

# Application Bulletin

D'intérêt pour: Laboratoires d'analyses générales

A 1, 3, 11

## Titration potentiométrique du chlorure et du bromure en présence de l'un et de l'autre

### Résumé

Si le chlorure et le bromure sont présents dans des concentrations molaires à peu près semblables, ils peuvent être titrés directement avec une solution de nitrate d'argent après addition d'acétate de baryum. Si cependant le rapport molaire  $n(\text{Br}^-) : n(\text{Cl}^-)$  varie de 1 : 1 à 1 : 5, 1 : 10, 5 : 1 ou 10 : 1, de grosses erreurs relatives peuvent alors intervenir. Le bulletin décrit encore une autre méthode de titrage qui permet de déterminer le bromure en présence d'un important excès de chlorure. La détermination de faibles concentrations de chlorure en présence d'un important excès de bromure n'est pas possible de façon titrimétrique.

### Appareils et accessoires

- Titrimètre SET/MET 702, Titrimètre DMS 716, Titrimètre GP 736, Titrimètre GPD 751 ou Titrimètre DMP 785 ou Titroprocesseur 796 avec Dosimètre 700 ou Dosimètre 685
- Agitateur magnétique 2.728.0040
- Unité(s) interchangeable(s) 6.3014.223
- Titrode Ag 6.0430.100 recouverte d'une couche d'Ag<sub>2</sub>S avec câble d'électrode 6.2104.020
- Titrode Pt 6.0431.100

### Réactifs

#### A) Pour les concentrations molaires de chlorure et de bromure à peu près semblables

- Réactif de titrage: solution de nitrate d'argent,  $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$
- Acide nitrique,  $c(\text{HNO}_3) = 2 \text{ mol/L}$
- Acétate de baryum, puriss. p.a.

#### B) Pour le bromure en présence d'un important excès de chlorure

- Réactif de titrage: solution de thiosulfate de sodium,  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$
- Solution de formiate de sodium,  $w(\text{HCOONa}) = 25\%$
- Solution d'hypochlorite de sodium,  $c(\text{NaClO}) = 1 \text{ mol/L}$
- Solution de molybdate d'ammonium 0,5 mol/L
- Acide sulfurique,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3 \text{ mol/L}$

- Chlorure de sodium, puriss. p.a.
- Dihydrogénophosphate de sodium, puriss. p.a.
- Iodure de potassium, puriss. p.a.

## Analyse

### A) Détermination simultanée du bromure et du chlorure

Mélanger 50 mL de la solution d'échantillon (si seuls de petits volumes d'échantillon sont disponibles, les compléter à 50 mL avec de l'eau distillée) avec 0,5 mL de  $c(\text{HNO}_3) = 2 \text{ mol/L}$  et 1 ... 2 g d'acétate de baryum, puis titrer avec  $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$  utilisant la Titrode Ag recouverte d'une couche d' $\text{Ag}_2\text{S}$ .

#### Calcul

On obtient deux points d'équivalence. Le premier correspond à la teneur en bromure et la différence entre le deuxième et le premier point d'équivalence à la teneur en chlorure.

1 mL de  $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$  correspond à 7,9904 mg  $\text{Br}^-$  ou 3,5453 mg  $\text{Cl}^-$

$$\text{mg/L Br}^- = \text{EP1} * \text{C01} * \text{C03} / \text{C00}$$

$$\text{mg/L Cl}^- = (\text{EP2} - \text{EP1}) * \text{C02} * \text{C03} / \text{C00}$$

EP1 = consommation du réactif de titrage jusqu'au premier EP en mL

EP2 = consommation du réactif de titrage jusqu'au deuxième EP en mL

C00 = volume d'échantillon en mL

C01 = 7,9904

C02 = 3,5453

C03 = 1000 (facteur de conversion en mL/L)

Le tableau suivant donne les erreurs relatives que nous avons trouvées pour les différents rapports molaires  $n(\text{Br}^-) : n(\text{Cl}^-)$ .

