



10'

CONSTRUCTION

LA MISURA DEL CLORO IN PISCINA TRAMITE DPD ED IL PROBLEMA DELLA DETERMINAZIONE DEL CLORO COMBINATO

Il metodo ufficiale per la determinazione del cloro in soluzione acquosa è il DPD. Approfondiamo quali limiti ed interferenze può avere in piscina, soprattutto per il cloro combinato il cui valore viene ottenuto come differenza tra due misure dirette



Andrea Peluso - peluso.andrea@prominent.com



*Ingegnere esperto di trattamento acqua in generale e di piscine in particolare.
Responsabile del settore tecnico di Prominent Italiana*

COSA È IL METODO DI MISURA DPD

Il metodo di misura del cloro tramite DPD è stato introdotto dal chimico tedesco Arthur Thomas Palin nel 1957. Si tratta di **un procedimento semplice basato su una misura dell'intensità di colore sviluppata dalla reazione tra cloro e N,N-dietil-p-fenilendiammina (DPD) a pH compreso tra 6,2 e 6,5 con conseguente sviluppo di un colore rosso**. L'intensità del colore, direttamente proporzionale alla quantità di cloro, viene poi misurata per mezzo di uno spettrofotometro alla lunghezza d'onda di 510 nm, corredato di celle con cammino ottico di 1 cm. L'uso di celle con cammino ottico superiore (sino a 10 cm) permette di aumentare la sensibilità del metodo.



➤ *Esempio di diversa intensità di colore sviluppata dalla reazione DPD*

COME SI MISURANO LE VARIE SPECIE DI CLORO PRESENTI IN ACQUA

Il cloro in acqua può essere presente in diverse specie, come si vede dalla tabella 1 ripresa da una pubblicazione dell'Istituto Superiore della Sanità (Rapporti ISTISAN 07/31 - ISS.BHD.033. REV00). Per quanto riguarda l'analisi con il metodo DPD si utilizzano diverse pastiglie e/o gocce nominate DPD 1 o DPD 3 e per misurare le differenti specie di cloro si utilizza:

- Cloro residuo libero: DPD 1
- Cloro totale: DPD 1 + DPD 3 (o DPD4)
- Cloro residuo combinato: DPD 4 - DPD 1

Va prestata molta attenzione alle modalità con cui si effettuano le analisi al DPD e cercare di eliminare gli errori sistematici

TERMINE	SINONIMO	SPECIE	FORMULA
Cloro residuo libero	Cloro disponibile Cloro attivo libero Cloro residuo Cloro libero	Cloro	Cl ₂ (aq) HClO ClO-
Cloro residuo combinato	Cloroammine	Inorganiche organiche	NH ₂ Cl NHCl ₂ NCl ₂ RNHCl R ₂ NCl RNCl ₂
Cloro totale	Cloro residuo totale	Cloro Acido ipocloroso Ipoclorito Cloroammine	Cl ₂ (aq) HClO ClO- (vedi sopra)

➤ *Tabella 1*

INTERFERENZE E CAUSE DI ERRORE NELLA MISURA

L'ossidazione dell'*N,N*-dietil-*p*-fenilendiammina ad opera dei composti del cloro non è specifica, nel senso che **la sostanza non reagisce solo con il cloro**; anche **altre specie ossidanti**, quali bromo, iodio, biossido di cloro, ozono, acqua ossigenata e permanganato di potassio, **possono reagire nello stesso modo**. Pure la presenza di metalli, quali ferro, manganese o rame può alterare il colore rosso. Nella generalità dei casi, tuttavia, queste sostanze interferenti sono presenti nelle acque di piscina in concentrazioni trascurabili.

L'ossigeno disciolto interferisce quando presente in concentrazioni superiori a 10 mg/l. Anche in questa circostanza, solitamente l'influenza dell'ossigeno nella maggior parte dei casi di acqua di piscina è trascurabile.

Altre interferenze che possono portare ad errori nella lettura sono:

- **Colore o torbidità dell'acqua**: in questo caso se la sezione impiantistica deputata alla filtrazione dell'acqua di vasca non agisce in maniera efficace, la presenza di torbidità può rendere più "scuro" il colore nella bocchetta ed indurre in un errore nell'analisi DPD.

- **Impronte o condensa sulla cuvetta/cella**: il trattamento e la pulizia corretta della cuvetta sono importanti per non avere errori significativi della lettura al fotometro.

- **Spettrofotometro con taratura scaduta e/o non più lineare**: il fotometro va correttamente ricalibrato, preferibilmente ogni 12 mesi, presso

centri professionali attrezzati

- **Reagenti scaduti o mal conservati**: reagenti, utilizzati oltre la data di scadenza o conservati in condizioni non idonee (ad esempio alta temperatura), possono dare una misura non affidabile.

ERRORE INTRINSECO NELLA MISURA DPD IN PRESENZA DI CLOROAMMINE

Lo stesso Dr. Palin, nel suo trattato Chlorbestimmung in Trinkwasser- 1961, ha evidenziato come la presenza di cloroammine, in particolare di monocloroammina, possa interferire sulla lettura del cloro libero fatta al DPD. Si veda la tabella 2 tratta proprio dalla pubblicazione originale di Palin:

TROPFENZAHL	MONO-CHLORAMIN	FALSCH-CHLORWERTE	DURCHBRUCH
A	B	(mg/l)	(%)
6	4	2,14	20
6	4	1,98	21
6	4	1,80	22
6	4	1,69	23
6	4	1,38	21
3	2	1,05	12
3	2	1,00	13
3	2	0,44	11
3	2	0,26	12

➤ *Tabella 2: Interferenza della monocloroammina sulla lettura del cloro libero*

Dalla tabella 2 possiamo vedere (ultima riga) come, in presenza di 0,26 ppm di monocloroammina, l'errore nella misura del cloro libero è del 12% (colonna "Durchbruch"), mentre a 0,44 ppm di monocloroammina l'errore rilevato da

Palin è del 11%. Superando il ppm di concentrazione di monocloroammina l'errore si attesta intorno al 20%.

