

RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEUHYGIENE
BILTHOVEN

EXTERN rapport nr. 718502001

De selectie van methoden voor de
bepaling van chloordioxide,
chloriet, chloraat en chloor

C.M. Bom

juli 1986

Dit onderzoek is uitgevoerd in opdracht en ten laste van het Directoraat
Generaal voor de Milieuhygiëne, Directie Drink- en Industrierwatervoor-
ziening in het kader van project 718502.

VERZENDLIJST

1	Directeur Drink- en Industriewatervoorziening
2	Secretaris-Generaal van het Ministerie van WVC
3	Plv. Directeur-Generaal voor de Milieuhygiëne
4	Directie RIVM
5	Dr. T. Trouwborst
6	Dr.Ir. B.C.J. Zoeteman
7	Dr.Ir. T. Schneider
8	Dr. A.W. Fonds
9	Dr. H.A.M. de Kruijf
10	Drs. A. Minderhoud
11	Dr. H.F.R. Reijnders
12	Mw.Dr.Ir. A.M. van Dijk-Looyaard
13	Auteur
14	Secretariaat Milieuhygiëne
15-16	Bureau Projecten- en Rapportenregistratie
17-21	Reserve-exemplaren

INHOUD

blz.

<u>Samenvatting</u>	1
1. <u>Inleiding</u>	3
2. <u>Doel van dit rapport</u>	3
3. <u>Onderzoeksdoeleinden</u>	3
4. <u>Criteria voor de selectie van analysemethoden voor</u> <u>ClO₂, ClO₂⁻, OCl⁻ en ClO₃⁻</u>	4
4.1 Criterium: hanteerbaarheid	4
4.2 " : selectiviteit	5
4.3 " : gevoeligheid en reproduceerbaarheid	5
4.4 " : duur van de analyse	5
5. <u>Prioriteiten bij de selectie</u>	6
6. <u>De selectie</u>	6
6.1 n.a.v. literatuuronderzoek	6
6.2 " contact met W.J.Masschelein	7
6.3 " bestaande RIVM-notities	7
7. <u>De geselecteerde publicaties</u>	8
7.1 Ionselectieve methode	8
7.2 Chemoluminiscentie	8
7.3 Differential pulse polarography	9
7.4 Amperometrie	9
7.5 Spectrofotometrie	9
7.5.1 C.P.R. methoden	9
7.5.2 A.C.V.K. methode	11
7.5.3 Jodide-oxidatie methode	11
7.5.4 o-tolidine methode	12
7.5.5 KCN-barbituurzuur-pyridine methode	12
8. <u>Keuze uit de beschreven publicaties</u>	13
9. <u>De methoden die op hun toepasbaarheid onderzocht worden</u>	15
Tabel 1	16
Beslissingstabel (bijl. 1)	17
10. <u>Referenties</u>	18

SAMENVATTING

In dit rapport wordt de selectie beschreven van methoden voor de bepaling van het gehalte van chloordioxide, chloriet, chloraat en chloor in water op een relatief laag concentratieniveau. Deze bepalingsmethoden zijn van belang bij het onderzoek naar chloordioxide als vervangingsmiddel van chloor bij de bereidingsprocessen van drinkwater. De methoden werden geselecteerd op grond van gevoeligheid, selectiviteit, herhaalbaarheid, analyseduur en hanteerbaarheid. In analytisch-chemische zin onderscheiden de geselecteerde methoden zich onderling door de wijze van monstervoorbehandeling en de toegepaste reagentia waarmee de verschillende (oxy-)chloorverbindingen een verandering in kleurintensiteit teweegbrengen. Bij alle gekozen methoden wordt de door deze verbindingen veroorzaakte verandering in kleurintensiteit, als maat voor hun concentraties, spectrofotometrisch bepaald. Het principe van de geselecteerde methoden is hieronder kort samengevat voor:

1. Chloordioxide

Een methode waarbij chloorfenolrood (C.P.R.) wordt toegepast, en waarmee, onder de omstandigheden van de bepaling, alléén chloordioxide een ontkleuringsreactie teweegbrengt. De methode wordt door Fletcher en Hemmings beschreven [12].

