinazione dell'alcalinità totale con regressione di Gran viene riportata qui di seguito ed in figura 3.

Volume del campione titolato	30	mL
pH iniziale del campione	7,59	
Titolante acido cloridrico	0,0508 N	

pH	Volume di HCl erogato (mL)	F1 di Gran • 10 <sup>3</sup>
4,473	0,485	1,027
4,391	0,489	1,238
4,297	0,495	1,539
4,201	0,503	1,920
4,133	0,509	2,248
4,065	0,516	2,629

Regressione lineare:  $F1 \text{ di Gran} = 51,15 \cdot \text{volume HCl in mL} - 23,78$   
 coefficiente di correlazione lineare  $r = 0,99971$

$$\text{volume all'intercetta } V_0 = \frac{23,78}{51,15} = 0,465 \text{ mL}$$

$$\text{Alcalinità totale} = \frac{0,465 \cdot 0,0508 \cdot 1000}{30} = 0,787 \text{ meq L}^{-1}$$

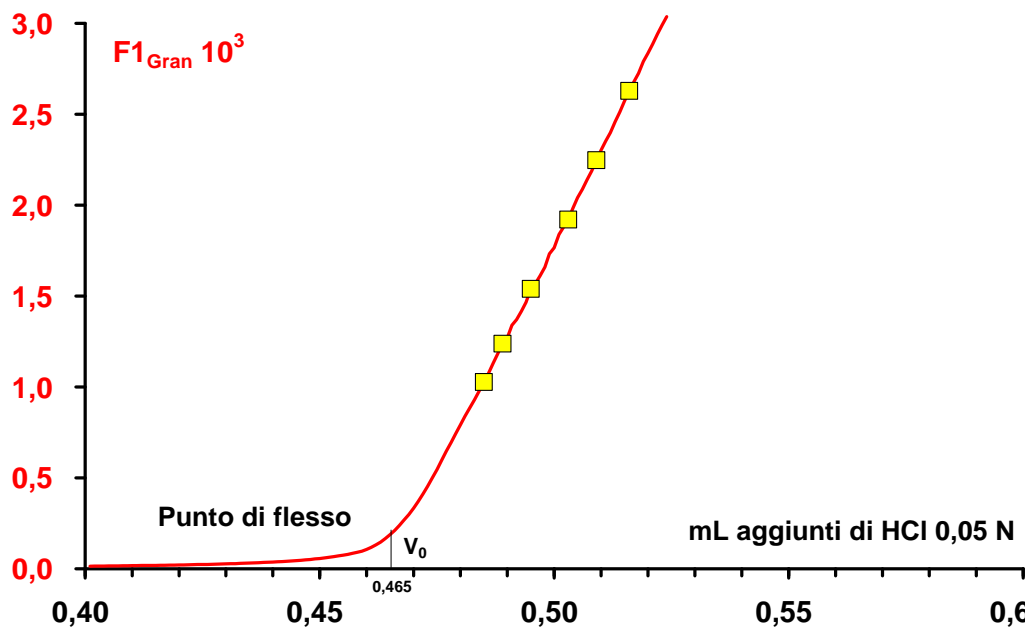


Fig. 3. Esempio di estrapolazione del valore di intercetta in ml da una regressione di Gran per il calcolo dell'alcalinità totale.

### Determinazione del punto di equivalenza con il metodo a due punti finali

La lettura in continuo del pH, contemporanea all'aggiunta del titolante, permette di condurre la titolazione ad un primo punto finale avente pH compreso tra 4,5 e 3,5 (valore comunemente utilizzato pH 4,5), raggiunto questo primo *end point*, e memorizzando il volume di acido erogato  $V_1$ , la titolazione prosegue fino al secondo *end point*, rigorosamente di 0,3 unità di pH inferiori al primo *end point*, memorizzando il volume erogato  $V_2$ .

La variazione di 0,3 unità di pH corrisponde ad un raddoppio della concentrazione idrogenionica, così che il punto di equivalenza della titolazione può essere calcolato per semplice estrapolazione come riportato in figura 4; l'alcalinità totale viene poi calcolata dalla seguente equazione dove  $N_{Ac}$  è la normalità dell'acido titolante:

$$\text{Alcalinità totale (meq L}^{-1}\text{)} = \frac{(2V_1 - V_2) \cdot N_{Ac} \cdot 1000}{\text{volume di campione titolato (mL)}}$$

Questo metodo può essere considerato come una titolazione di Gran ottenuta per regressione su due punti opportunamente scelti al fine di semplificare i calcoli; questa semplificazione però rende la determinazione meno precisa del metodo di Gran, in quanto un piccolo errore nella determinazione di  $V_1$  e  $V_2$  e si ripercuote pesantemente sul calcolo dell'alcalinità. Per questo motivo nell'analisi di campioni a basso contenuto di alcalinità dove i volumi di titolante aggiunti sono molto piccoli ( $10 \div 100 \mu\text{L}$ ) è consigliabile utilizzare il metodo di Gran. A questo scopo nel programma wAlk05 è stata introdotta la soglia di Gran sotto il cui valore di alcalinità la titolazione prosegue oltre i due punti finali con la regressione secondo Gran eseguita su sei aggiunte.

Valori di alcalinità totale superiori alla soglia di Gran (solitamente  $0,3 \text{ meq L}^{-1}$ ) vengono calcolati solo con il metodo a due punti finali.

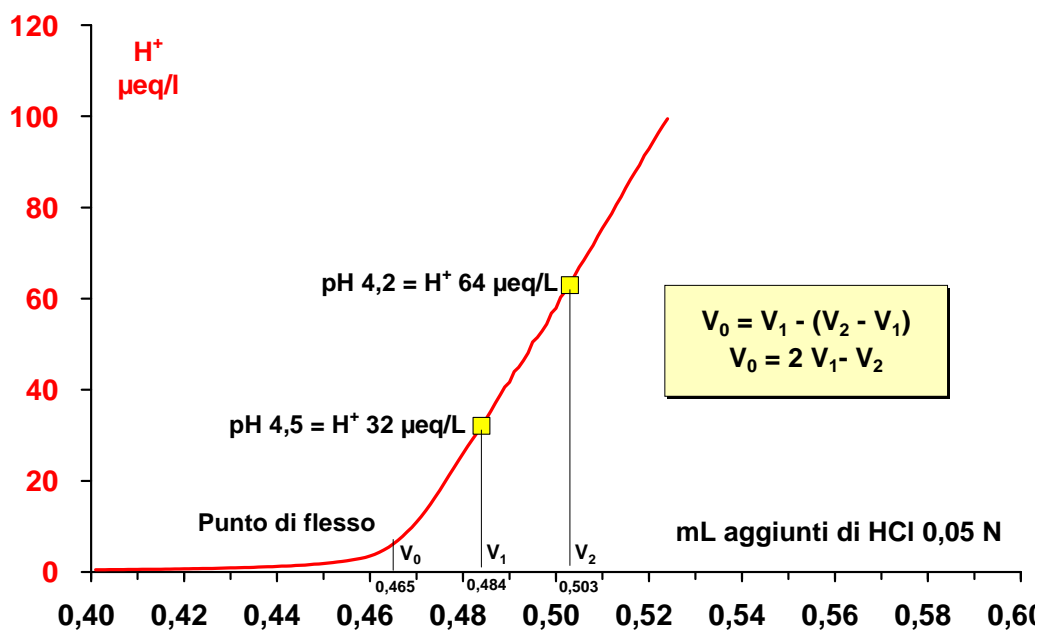


Fig. 4. Particolare dell'andamento della concentrazione idrogenionica in prossimità dei punti finali a pH 4,5 e pH 4,2 con il calcolo per l'estrapolazione del punto di flesso della titolazione con il metodo a due punti finali.

