

Application Bulletin

D'intérêt pour: Laboratoires d'analyses générales; Eaux; Denrées alimentaires A 1, 2, 7, 11

Détermination potentiométrique de traces de bromure et d'iodure dans les chlorures

Résumé

Le **bromure** est séparé de l'échantillon sous forme de BrCN par distillation. Le BrCN est absorbé dans de la soude caustique, puis décomposé avec de l'acide sulfurique concentré. Les ions bromure libérés sont ensuite déterminés par titrage potentiométrique utilisant une solution de nitrate d'argent. L'iodure n'interfère pas lors de la détermination.

L'**iodure** est oxydé à l'iodate à l'aide d'hypobromite. Après destruction de l'hypobromite excédentaire, on procède au titrage potentiométrique (de l'iode libéré de l'iodate) utilisant une solution de thiosulfate de sodium. Le bromure n'interfère pas, même s'il est présent en grand excès.

Les méthodes décrites permettent de déterminer le bromure et l'iodure en présence d'importants excès de chlorure (p.ex. dans les saumures, l'eau de mer, le sel de cuisine etc.).

Appareils et accessoires

- Titrimètre SET/MET 702, Titrimètre DMS 716, Titrimètre GP 736, Titrimètre GPD 751 ou Titrimètre DMP 785 ou Titroprocesseur 726 ou 796 avec Dosino 700 ou Dosimate 685
- Agitateur magnétique 2.728.0040
- Unités interchangeables 6.3014.153 (bromure) et 6.3014.213 (iodure)
- Titrode Ag 6.0430.100 recouverte d'une couche d'AgBr (bromure)
- Titrode Pt 6.0431.100 (iodure)
- Câble d'électrode 6.2104.020

1. Détermination du bromure

Réactifs

- Solution d'acide chromique:
Dissoudre 750 g de CrO₃ dans de l'eau distillée et compléter à 1 L.
- Acide sulfurique, w(H₂SO₄) = 96%, puriss. p.a.
- Acide sulfurique, c(H₂SO₄) = 2 mol/L
- Soude caustique, c(NaOH) = 3 mol/L
- Solution de cyanure de potassium, c(KCN) = 1 mol/L

- Réactif de titrage: $c(\text{AgNO}_3) = 0,01 \text{ mol/L}$
- Azote, à partir d'un cylindre à gaz comprimé avec détendeur

Préparation de l'échantillon

L'appareil pour la préparation des échantillons est illustré dans la Figure 1.

Placer 10 mL ou 10 g d'échantillon dans le ballon de distillation et ajouter 20 mL de solution d'acide chromique et 20 mL de $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol/L}$. Remplir le vase d'absorption 1 de 30 mL d'eau distillée et 20 mL de $c(\text{NaOH}) = 3 \text{ mol/L}$, le vase d'absorption 2 de 10 mL de $c(\text{NaOH}) = 3 \text{ mol/L}$.

Plonger le ballon de distillation et le vase d'absorption 1 dans des bains-marie d'eau bouillante, puis ajouter 20 mL de $c(\text{KCN}) = 1 \text{ mol/L}$ au ballon de distillation à l'aide de l'entonnoir à robinet. Distiller immédiatement sous un vif courant d'azote pendant 10 min. Ensuite retirer les bains-marie et maintenir le courant d'azote à travers le système pendant 5 min supplémentaires.

Rincer les contenus des deux vases d'absorption, des tubes latéraux et du condenseur dans un bécher en verre avec de l'eau distillée. Ajouter avec précaution 25 mL de $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ et, après refroidissement, compléter à la marque dans un ballon gradué de 200 mL avec de l'eau distillée.

Comme du cyanure de potassium est employé, il est absolument nécessaire de réaliser toutes les manipulations sous une hotte ventilée!

Analyse

Placer 100 mL de la solution d'échantillon préparée (provenant du ballon gradué de 200 mL) dans un bécher en et titrer avec $c(\text{AgNO}_3) = 0,01 \text{ mol/L}$ utilisant le Titrode Ag 6.0430.100 recouverte d'une couche d'AgBr.