2. Chloriet; en ter controle van de methode voor de bepaling van het gehalte van chloordioxide

Een methode zoals door Hartung en Quentin gepubliceerd werd [15] en die berust op oxidatie van kaliumjodide door chloordioxide. De bij oxidatie vrijgemaakte hoeveelheid jodium wordt, als maat voor het chlorietgehalte, bepaald. Voorafgaand aan de bepaling wordt chloor omgezet in verbindingen die de meting niet storen, en chloriet tot chloordioxide geoxideerd. Bij de gekozen variant van de methode wordt een extractieprocedure toegepast, teneinde chloordioxide van chloriet te scheiden, en de gevoeligheid van de meting te verhogen.

3. Chloraat respectievelijk chloor

Ter bepaling van de gehalten van deze verbindingen werd voor twee van de door Masschelein gepubliceerde methoden gekozen [7]. Als kleurvormende

reagentia worden o-tolidine respectievelijk een mengsel van kaliumcyanide, barbituurzuur en pyridine aan de meetoplossing toegevoegd. Voorafgaand aan de chloorbepaling zijn, ter verwijdering van storende verbindingen, voorbehandelingen als filtratie, anionwisseling en droogdampen van de meetoplossing noodzakelijk.

1. INLEIDING

In de ons omringende landen, en de Verenigde Staten wordt chloordioxide al geruime tijd gebruikt als desinfectiemiddel, ondermeer bij de bereiding van drinkwater.

Het gebruik van chloordioxide als alternatief voor de in Nederland toegepaste chlorering bij de bereiding van drinkwater, heeft o.a. als voordeel; dat er geen gehalogeneerde koolwaterstoffen worden gevormd, echter wel chloriet en in geringere mate chloraat, welke stoffen eveneens giftig zijn [1]. In Nederland wordt chloordioxide als desinfectiemiddel bij de bereiding van drinkwater toegepast door het Provinciaal Waterleidingbedrijf van Noord-Holland, zij het voor "na-desinfectie" doeleinden. Voorts zijn bij een aantal waterleidingbedrijven praktijkstudies verricht naar een mogelijke toepassing van chloordioxide voor "transport-desinfectie" en of "na-desinfectie"-doeleinden welke tot interne publicaties hebben geleid.

Ook ten aanzien van de mogelijke veranderingen van de mutageniteit bij het gebruik van chloordioxide is in Nederland onderzoek verricht. Bij dit onderzoek [2] kwam zijdelings naar voren dat de gevoeligheid, nauwkeurigheid, en reproduceerbaarheid van de gebruikte analysemethoden voor chloordioxide en chloriet onvoldoende waren, vooral wanneer deze verbindingen naast hypochloriet en chloraat voorkwamen.

2. DOEL VAN DIT RAPPORT

In dit rapport wordt de selectie beschreven van een aantal methoden ter bepaling van de gehalten van (oxy-)chloorverbindingen, welke geschikt lijken om in het laboratorium nader te worden onderzocht op hun mogelijke toepassing voor de hierna genoemde onderzoeksdoeleinden.

3. ONDERZOEKSDOELEINDEN

Binnen het RIVM zal onderzoek worden verricht naar de toepasbaarheid van chloordioxide als vervangingsmiddel van chloor bij de chlorering tijdens het bereidingsproces van drinkwater.

Dit onderzoek kan als volgt worden onderverdeeld.

3.1 Onderzoek dat leidt tot voorstellen m.b.t. de maximaal toelaatbare waarden

van a) de ClO_2 -dosering (gedacht wordt aan ca. 0,1 mg ClO_2/L), en b) de restconcentraties van ClO_2 en ClO_2^- .

Met deze voorstellen zullen wettelijke normen kunnen worden onderbouwd, waaraan waterleidingbedrijven, in geval van ClO_2 -toepassing, zijn gehouden.

3.2 Reactiekinetisch onderzoek

Vooraf drinkwater dat uit Rijn- dan wel Maaswater wordt bereid, wordt in het bereidingsproces gechloreerd. De ClO_2 -afbraak en ClO_2^- -productie in aanwezigheid van organische stoffen die in Rijn- en Maaswater voorkomen moet daarom nader worden bestudeerd.

- De halfwaardetijd van de rest ClO_2 -concentratie voor de nadesinfectie in drinkwater bereid uit oppervlaktewater moet worden bepaald.
- De invloed van de pH op de ClO_2 -afbraakkinetiek i.v.m. de t.g.v. de centrale deelontharding stijgende pH van het drinkwater, moet worden vastgesteld.