### Definizioni di acidità

Al fine di chiarire meglio i concetti di acidità, vengono di seguito riportate le definizioni di acidità forte, debole e totale.

- L'**acidità forte**, o acidità libera, è il contenuto di acidi forti (dissociati) quali gli acidi minerali solforico, nitrico e cloridrico e di eventuali altri acidi (ad esempio acido formico) completamente dissociati al pH di titolazione ( $\text{pH} > 4$ ); può essere determinata per titolazione con il metodo delle aggiunte utilizzando un acido forte come titolante.  
Nella maggior parte delle acque l'acidità forte corrisponde all'attività dello ione idrogeno ed è calcolabile dal pH ( $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$ ).
- L'**acidità debole** è rappresentata dal contenuto di acidi o basi deboli (parzialmente dissociati) in grado di accettare ioni idrossido.
- L'**acidità totale** è la somma dell'acidità forte (acidi dissociati) e dell'acidità debole (parzialmente dissociati) e rappresenta la capacità di un'acqua di neutralizzare le basi forti; viene normalmente determinata per titolazione con una base forte.

Per ulteriori chiarimenti sulla determinazione dell'acidità debole e totale si rimanda a Galloway 1979, Molvaersyr 1983, McQuarcker 1983 e Stumm & Morgan. (1996).

### Determinazione dell'acidità forte

Il programma *wAlk05* utilizzato con il metodo di Gran su campioni a pH inferiore a 5,5 è in grado di determinare l'acidità forte. In questo caso il metodo di Gran è utilizzato come metodo delle aggiunte, con regressione lineare sulle aggiunte ed estrapolazione dell'acidità forte ad aggiunta zero.

Un esempio di determinazione dell'acidità forte con regressione di Gran viene riportata qui di seguito ed in figura 5.

Volume del campione titolato	74,3 mL
pH iniziale del campione	4,56
Titolante acido cloridrico	0,0508 N

pH	Volume di HCl erogato (mL)	F1 di Gran • 10 <sup>3</sup>
4,44	0,020	2,698
4,32	0,040	3,558
4,24	0,060	4,279
4,17	0,080	5,029
4,11	0,100	5,775
4,05	0,120	6,633

Regressione lineare:  $\text{F1 di Gran} = 38,68 \cdot \text{volume HCl in mL} + 1,95$   
coefficiente di correlazione lineare  $r = 0,99962$

$$\text{volume all'intercetta } V_0 = \frac{-1,95}{38,68} = -0,051 \text{ mL}$$

$$\text{Acidità forte} = - \frac{-0,051 \cdot 0,0508 \cdot 1000}{74,3} = 0,035 \text{ meq L}^{-1}$$

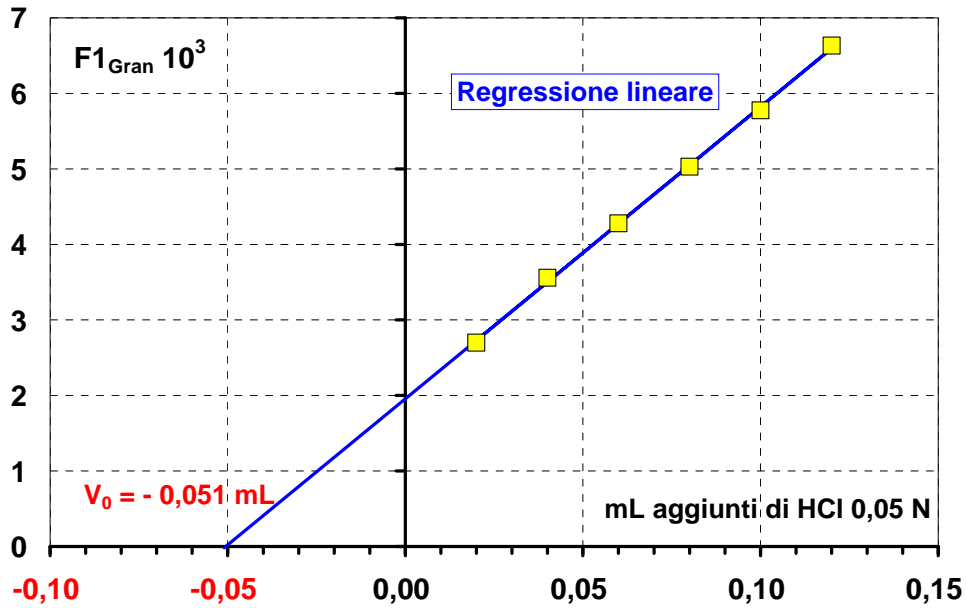


Fig. 5. Esempio di estrapolazione del valore di intercetta in mL da una regressione lineare di Gran per il calcolo dell'acidità forte.

### INTERVALLO DI UTILIZZO E RIPETIBILITÀ

Il intervallo di utilizzo di questo metodo è generalmente compreso tra 0 e 5 meq L<sup>-1</sup>, campioni con alcalinità più elevata possono comunque essere analizzati diminuendo il volume titolato fino a 20ml o aumentando la concentrazione dell'HCl titolante (ad esempio 0,1 o 0,5 N).

Nella figura 5 vengono riportati i valori di ripetibilità ottenuti nel laboratorio di idrochimica del CNR-ISE dall'anno 1989 dall'analisi delle carte di controllo; ogni valore rappresentato è ottenuto da una serie di almeno 30 determinazioni eseguite in giorni diversi sullo stesso campione.

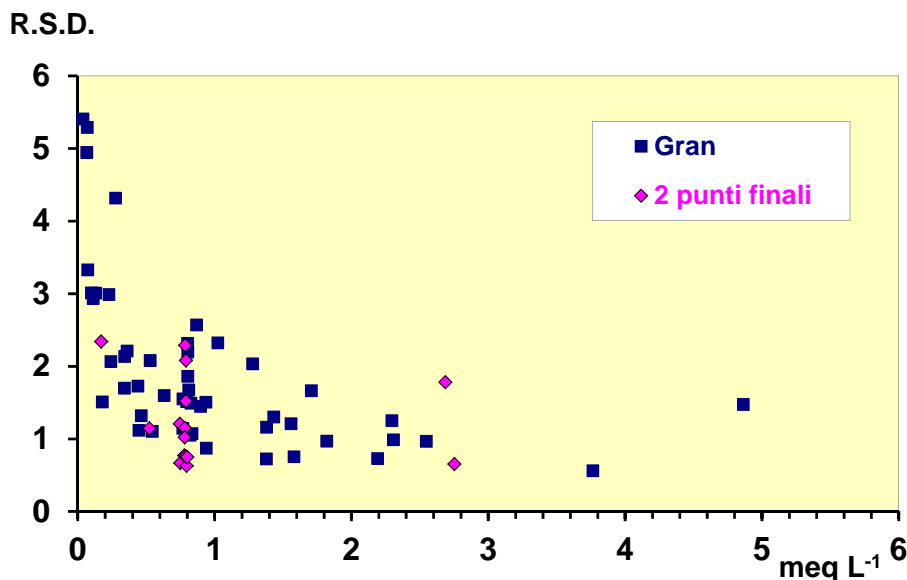


Fig. 6. Andamento dei valori di ripetibilità espressi come R.S.D. ottenuti dall'analisi delle carte di controllo presso il CNR-ISE dall'anno 1989.