Calcul

1 mL de $c(\text{AgNO}_3) = 0,01 \text{ mol/L}$ correspond à 0,79904 mg bromure

mg/L ou mg/kg bromure = $EP1 * C01 * C02 / C00$

EP1 = consommation du réactif de titrage en mL

C00 = 5 (prise d'échantillon utilisé pour l'analyse en mL ou g échantillon original)

C01 = 0,79904

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

2. Détermination de l'iodure

Réactifs

- Solution de brome:
Environ 3,6 g de brome par 100 mL d'eau distillée.
- Soude caustique, $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$
- Formaldéhyde, $w(\text{HCHO}) = 36\%$
- Acide acétique, $w(\text{CH}_3\text{COOH}) = 96\%$
- Solution d'iodure de potassium, $w(\text{KI}) = 10\%$
- Réactif de titrage: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,002 \text{ mol/L}$

Préparation de l'échantillon

Peser exactement environ 50 g d'échantillon dans un bécher en verre et les dissoudre dans 180 mL d'eau distillée. Ajouter 2 mL de solution de brome ainsi que 10 mL de $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ et laisser réagir pendant 2 min. Ensuite ajouter 10 mL de $w(\text{HCHO}) = 36\%$ et 10 mL de $w(\text{CH}_3\text{COOH}) = 96\%$ et laisser réagir pendant 5 min supplémentaires.

Analyse

Après addition de 10 mL de $w(\text{KI}) = 10\%$, titrer l'iode libéré avec $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,002 \text{ mol/L}$ utilisant le Titrode Pt 6.0431.100.

Calcul

$$\text{mg/kg iodure} = \text{EP1} * \text{C01} * \text{C02} / (\text{C00} * \text{C03})$$

EP1 = consommation du réactif de titrage en mL

C00 = environ 50 (pesée d'échantillon en g)

C01 = 2 (concentration du réactif de titrage en mmol/L)

C02 = 126,905 [$M(\text{I}^-)$ en g/mol]

C03 = 6 (6 IO_3^- correspondent à 1 I^-)

Figures

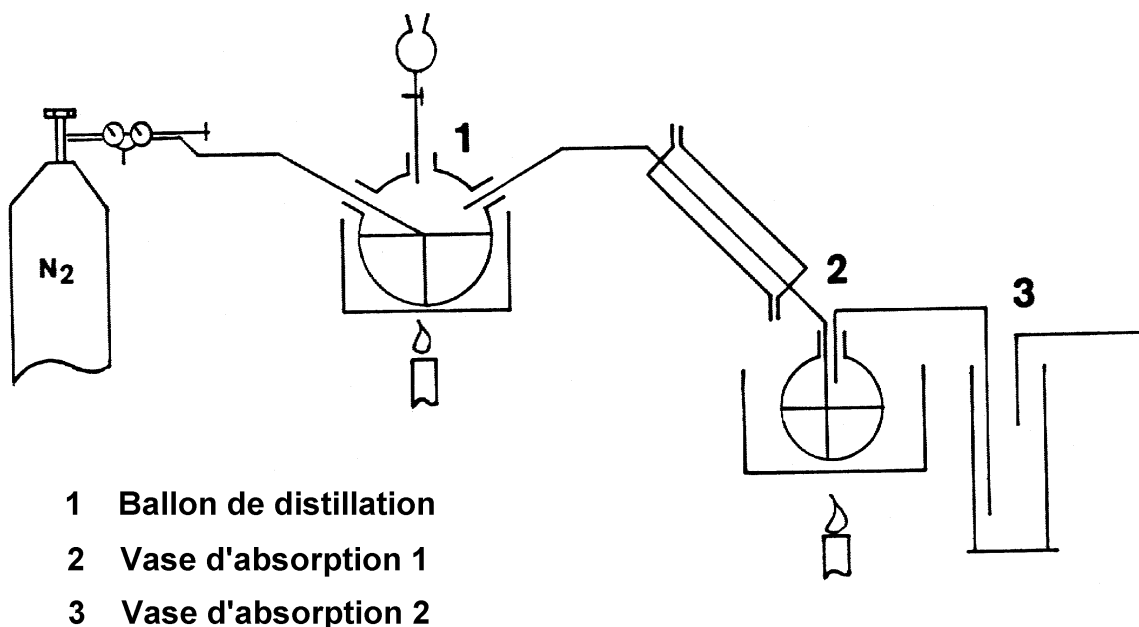


Fig. 1: Appareil pour la séparation du bromure par distillation.

```
'pa
736 GP Titrimo      03222  736.0012
date 1999-06-29    time 18:25    6
DET U              Bromide
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        25.0 °C
>stop conditions
  stop V:            abs.
  stop V             20 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:     all
  activate pulse:    OFF
=====
```

```
'fm
736 GP Titrimo      03222  736.0012
date 1999-06-29    time 18:25    6
DET U              Bromide
>calculations
Bromide=EP1*C01*C02/C00;3;mg/kg
C00=                4.9875
C01=                 0.79904
C02=                 1000
=====
```

```
'fr
736 GP Titrimo      03222  736.0012
date 1999-06-29    time 16:19    5
card label:Appl.736
U(init)             270 mV  DET U   Bromide
smpl size           4.9875 g
EP1                 8.755 ml      178 mV
Bromide             1402.626 mg/kg
stop V reached
=====

'cu
736 GP Titrimo      03222  736.0012
date 1999-06-29    time 16:19    5
start V             0.000 ml  DET U   Bromide
1.0 ml/div          dU=20.0 mV/div
```