3.3 Toxiciteitsonderzoek

Aan proefdieren zullen concentraties van $\geq 0,1$ mg/L worden toegediend van ClO_2 , ClO_2^- naast ClO_3^- en ClO^- .

4. CRITERIA VOOR DE SELECTIE VAN ANALYSEMETHODEN VOOR ClO_2 , ClO_2^- , OCl^- en ClO_3^-

4.1 Criterium: hanteerbaarheid

Voor het onderzoek zoals hiervoor onder 3 is omschreven is een goede analysemethode voor chloordioxide, chloriet, chloor en chloraat nodig. Eén der criteria waaraan deze analysemethode zal moeten voldoen wordt bepaald door het gegeven dat voor controledoeleinden in de waterleiding-laboratoria een handzame methode de voorkeur verdient, boven een referentiemethode, die arbeidsintensief is en/of waarbij toepassing van dure apparatuur vereist is [3].

4.2 Criterium: selectiviteit

Bovendien dient de methode voor de analyse van ClO_2 en ClO_2^- , t.b.v. het onderzoek zodanig selectief te zijn dat, bij aanwezigheid van andere oxychloroerverbindingen, aan de hierna omschreven overige criteria voldaan wordt.

4.3 Criteria: gevoeligheid en reproduceerbaarheid

Voor de normstelling van de maximale ClO_2 -dosering alsmede voor de bepaling van de restconcentraties van ClO_2 en ClO_2^- zal het noodzakelijk zijn over een analysemethode te beschikken die voldoende nauwkeurig en reproduceerbaar is bij een onderste analysegrens, welke een tiende gedeelte bedraagt van het concentratieniveau dat moet worden bewaakt.

Voor het onder 3.1 genoemde onderzoek bedraagt deze onderste analysegrens: 0,01 mg/L ClO_2 c.q. ClO_2^- .

Voor het onder 3.2 genoemde onderzoek waarbij restconcentraties van ClO_2 lager dan 0,1 mg/L zullen voorkomen bedraagt de onderste analysegrens eveneens: 0,01 mg/L ClO_2 c.q. ClO_2^- .

Afhankelijk van het aan de proefdieren toe te dienen concentratieniveau, welke in het gebied van 0,1 tot 0,5 mg/L ligt, zal de grens van 0,01 mg/L ook voor onderzoek 3.3 gelden.

4.4 Criterium: duur van de analyse

Omdat chloordioxide in oplossing bij de concentratieniveau's van 0,1-0,5 mg/L, afhankelijk van de overige componenten (en hun concentraties) gemakkelijk dispropotioneert, vluchtig is, en onder invloed van licht gemakkelijk wordt omgezet [4] is het van belang dat voor het onderzoek 3.1 en 3.2 een analysemethode wordt geselecteerd, waarvan de analyseduur zo kort mogelijk is.

Voor onderzoek 3.3. geldt het voorgaande in mindere mate, omdat de analyseresultaten als "momentopnamen" opgevat kunnen worden waarbij de gemeten waarden zullen verschillen van de waarden op het moment van opname door de proefdieren.

Wellicht kan voor deze verschillen worden gecorrigeerd op grond van de resultaten uit het onderzoek dat in 3.2 is beschreven.

5. PRIORITEITEN BIJ DE SELECTIE

Het ontwikkelen van een bepalingswijze voor hypochloriet en chloraat is op dit moment minder urgent, ondermeer omdat deze verbindingen in de praktijk slechts in geringe hoeveelheden gevormd worden.

De snelheid van de bepaling (criterium 4.4) en de benodigde apparatuur (criterium: 4.1) speelt hierbij een veel kleinere rol [1].

De volgorde van belangrijkheid van de criteria die bij de selectie van de methoden werd toegepast zijn:

1. de gevoeligheid
2. " selectiviteit
3. " herhaalbaarheid
4. " hanteerbaarheid
5. " duur van de analysemethode

Informatie over storingsonderzoek dat d.m.v. standaardaddities aan "praktijkmonsters" werd uitgevoerd, ontbrak in vrijwel elke publikatie; zodat het selectiecriterium "juistheid van de meting" niet bij de selectie van de methoden kon worden betrokken. (zie ook punt 6.3).

De criteria worden in een beslissingstabel weergegeven (bijlage 1 blz. 17) waaraan de beschikbare methoden per onderzoeksgebied op hun toepasbaarheid zijn getoetst en geselecteerd.