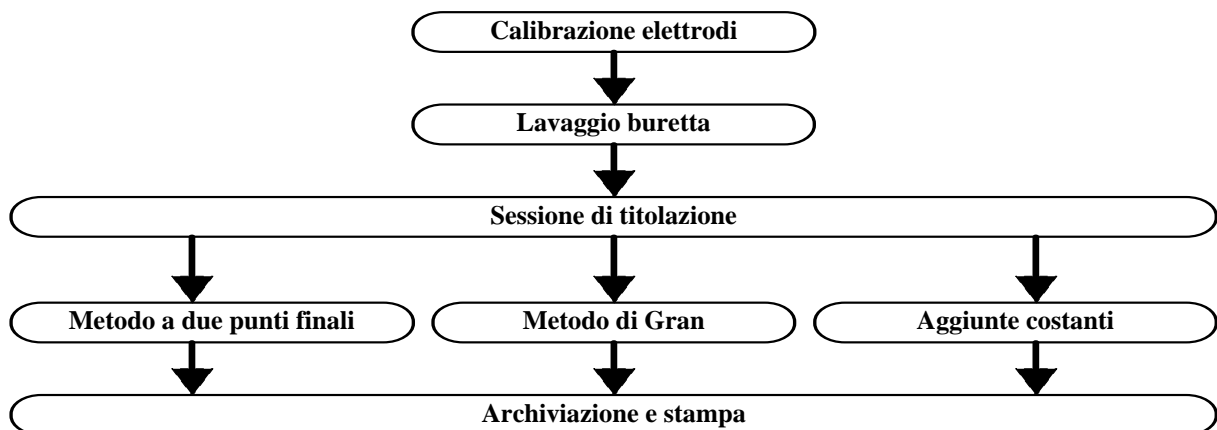
## STRUMENTAZIONE UTILIZZATA

Interfaccia di comunicazione Radiometer TIM900 *Titration Manager* connessa al *personal computer* tramite la porta seriale COM, alle burette automatiche Radiometer ABU91 o ABU901, all'autocampionatore Radiometer SAC80 a 20 posizioni con supporto per elettrodi ed agitatore meccanico; per la misura dei volumi dei campioni viene utilizzata una bilancia tecnica (risoluzione 0,001 g) connessa al *personal computer*.

Programma per la determinazione dell'alcalinità totale e dell'acidità forte denominato *wAlk05* che è stato appositamente sviluppato per questa determinazione nel laboratorio di idrochimica del CNR-ISE, ed è scritto in linguaggio Borland Delphi per l'ambiente Microsoft *Windows XP*.

### Descrizione del programma *wAlk*

Il programma *wAlk05* permette la gestione completa del processo di titolazione con le burette Radiometer ABU 91 o ABU901; esso è composto da un modulo per la sessione di titolazione e da alcuni moduli di utilità per le operazioni accessorie, la documentazione e la gestione degli archivi dati. I diversi moduli sono richiamabili separatamente da menù, ma la tipica sequenza operativa è quella riportata nel diagramma.



La calibrazione degli elettrodi permette di leggere due soluzioni tampone per la taratura degli elettrodi ed aggiornare ed archiviare i parametri della calibrazione (data, coefficienti della retta, potenziali agli elettrodi, ecc.); ad ogni sessione di titolazioni la calibrazione viene richiamata avvisando l'operatore della data dell'ultima taratura imponendo una nuova calibrazione nel caso sia trascorsa più di una settimana dell'ultima calibrazione.

L'operazione di lavaggio della buretta permette l'eliminazione di eventuali bolle d'aria formatesi nel pistone o nei tubi di erogazione del titolante.

La sessione di titolazione racchiude una serie di determinazioni consecutive su un gruppo di campioni condotte dallo stesso operatore nella stessa data, con il medesimo titolante e con gli stessi parametri di calibrazione degli elettrodi. All'interno della sessione di titolazione per ogni campione analizzato si potrà scegliere il metodo da utilizzare ed altri parametri come la prima aggiunta.

Le titolazioni con i metodi di Gran e a due punti finali e vengono condotte secondo i principi teorici precedentemente descritti, mentre la titolazione ad aggiunte costanti non è un metodo per la determinazione dell'alcalinità, ma ha lo scopo di produrre una curva di titolazione con punti ad aggiunte equidistanti al fine di trasferire i dati ad un foglio elettronico del tipo Microsoft Excel per successive elaborazioni matematiche e per il studio in dettaglio del processo di titolazione.

Tutti i risultati delle titolazioni vengono automaticamente archiviati in un archivio in formato Microsoft Access consultabile dall'interno di *wAlk05*.



## OPERAZIONI PRELIMINARI

In questa descrizione si fa specificatamente riferimento alla strumentazione precedentemente descritta.

Per quanto riguarda le modalità di conservazione e manutenzione degli elettrodi, fare riferimento alla metodica per la determinazione del pH.

Verificare che gli elettrodi siano correttamente installati sul supporto porta elettrodi e che il cloruro di potassio dell'elettrodo di riferimento non sia impaccato sul setto poroso.

Portare i campioni da analizzare alla temperatura ambiente (18-24 °C); qualora si debba tarare il pHmetro utilizzare tamponi conservati a temperatura ambiente.

Accendere l'interfaccia TIM900, la buretta configurata (ABU91 o ABU901), l'autocampionatore SAC80, la bilancia ed infine il *personal computer* attivando il programma *wAlk05* dall'ambiente Microsoft Windows.

## CALIBRAZIONE DEGLI ELETTRODI

Prima di procedere con le titolazioni dei campioni, lo strumento deve essere calibrato con le soluzioni tampone; alla calibrazione si accede dal menù procedure.

Prima di procedere con la calibrazione eseguire la regolare manutenzione consistente nell'aggiunta o sostituzione del KCl in soluzione 4M e del KCl in cristalli dell'elettrodo di riferimento, al termine della manutenzione attendere 10-15 minuti prima di procedere con la calibrazione.

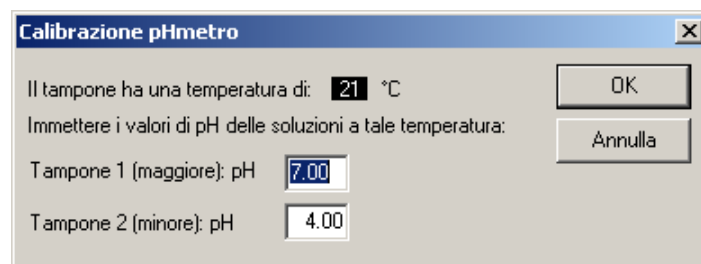
La calibrazione consiste in una regressione lineare fra il potenziale elettrico in mV misurato dagli elettrodi ed il pH delle soluzioni tampone a pH 7 e 4.

La taratura viene solitamente eseguita all'inizio di ogni settimana e viene utilizzata per un periodo massimo di 7 giorni.