Studi successivi hanno suffragato tale interferenza della monocloroammina, seppur riportando incidenze sull'errore in percentuali diverse. In particolare per un valore di monocloroammina intorno agli 0,4 ppm (massimo consentito in vasca) i vari studi riportano un errore percentuale variabile tra il 6 ed il 15%.

Risulta quindi ragionevole considerare **un errore medio del 10% sulla misura del cloro libero fatta con il DPD in presenza di circa 0,4 ppm di monocloroammina.**

LE RIPERCUSSIONI SULLA DETERMINAZIONE DEL CLORO COMBINATO

Come abbiamo visto **il cloro combinato viene determinato per differenza della misura del cloro totale (DPD4) e del cloro libero (DPD1).** Si tratta quindi di una misura indiretta che nasce da un'operazione algebrica svolta su due valori tratti da due misure dirette.

La teoria di propagazione degli errori ci dice:

Relazione tra z e (x,y)	Relazione tra gli errori Δz e (Δx,Δy) (errori massimi)
$z = x + y$	$\Delta z = \Delta x + \Delta y$
$z = x - y$	$\Delta z = \Delta x + \Delta y$

Sia "z" = cloro combinato, "x" = cloro totale e "y" = cloro libero, vale quindi la relazione $z=x-y$. **Quindi l'errore massimo che possiamo compiere su "z" è dato dalla somma degli errori su "x" e "y".** Abbiamo però visto che in presenza di cloroammine in vasca, seppure nei limiti consentiti, l'errore medio sulla misura al DPD è del 10%, da cui deriva che Δx e Δy sono pari a 10%.

Possiamo pertanto asserire che l'errore massimo che possiamo compiere nella rilevazione del cloro combinato, cioè il nostro Δz, è **pari alla somma data dal 10%** di "x" cioè il cloro totale e del 10% di "y" cioè il cloro libero! Per cui tanto più sarà grande il valore di "x" e "y" rispetto a "z" e tanto maggiore sarà il possibile errore che compiamo su "z". Nella tabella sotto si riporta un esempio.

PARAMETRO	VALORE LETTO AL DPD	VALORE REALE	ERRORE % (sul valore reale)
Cloro libero (DPD1)	1 ppm	1,1 ppm	9%
Cloro totale (DPD4)	1,54 ppm	1,4 ppm	10%
Cloro combinato (DPD4-1)	0,54 ppm	0,3 ppm	80%



UNA POSSIBILE SOLUZIONE

Come si è visto, l'errore che si può fare nella determinazione del cloro combinato può essere molto importante e portare a valutazioni totalmente fuorvianti. Come fare allora? Ancora una volta per una possibile soluzione **ci può venire in aiuto la teoria degli errori per misure indirette;** anche per la misura del cloro combinato **non ha senso parlare di «valore vero», ma è più conveniente parlare di «valore istantaneo»** per la singola misura. In mancanza quindi di un valore vero per la grandezza, si definisce il **«valore più attendibile».** Il criterio che si accetta per determinazioni omogenee (stesso osservatore, stesso mezzo strumentale, stesse condizioni ambientali etc) è quello di prendere come valore più attendibile della grandezza la media aritmetica delle determinazioni eseguite.

Quando si misura il cloro libero con un valore di monocloroammina intorno agli 0,4 ppm (massimo consentito in vasca) i vari studi riportano un errore percentuale variabile tra il 6 ed il 15%



Per ridurre l'errore intrinseco nel metodo sia per il DPD1 che per il DPD4 si potrebbe quindi:

- Prelevare un campione sufficientemente grande da poter fare almeno 5 misure
- Calcolare il valore medio algebrico = $\sum(\text{Valori})/5$
- Scartare il valore più alto ed il valore più basso se differiscono dal valore medio per più del 15% (tolleranza = valore massimo dell'errore intrinseco nel metodo di Palin)
- Ri-calcolare il valore medio algebrico degli eventuali 3 dati rimasti

Assumere come valore più attendibile l'ultimo valore medio algebrico calcolato.

➤ BIBLIOGRAFIA

Chlorbestimmung in Trinkwasser. Palin, 1961.

Error Analysis in Experimental Physical Science. Harrison, David M. Dept. of Physics, University of Toronto, 2004.

Il criterio che si accetta per misure indirette e determinazioni omogenee è quello di prendere come valore più attendibile della grandezza la media aritmetica delle determinazioni eseguite

PER CONCLUDERE

Va prestata molta attenzione alle modalità con cui si effettuano le analisi al DPD e cercare di eliminare gli errori sistematici. Rimane comunque un errore intrinseco nel metodo, che unito alla propagazione dell'errore può portare alla determinazione della misura indiretta "cloro combinato", molto distante dal valore reale. **Per ridurre tale problema** è consigliabile usare il "valore più attendibile" determinato come da teoria degli errori, come valore medio algebrico di più rilevazioni effettuate sullo stesso campione. ◀



La presenza di cloroammine, in particolare di monocloroammina, può interferire sulla lettura del cloro libero fatta al DPD