Conditions d'analyse:

0,25 ... 2,50 mL des deux solutions standards  $c(\text{KBr}) = 0,1 \text{ mol/L}$  et  $c(\text{KCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$  sont pipetés dans un bécher en verre et complétés à 50 mL avec de l'eau distillée; addition de 0,5 mL de  $c(\text{HNO}_3) = 2 \text{ mol/L}$  et environ 1 g d'acétate de baryum; titrage avec  $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ .

$n(\text{Br}^-) : n(\text{Cl}^-)$	Erreur relative sans $\text{Ba}^{2+}$		Erreur relative avec $\text{Ba}^{2+}$	
5 : 1	$\text{Br}^- +1,28\%$	$\text{Cl}^- +9,7\%$	$\text{Br}^- -1,74\%$	$\text{Cl}^- +3,3\%$
10 : 1	$\text{Br}^- -1,57\%$	$\text{Cl}^- +6,2\%$	$\text{Br}^- +0,58\%$	$\text{Cl}^- +9,1\%$
1 : 5	$\text{Br}^- +12,2\%$	$\text{Cl}^- -1,24\%$	$\text{Br}^- +2,9\%$	$\text{Cl}^- \pm 0\%$
1 : 10	$\text{Br}^- +16,1\%$	$\text{Cl}^- -2,7\%$	$\text{Br}^- +5,4\%$	$\text{Cl}^- -2,0\%$

**B) Détermination du bromure dans le chlorure**

Mélanger 25 mL de la solution d'échantillon neutralisée, contenant au maximum 12 mg de Br<sup>-</sup>, avec 1 g de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 10 g de NaCl et 5 mL de c(NaClO) = 1 mol/L. Porter à ébullition, ajouter 10 mL de w(HCOONa) = 25% et faire bouillir pour 15 min supplémentaires. Après refroidissement, diluer la solution d'échantillon à environ 150 mL avec de l'eau distillée. Ajouter environ 1 g de KI, 25 mL de c(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 3 mol/L et 1 goutte de solution de molybdate d'ammonium, puis titrer l'iode libéré avec c(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 0,1 mol/L utilisant la Titrode Pt.

**Calcul**

1 mL de c(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 0,1 mol/L correspond à 1,3317 mg Br<sup>-</sup>

$$\text{mg/L Br}^- = \text{EP1} * \text{C01} * \text{C02} / \text{C00}$$

EP1 = consommation du réactif de titrage en mL

C00 = 25 (volume d'échantillon en mL)

C01 = 1,3317

C02 = 1000 (facteur de conversion en mL/L)

---

**Littérature**

- Kolthoff, Belcher  
Volumetric Analysis, volume II et III  
Interscience Publishers, New York, London.

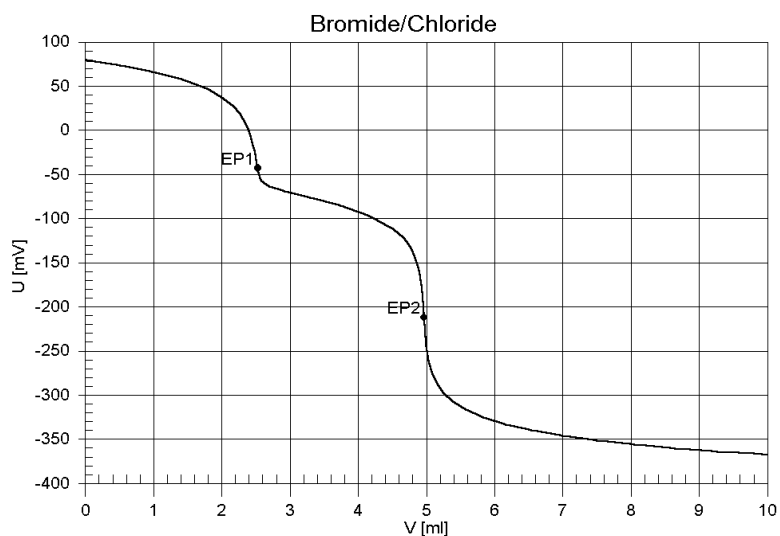
```

'pa
736 GP Titrino          10194  736.0012
date 1999-10-06      time 14:29      2
DET U                  A
parameters
>titration parameters
  meas.pt.density      4
  min.incr.            10.0 ul
  titr.rate            max. ml/min
  signal drift        30 mV/min
  equilibr.time       32 s
  start V:            OFF
  pause              0 s
  dos.element:      internal D0
  meas.input:       1
  temperature       25.0 °C
>stop conditions
  stop V:            abs.
  stop V            10 ml
  stop U            OFF mV
  stop EP          OFF
  filling rate      max. ml/min
>statistics
  status:           OFF
>evaluation
  EPC              60
  EP recognition:  all
  fix EP1 at U    OFF mV
  pK/HNP:         OFF
>preselections
  req.ident:       OFF
  req.spl size:   OFF
  activate pulse: OFF
  =====
    
```