In tutte le fasi della taratura prestare molta attenzione al risciacquo degli elettrodi prima con acqua deionizzata poi con il tampone da utilizzare.

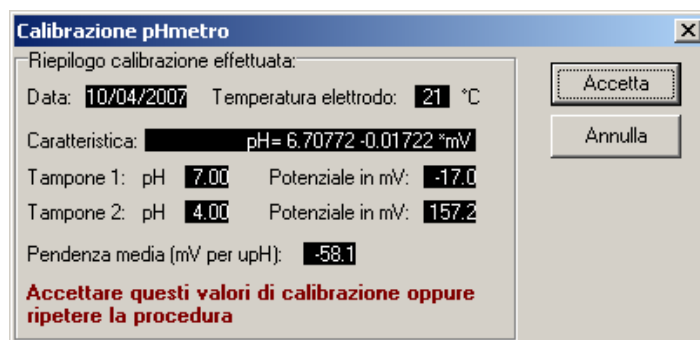
Selezionare la calibrazione dal menù procedure prestando attenzione ai messaggi pro memoria visualizzati (frequenza di calibrazione, elettrodo utilizzato, risciacquo degli elettrodi, ecc.).

Leggere la temperatura del primo tampone (pH 7) ed immettere per ciascuno dei essi i valori di pH alla temperatura tabulata sulla confezione più vicina a quella misurata, come qui riportato.



Procedere poi con la calibrazione guidata dal *software wAlk05* eseguendo le misure su entrambi i tamponi.

Al termine della calibrazione verrà visualizzato il riepilogo della calibrazione con la data, la temperatura dei tamponi, l'equazione della retta, i tamponi utilizzati ed il loro potenziale in mV e la pendenza (mV per unità pH) il cui valore deve avvicinarsi al valore teorico di 59,16 mV a 25 °C; verificare i valori ed accettare se corretti altrimenti annullare e ripetere.



Accettando la calibrazione verrà memorizzata nell'archivio (giornale) e per una settimana verrà mantenuta valida.

## SOLUZIONE TITOLANTE

Per le determinazioni nell'intervallo analitico  $0\text{-}5 \text{ meq L}^{-1}$  titolando un volume di campione compreso tra 30 e 75 ml con una buretta da 1 o 2 mL, risulta adeguata una concentrazione di acido cloridrico pari a 0,05 N.

Il titolante è ottenuto per diluizione di una fiala commerciale contenente l'esatto volume di acido necessario per preparare questa concentrazione; il calcolo del titolo reale si esegue come descritto nel paragrafo verifica della concentrazione dell'acido cloridrico.

Prima di procedere con una sessione eseguire un lavaggio della buretta dal menù procedure prestando attenzione a tutti messaggi pro memoria visualizzati.

## PROCEDIMENTO

In questa descrizione vengono sommariamente descritte le principali fasi della determinazione, maggiori chiarimenti relativi alle singole parti del programma ed alle possibili condizioni operative, sono approfonditamente descritti nel guida di *wAlk05* organizzata per argomenti e contestualmente all'operazione in via di svolgimento.

Ricordare che prima di procedere con le titolazioni dei campioni gli elettrodi del pHmetro devono essere calibrati con le soluzioni tampone (pH 7 e 4), alla calibrazione elettrodi si accede dal menù procedure e la taratura consiste in una regressione lineare fra il potenziale elettrico in mV misurato dagli elettrodi e il pH delle soluzioni tampone a pH 7 e 4. La calibrazione viene solitamente eseguita all'inizio di ogni settimana e viene utilizzata per un periodo massimo di 7 giorni. In tutte le fasi della taratura prestare molta attenzione al risciacquo degli elettrodi prima con acqua deionizzata poi con il tampone in misura.

Per quanto riguarda il titolante HCl è necessario averne recentemente verificato la concentrazione ed eseguire un lavaggio della buretta dal menù opzioni prima di iniziare il ciclo di titolazioni; il lavaggio permette di eliminare eventuali bolle d'aria formatesi nei tubi e nella siringa di erogazione del titolante.

La scelta del metodo di titolazione da utilizzare è lasciata all'operatore in quanto entrambi i metodi (Gran e due punti finali) danno risultati analoghi per le determinazioni di alcalinità superiori a  $0,3 \text{ meq L}^{-1}$ , mentre sotto questo valore è preferibile utilizzare il metodo di Gran, più preciso in quanto utilizza un maggiore numero di punti (6). Con il metodo di Gran è inoltre possibile determinare l'acidità forte presente nei campioni con pH minore di 5,5.

Utilizzando il metodo a due punti finali se l'alcalinità è inferiore al valore impostato nella soglia di Gran ( $0,3 \text{ meq L}^{-1}$ ) il programma *wAlk05* prosegue automaticamente la titolazione utilizzando anche

il metodo di Gran su sei aggiunte di titolante; a fine titolazione verranno riportati i risultati ottenuti con entrambi i metodi.

Accedendo al programma wAlk05 viene visualizzata come promemoria la configurazione impostata.

```

Configurazione strumentazione Radiometer Analytical in
uso: ABU91_1ml_SAC

Comm Unit: TIM900

pHmetro: TIM900

Elettrodo: PHC2701-8 Radiometer Agosto 2006

Data Calibrazione: 26/03/2007

Tamponi pH: 7; 4

Buretta: ABU91_1 - 1 ml
  
```

Procedere con il *login* dell'operatore e l'inserimento della relativa *password* che permette di abilitare o disabilitare le diverse opzioni operative (diritti) attivabili dall'amministratore (solo titolazioni o anche modifica metodi e configurazioni).

Dopo il *login* si potrà eventualmente cambiare la configurazione, l'impostazione dei metodi, o accedere al **menu procedure** per eseguire la calibrazione degli elettrodi, il lavaggio buretta o lo svuotamento della stessa nel caso si deve sostituire la siringa di erogazione. Queste impostazioni sono possibili solo prima di iniziare una nuova sessione di titolazioni.

Per la **configurazione del sistema**, dal relativo menu imposta si possono predisporre, richiamare o modificare diverse combinazioni come nell'esempio qui riportato.

Selezione Configurazione di Sistema										
Selezionata	Nome	Comm Unit	Buretta	Titolante	Verificato il	Campionatore	N.Lavaggi	Bilancia	pHmetro	
No	ABU91_1ml	TIM900	ABU91_1	0.050910	02/08/2006			BXBW	phmABU91	
No	AB901	TIM900	ABU901	0.050878	24/01/2007	SAC80	3	BXBW	TIM900	
No	ABU91_5ml	TIM900	ABU91_5						phmABU91	
Si	ABU91_1ml_SAC	TIM900	ABU91_1	0.051365	19/03/2007	SAC80	3	BXBW	TIM900	

Una più dettagliata gestione della configurazione di sistema è possibile intervenendo direttamente sul file *wAlk05config* editabile solo con Microsoft Access e protetto da *password* (*walk05*).

L'**impostazione dei metodi** avviene dal menu metodi qui riportato dove è possibile crearne nuovi, modificarli, duplicarli ed eliminarli.

Impostazione Metodi	
Nome	Tipo
2PF	P
Gran	G
AggCost	C
Gran_Low	G

Nell'impostazione dei metodi basati sulla regressione di Gran è possibile selezionare il pH di inizio regressione, la tolleranza, ed altri parametri come sotto riportato.