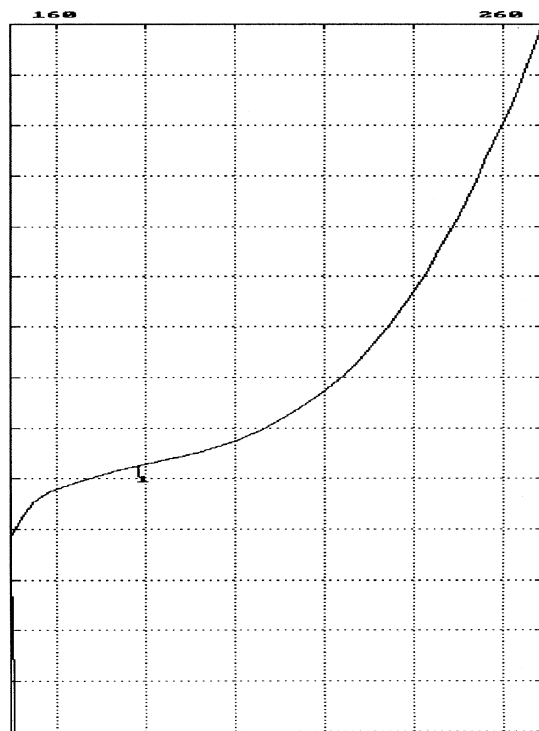


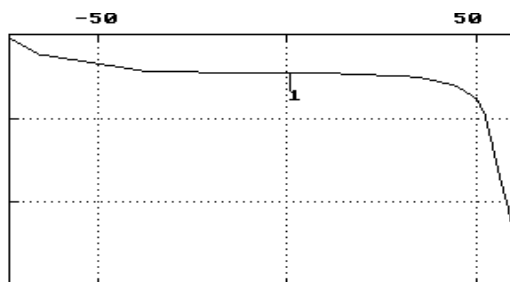
Fig. 2: Réglage des paramètres au Titrimo GP 736 pour la détermination du bromure.

Fig. 3: Bloc des résultats et courbe de titrage pour la détermination du bromure dans de la saumure.

```
'pa
736 GP Titrino          03222  736.0012
date 1999-06-28      time 16:01      4
DET U                  Iodid
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          25.0 °C
>stop conditions
  stop V:              abs.
  stop V              2.5 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:     all
  activate pulse:    OFF
=====
```

```
'fr
736 GP Titrino          03222  736.0012
date 1999-06-28      time 14:22      1
card label:Appl.736
U(init)              -73 mV  DET U      Iodid
smpl size            50.031 g
EP1                  0.467 ml          1 mV
Iodide               0.395 mg/kg
stop V reached
=====

'cu
736 GP Titrino          03222  736.0012
date 1999-06-28      time 14:22      1
start V              0.000 ml  DET U      Iodid
1.0 ml/div           dU=50.0 mV/div
```



```
'fm
736 GP Titrino          03222  736.0012
date 1999-06-28      time 16:02      4
DET U                  Iodid
>calculations
Iodid=EP1*C01*C02/C03/C00;3;mg/kg
C00=                   50.029
C01=                    2
C02=                   126.905
C03=                    6
=====
```

Fig. 4: Réglage des paramètres au Titrino GP 736 pour la détermination de l'iodure.

Fig. 5: Bloc des résultats et courbe de titrage pour la détermination de l'iodure dans du sel de cuisine.

Littérature

- J. D. Winefordner, M. Tim
Separation of trace quantities of bromide from large amounts of chloride by a distillation method and measurement of the bromide by precision null-point potentiometry
Anal. Chem. 35 (1963) 382–386.
- W. S. Wooster, P. S. Farrington, E. H. Swift
Coulometric titration of iodide by electrolytically generated bromine and an amperometric endpoint
Anal. Chem. 21 (1949) 1457–1460.