**Fig. 1:** Réglage des paramètres au Titrino GP 736 pour la détermination simultanée du bromure et du chlorure.

```

'fr
736 GP Titrino          10194  736.0012
date 1999-10-06      time 14:29      2
U(init)              80 mV  DET U      A
spl size             2.5 ml
EP1                  2.531 ml          -43 mV
EP2                  4.967 ml          -212 mV
Br                   0.1012 mol/l
Cl                   0.0974 mol/l
stop V reached
  =====
    
```

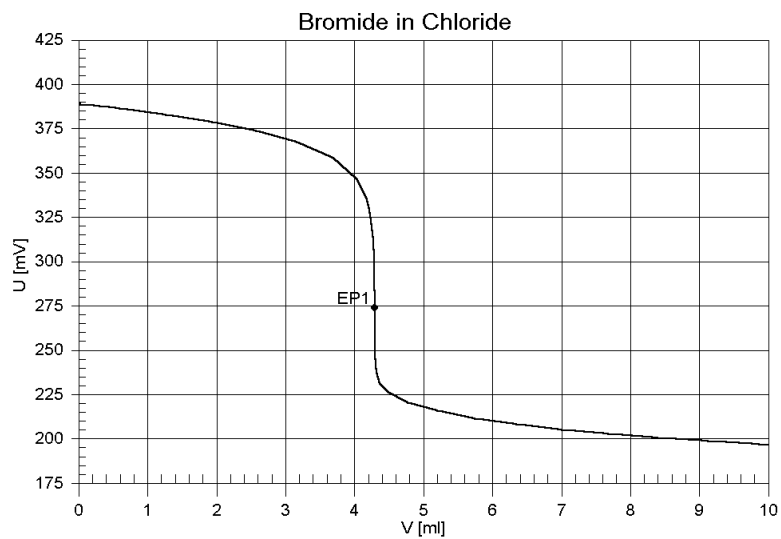


**Fig. 2:** Bloc des résultats et courbe de titrage pour la détermination simultanée du bromure et du chlorure [2,50 mL de  $c(\text{KBr}) = 0,1 \text{ mol/L}$  + 2,50 mL de  $c(\text{KCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$ ; addition de  $\text{Ba}^{2+}$ ].

```
'pa
736 GP Titrino      10194  736.0012
date 1999-10-07    time 15:10    4
DET U              B
parameters
>titration parameters
  meas.pt.density  4
  min.incr.        10.0 µl
  titr.rate        max. ml/min
  signal drift     50 mV/min
  equilibr.time    26 s
  start V:         OFF
  pause           0 s
  dos.element:    internal D0
  meas.input:     1
  temperature     26.1 °C
>stop conditions
  stop V:         abs.
  stop V         10 ml
  stop U         OFF mV
  stop EP        9
  filling rate   max. ml/min
>statistics
  status:        OFF
>evaluation
  EPC            5
  EP recognition: all
  fix EP1 at U   OFF mV
  pK/HNP:        OFF
>preselections
  req.ident:     OFF
  req.smpl size: OFF
  activate pulse: OFF
=====
```

**Fig. 3:** Réglage des paramètres pour la détermination du bromure dans du chlorure.

```
'fr
736 GP Titrino      10194  736.0012
date 1999-10-07    time 15:10    4
U(init)           389 mV DET U      B
smpl size         25 ml
EP1               4.290 ml          274 mV
Br                0.23 g/l
stop V reached
=====
```



**Fig. 4:** Bloc des résultats et courbe de titrage pour la détermination du bromure dans du chlorure.