Mentre per i metodi che utilizzano i soli due punti finali (2PF) è possibile impostare i valori di pH degli *end point* 1 e 2 (EP1 ed EP2 sempre distanziati di 0,3 u pH) e le modalità di raggiungimento per ognuno di essi suddivise in sei zone per EP1 ed in tre zone per EP2. In questa impostazione è possibile anche selezionare la soglia di alcalinità sotto la quale il metodo a 2PF prosegue automaticamente anche con il metodo di Gran, fornendo poi il confronto fra i due risultati (Gran e 2PF).

Le impostazioni di configurazione e dei metodi normalmente vengono ottimizzate nella messa a punto iniziale del sistema analitico, poi generalmente non vengono più cambiate; si consiglia comunque di predisporre due o tre versioni di metodi (2PF e Gran) diversamente ottimizzate per le varie tipologie di campioni (acque a bassa o alta alcalinità).

Tra i metodi disponibili vi è anche il metodo ad aggiunte costanti con il quale è possibile eseguire una titolazione con aggiunte costanti fino al superamento di un pH finale; questo metodo permette la raccolta e poi l'esportazione dei valori delle coppie volume di titolante e pH al fine di una esportazione ed elaborazione separata da eseguire con altri programmi di calcolo con lo scopo di produrre una curva di titolazione con punti ad aggiunte equidistanti per il studio in dettaglio del processo di titolazione. Ad esempio la figura 2 è stata prodotta partendo da una titolazione ad aggiunte costanti i cui valori sono stati esportati in Microsoft Excel.

**Metodo AggCost**

Aggiunte costanti

pH finale

Aggiunte costanti  ml

Ritardo per stabilizzazione letture  s

Indice di stabilità  %

Direzione Negativa

OK  
Annulla

Una sessione di titolazioni ha inizio con l'impostazione della lista di campioni da posizionare nell'autocampionatore SAC80; questa lista può essere immessa oppure richiamata e modificata da un elenco di liste precedentemente salvate (vedi figura sottostante).

**Nuova Sessione di Titolazione**

Avvia Titolazione Avvia Titolazione da ... Esci

Elenco liste predefinite:  
Con Autocampionatore Manuali

Campioni della lista

N.	Identificatore1	Volume (ml)	Metodo	Predose (ml)	Fattore	Identificatore2
1	Rip-LM	32.38	Gran	0.400	1.0028	
2	Pellino	29.14	Gran	0.000	1.0028	
3	Pellesino	31.86	Gran	0.000	1.0028	
4	Pescone	32.00	Gran	0.000	1.0028	
5	Qualba	33.26	Gran	0.000	1.0028	
6	Bagnella	31.50	Gran	0.000	1.0028	
7	Niguglia	31.86	Gran	0.000	1.0028	
8	Lagna	31.85	Gran	0.000	1.0028	
9	Rete	30.18	Gran	0.000	1.0028	
10	S. Giovanni	32.56	Gran	0.000	1.0028	
11	S. Bernard	32.19	Gran	0.000	1.0028	
12	Toce G.	31.78	Gran	0.000	1.0028	
13	Strona	32.45	Gran	0.000	1.0028	
14	Leviss	37.07	Gran	0.000	1.0028	
15	Rip LM	32.55	Gran	0.400	1.0028	
16						
17						

Numero Lavaggi  I beaker di lavaggio corrispondono alle ultime posizioni dell'Autocampionatore

Nell'impostazione della lista si hanno a disposizione diciassette posizioni per i campioni, mentre le ultime tre posizioni (18-20 non visualizzate) sono già destinate ai lavaggi con acqua deionizzata; per ciascuna posizione si inserirà il nome del campione (identificatore1), il volume titolato automaticamente introdotto per pesata (o manualmente), il metodo di titolazione da utilizzare (che può essere diverso per ciascun campione), l'eventuale predose per velocizzare la titolazione, il fattore moltiplicativo utilizzato che normalmente è  $Z 1,0028 \text{ mL g}^{-1}$  alla pressione di 95 kPa necessario per trasformare il peso del campione (g) in volume (mL) ed un campo per altre note (identificatore2). Modificando la lista è possibile aggiungere o eliminare righe, oppure assegnare automaticamente a tutta una colonna lo stesso metodo, predose o fattore rispettivamente con i tasti Metodi, Predosi e Fattori.

L'avvio della titolazione avviene con l'apposito tasto oppure con Avvia Titolazione da ... nel caso si voglia iniziare da una pozione diversa dalla prima.

Da questa finestra è possibile anche procedere con titolazioni in manuale, in questo caso le operazioni da eseguire su un solo campione sono le seguenti:

- lavare accuratamente gli elettrodi, il puntale di erogazione dell'acido e l'agitatore meccanico con acqua deionizzata ed asciugare leggermente con carta da filtro;
- prelevare per pesata o con pipetta il volume di campione preventivamente termostato a temperatura ambiente, immergervi gli elettrodi ed attivare l'agitazione;
- dal menù titolazioni scegliere il tipo di titolazione da eseguire, impostare il nome del campione ed il volume titolato e premere il tasto OK per iniziare la titolazione che da questo momento procederà automaticamente;
- a fine titolazione dopo il segnale acustico togliere il campione titolato e riprendere con il campione successivo dal lavaggio degli elettrodi;
- al termine delle titolazioni riporre il puntale del titolante nell'apposita sede sul tappo della bottiglia, chiudere la sessione di titolazioni e spegnere l'agitatore e la buretta.

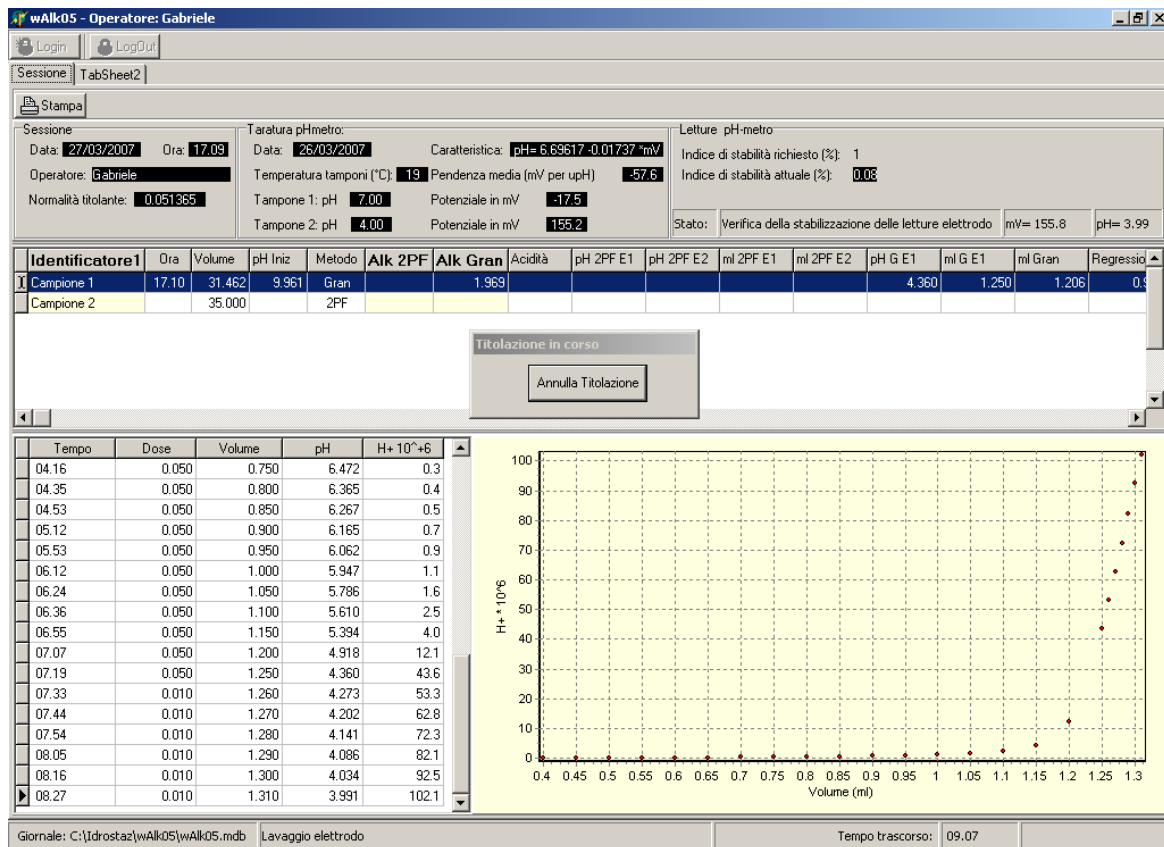
Nelle sessioni dove viene utilizzato l'autocampionatore SAC80 dopo l'avvio della titolazione viene visualizzata la seguente finestra all'interno della quale viene riportato oltre alle informazioni della sessione (data, ora di inizio, operatore) la normalità del titolante, i parametri relativi alla taratura dell'elettrodo (data calibrazione, regressione lineare, potenziali dei tamponi utilizzati, pendenza in mV per unità pH), le attuali letture con gli indici di stabilità ed una linea di stato; viene poi riportato in tabella l'elenco di campioni della sessione (Identificatore1) con la progressione di tutti i risultati analitici (ora, volume, pH iniziale, metodo, e tutti i risultati ottenuti). In una tabella sottostante sono poi riportati i dati della titolazione in corso con il tempo trascorso per ciascuna aggiunta, la dose, il volume progressivamente aggiunto, il pH ed la concentrazione idrogenionica espressa in  $\mu\text{eq L}^{-1}$ , e il grafico della titolazione in corso con l'asse delle ascisse in mL di titolante aggiunto e l'asse delle ordinate in  $\text{H}^+ 10^6$  ( $\mu\text{eq L}^{-1}$ ) nel caso di titolazioni con metodo di Gran o in unità di pH per titolazioni a due punti finali o aggiunte costanti. Un esempio per ciascuna titolazione è riportato nelle figure sottostanti.

Nel corso di tutte le titolazioni sono attivi alcuni controlli automatici sulla stabilizzazione delle letture, superamento dei punti finali prefissati, temperatura dei campioni, ecc. e nel caso di anomalie verranno riportate delle osservazioni nel campo identificatore2 (instabilità pH iniziale, prima aggiunta troppo grande, errore temperatura) o addirittura la titolazione potrà essere fermata.

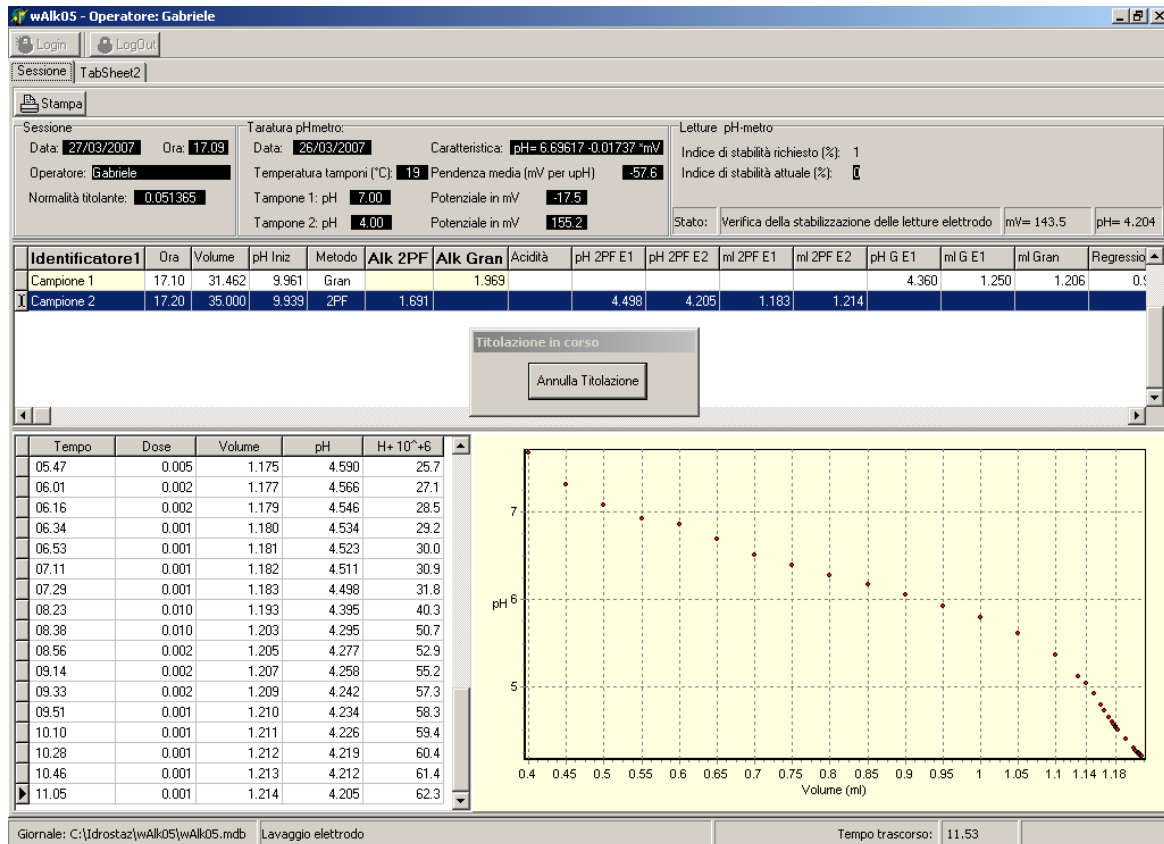
Al termine della sessione di titolazioni il programma avviserà l'operatore con un suono, la sessione di titolazioni può comunque essere fermata in ogni momento agendo sul tasto Annulla Titolazione. Ogni campione analizzato viene immediatamente salvato nell'archivio storico (giornale) di tutte le sessioni e consultabile in ogni momento come descritto nel paragrafo successivo.

Al termine della sessione i risultati ottenuti possono essere immediatamente stampati in una unica tabella dove, al fine di verificare l'attendibilità delle titolazioni, vengono riportati tutti i parametri utilizzati nei calcoli ed il coefficiente di correlazione della retta di regressione lineare secondo Gran.

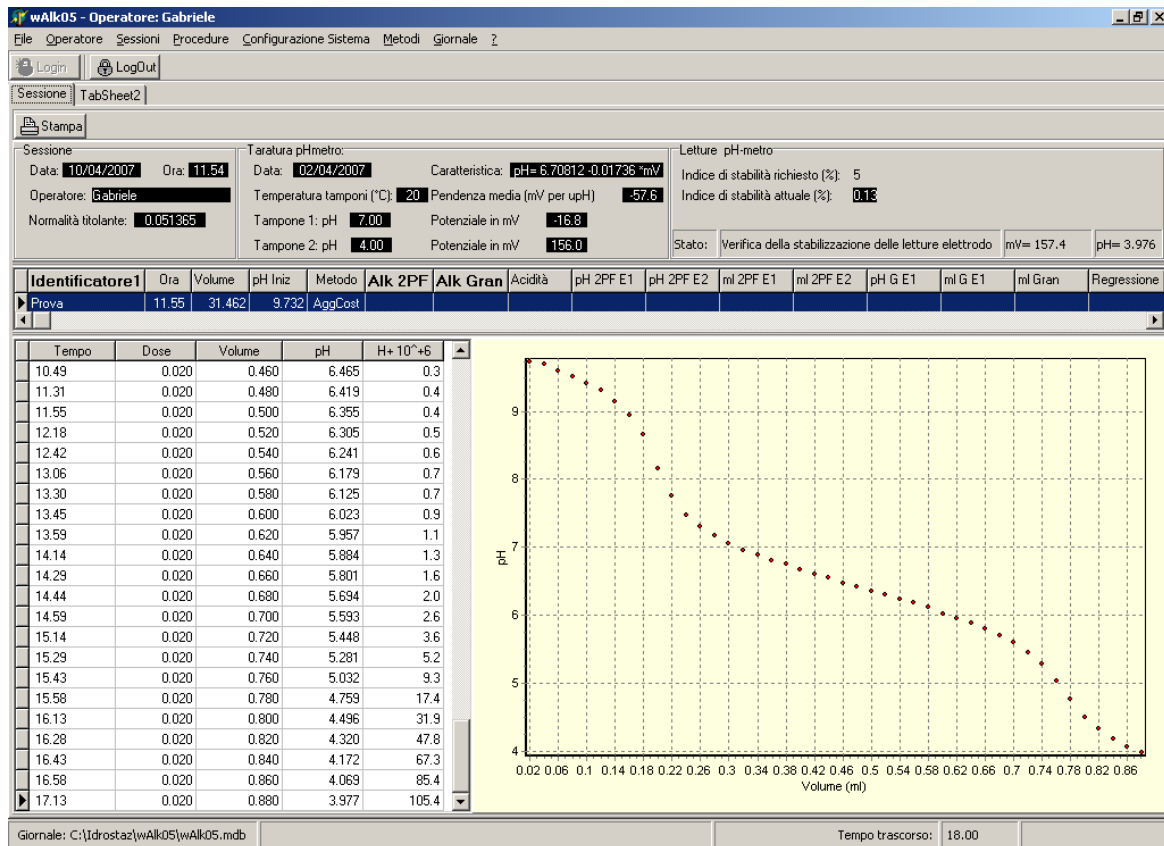
I valori di alcalinità totale vengono riportati in  $\text{meq L}^{-1}$  arrotondando al centesimo.



Esempio di titolazione secondo Gran



Esempio di titolazione a due punti finali



Esempio di titolazione ad aggiunte costanti

## CONSULTAZIONE DELL'ARCHIVIO (Giornale)

Dal menù giornale sfoglia, si accede all'archivio delle titolazioni eseguite suddiviso nelle quattro pagine Sessioni, Campioni, Curve e Calibrazione.

The screenshot shows the "Sfoglia Giornale Titolazioni" window. It has a menu bar with "Esce" and tabs for "Sessioni", "Campioni", "Curve", and "Calibrazione". Below the tabs are navigation buttons: "Filtro", "Tutte", "Stampa". The main area contains a table with the following columns: Anno, Mese, Data, Ora, Operatore, Normalità titolante, Auto, IDSessione. The table lists 24 sessions from 2007, with the session on 26/03/2007 at 17.07 highlighted in blue.

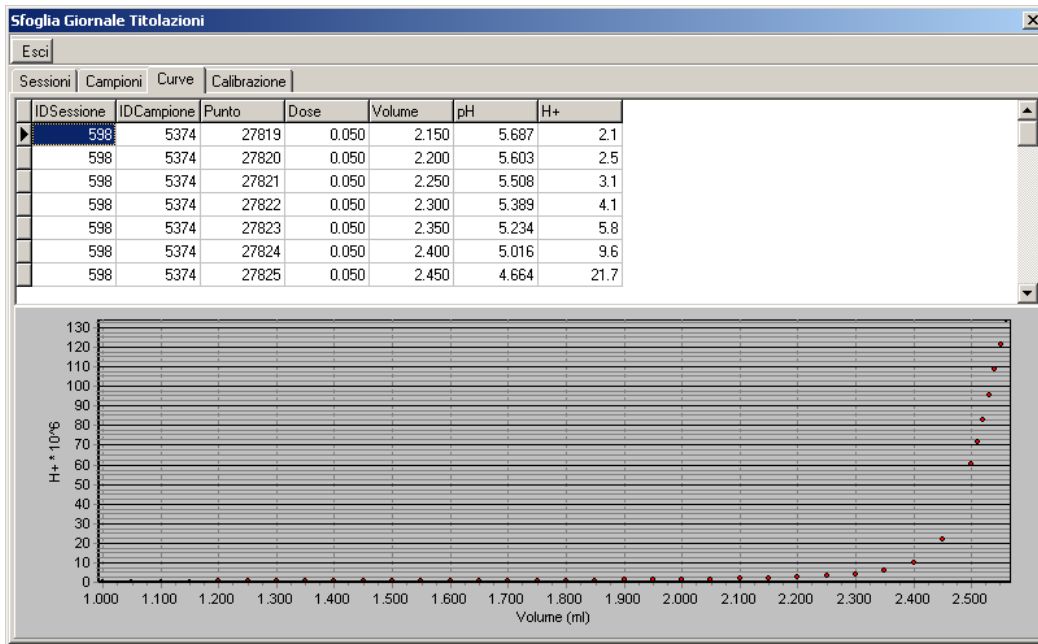
Anno	Mese	Data	Ora	Operatore	Normalità titolante	Auto	IDSessione
2007	3	20/03/2007	10.14	Alfredo	0.05136	True	592
2007	3	20/03/2007	15.08	Alfredo	0.05136	True	593
2007	3	21/03/2007	15.42	Alfredo	0.05136	True	594
2007	3	22/03/2007	15.18	Alfredo	0.05136	True	595
2007	3	22/03/2007	16.49	Alfredo	0.05136	True	596
2007	3	26/03/2007	15.40	Alfredo	0.05136	True	597
2007	3	26/03/2007	17.07	Alfredo	0.05136	True	598
2007	3	27/03/2007	10.03	Alfredo	0.05136	True	599
2007	3	27/03/2007	16.58	Gabriele	0.05136	True	600
2007	3	27/03/2007	17.09	Gabriele	0.05136	True	601
2007	3	30/03/2007	09.53	Alfredo	0.05136	True	602
2007	3	30/03/2007	11.27	Alfredo	0.05136	True	603
2007	3	30/03/2007	11.59	Alfredo	0.05136	True	604
2007	4	02/04/2007	17.46	Alfredo	0.05136	True	605
2007	4	03/04/2007	11.30	Alfredo	0.05136	True	606
2007	4	04/04/2007	11.11	Alfredo	0.05136	True	607
2007	4	05/04/2007	11.00	Alfredo	0.05136	True	608
2007	4	05/04/2007	14.13	Alfredo	0.05136	True	609
2007	4	05/04/2007	16.27	Alfredo	0.05136	True	610
2007	4	10/04/2007	11.54	Gabriele	0.05136	True	611

Questo archivio contiene l'elenco di tutte le sessioni di titolazioni eseguite con le relative informazioni per ciascun campione quali la data, l'operatore, la normalità del titolante e l'identificativo della sessione (IDSessione), e per ciascuna sessione l'elenco dei campioni analizzati



con i loro risultati, e per ogni campione le curve di titolazione ed i parametri della calibrazione utilizzata.

Identificatore1	Data	Ora	Volume	Fattore	Predose	Metodo	pH Iniziale	Alcalinita 2PF	Alcalinita Gran	Acidita forte	pl
Rip	26/03/2007	17.09	31.835	1.0028	0.400	Gran	9.977		1.568		
Cal B11	26/03/2007	17.15	51.870	1.0028	0.000	Gran	6.259		0.032		
Fri B11	26/03/2007	17.19	49.780	1.0028	0.000	Gran	5.758		0.008		
Tre B11	26/03/2007	17.21	49.758	1.0028	0.000	Gran	5.883		0.011		
Cal Bsc11	26/03/2007	17.24	50.460	1.0028	0.000	Gran	5.717		0.014		
Fri Bsc11	26/03/2007	17.27	49.697	1.0028	0.000	Gran	6.222		0.031		
Fri W11	26/03/2007	17.31	50.386	1.0028	0.000	Gran	5.673		0.006		
Fri R11	26/03/2007	17.34	30.047	1.0028	1.000	Gran	8.370		4.194		
Rip	26/03/2007	17.44	31.944	1.0028	0.000	Gran	9.955		1.568		



Sfoggia Giornale Titolazioni		
Esci		
Sessioni	Campioni	Curve
Calibrazione		
Calibrazione pHmetro:		
Data: 26/03/2007	Caratteristica: pH= 6.69617 -0.01737 *mV	Codice elettrodo: PHC2701-8
Temperatura tamponi (°C): 19	Pendenza media (mV per upH) -57.6	
Tampone 1: pH 7.00	Potenziale in mV -17.5	
Tampone 2: pH 4.00	Potenziale in mV 155.2	

La consultazione dell'archivio è facilitata dai filtri su date ed operatori.

Filtra sessioni	
Anno e/o Mese	Periodo
Anno: 2006	
Mese: 10	
Operatore: Alfredo	
OK	Annulla

Filtra sessioni	
Anno e/o Mese	Periodo
Data: 03/04/2007	
At: 10/04/2007	
Operatore: Alfredo	
OK	Annulla

Filtra sessioni	
Anno e/o Mese	Periodo
Data: 05/04/2007	
Operatore: Alfredo	
OK	Annulla

Questo archivio denominato wAlk05.mdb è in formato Microsoft Access e se ne consiglia una periodica copia di sicurezza.

## VERIFICA DELLA CONCENTRAZIONE DEL TITOLANTE

La concentrazione reale del titolante (HCl) deve essere verificata immediatamente dopo la preparazione e periodicamente circa ogni due mesi; se conservato in bottiglia ermetica l'acido si può utilizzare fino a sei mesi dalla data di preparazione.

Il controllo della concentrazione viene eseguita con le seguenti soluzioni a concentrazione nota che vengono titolate con la stessa procedura seguita per i campioni.

La normalità reale dell'acido cloridrico è calcolata dalla media dei valori ottenuti delle titolazioni eseguite sulle soluzioni *standard* aventi concentrazione compresa nell'intervallo 0,1 – 2 meq L<sup>-1</sup>.

$$\text{meq L}^{-1} \text{ reale} = \frac{\text{meq L}^{-1} \text{ standard}}{\text{meq L}^{-1} \text{ ottenuti dalla titolazione}} \cdot \text{meq L}^{-1} \text{ nominale HCl}$$

### Soluzione madre

Essiccare 3-5 g di sodio carbonato di grado analitico a 250°C per 4 ore, raffreddare in essiccatore e procedere con la seguente pesata:

$$1,0599 \text{ g di sodio carbonato in un matraccio da } 1000 \text{ mL} = 20 \text{ meq L}^{-1}$$

### Soluzioni *standard*:

Tutte le operazioni di diluizione vanno eseguite con pipette automatiche verificate periodicamente o vetreria calibrata di classe A.

Concentrazione meq L <sup>-1</sup>	Prelievo da soluzione madre	Volume finale matraccio mL
0,100	5000 µL	1000
0,200	5000 µL	500
0,500	25 mL	1000
1,000	50 mL	1000
2,000	50 mL	500

### Calcolo della concentrazione del titolante:

$$\text{Concentrazione reale (N)} = \frac{\text{concentrazione standard (meq L}^{-1}\text{)}}{\text{concentrazione ottenuta dalla titolazione (meq L}^{-1}\text{)}} \cdot 0,05 \text{ (N)}$$

**Riferimenti bibliografici**

- A.P.H.A., A.W.W.A., W.E.F. 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater . (Method 2320 B). Amer. Publ. Health Ass., Washington.
- Colin N. 2001. Alkalinity measurements within natural waters: towards a standardised approach. *The Science of the Total Environment*, 265: 99-113.
- Galloway J. N., B. J. Cosby and G. E. Likens 1979. Acid precipitation: measurement of pH and acidity. *Limnol. Oceanogr.*, 24 (6): 1161-1165.
- Gran G. 1952. Determination of the equivalence point in potentiometric titration II. *Analyst* 77: 661-671.
- Marchetto A., M. Bianchi, H. Geiss, H. Muntau, G. Serrini, G. Serrini-Lanza, G. A. Tartari and R. Mosello. 1997 Performances of analytical methods for freshwater analysis assessed through intercomparison exercises. I. Total alkalinity. *Mem. Ist. ital. Idrobiol.*, 56: 1-13.
- Migdley, D. and K. Torrance. 1979. Potentiometric water analysis. Wiley and Sons, Chichester: 409 pp.
- McQuarcker N. R., P. D. Kluckner and D. K. Sandelberg. 1983. Chemical analysis of acid precipitation: pH and acidity determinations. *Environ. Sci. Technol.* 17: 431-435.
- Molvaersmyr K. and W. Lund 1983. Acid and bases in fresh-water: interpretation of results from Gran plot. *Water Res.*, vol .17, N° 3: 303-307.
- Neal C. 2001. Alkalinity measurements within natural waters: towards a standardised approach. *The Science of the Total Environment* 265: 99-113.
- 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.
- Serrini, G., Bianchi M., Geiss H., Marchetto A., Morselli L., Muntau H., Serrini Lanza G., Tartari G.A., Mosello R. 1995. La determinazione dell'alcalinità nelle acque: metodologie e problematiche. *Acqua Aria* 4: 423-432.
- Stumm, W. and Morgan, J.J.(1996): *Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1022p.