6. DE SELECTIE

6.1 N.a.v. literatuuronderzoek

Een bij de RIVM-bibliotheek uitgevoerde literatuurscreening heeft een honderdtal samenvattingen van publicaties opgeleverd. Deze zijn op hun mogelijke toepassing beoordeeld.

Een gedeelte van deze samenvattingen had betrekking op (niet waterleiding-) technische toepassingen van (oxy-)chloor(verbindingen), en niet op de bepaling ervan.

Een ander gedeelte bleek betrekking te hebben op de meting, van de meestal hoge concentraties, van in gasvorm aanwezig chloor en chloordioxide. Bij een groot deel der samenvattingen werden geen specificaties van de metingen opgegeven; de op deze samenvattingen betrekking hebbende publicaties werden

niet aangevraagd.

Van het resterend deel zijn de publicaties aangevraagd en gelezen, wanneer uit de samenvattingen bleek dat de publicatie van belang zou kunnen zijn; waarna deze m.b.v. de beslissingstabel (blz. 17) zijn geselecteerd.

6.2 Naar aanleiding van contact met W.J. Masschelein

Naast het literatuuronderzoek is voor de selectie van de analysemethoden het telefonisch contact met de heer W.J. Masschelein, Laboratory director van het "Brussels Intercommunal Waterboard" van belang.

Om kennis te nemen van de laatste ontwikkelingen op het gebied van de analysemethoden van (oxy-)chloor(verbindingen) was het, gelet op het aantal relevante publicaties van zijn hand dat in de literatuur naar voren kwam, alsmede het feit dat ClO_2 voor zuiveringsdoeleinden van Maaswater in België reeds in 1966 werd toegepast, wenselijk contact met hem op te nemen.

6.3 Naar aanleiding van bestaande RIVM-notities

Voor de selectie waren tevens van belang de interne RIVM-notities [1] en [3], waarvan dit artikel als afronding kan worden opgevat, en waaruit de doelstellingen, prioriteiten en criteria zijn afgeleid, die voor de selectie onontbeerlijk waren. Alvorens de geselecteerde publicaties en de hieruit gekozen methoden te beschrijven, is de opmerking uit één dezer notities [3] van belang, dat het in de analytische chemie voor een definitieve keuze van een methode doorgaans gewenst is eigen experimenteel werk te verrichten, omdat de praktijk leert dat in de literatuur de kwalificaties van een methode nogal eens te mooi worden voorgesteld. Bij deze experimenten zou dan d.m.v. standaardaddities aan "praktijkmonsters" tevens de juistheid van de metingen geverifieerd kunnen worden.

7. DE (M.B.V. 6.1) GESELECTEERDE PUBLICATIES

De tot dusver geselecteerde publicaties (m.b.v. 6.1) die in principe in aanmerking komen om binnen het laboratorium experimenteel op hun mérites te worden beoordeeld berusten op de navolgende analytische meetmethoden.

1. ionselectieve meting/potentiometrie
2. chemoluminiscentie
3. differential pulse polarography
4. amperometrie
5. spectrofotometrie

De belangrijkste per meetmethode geselecteerde publicaties worden hierna besproken; terwijl de conclusies in tabel 1 (blz. 16) worden samengevat.

7.1 Ionselectieve meting

Door Weil wordt een methode beschreven [5] waarmee ClO_2 en ClO_2^- en Cl_2 in drinkwater m.b.v. een commercieel verkrijgbare electrode kan worden gemeten. De methode berust op de potentiometrische meting van jodium dat onder specifieke omstandigheden (bij verschillende pH's en toevoeging van chemicaliën als KBr en HCOONa) uit jodide wordt vrijgemaakt. Hoewel voor de meting van ClO_2 en ClO_2^- en Cl_2 met de beschreven methode lage onderste analysegrenzen ("Mindestkonzentrationen") kunnen worden gemeten, (voor ClO_2 en $\text{ClO}_2^- \sim 0,003$ mg/L en voor Cl_2 0,007 mg/L) wordt er in het artikel geen uitspraak gedaan over de selectiviteit, herhaalbaarheid en de juistheid van de gemeten waarden. Theoretisch kunnen m.b.v. deze methode concentraties tot een ondergrens van ca. 10^{-6} M worden gemeten, terwijl met een relatieve fout van circa 10% gerekend moet worden. De methode is bruikbaar voor het meten van concentratieveranderingen dan voor "absoluut" metingen.

7.2 Chemoluminiscentie

In een in 1985 verschenen publicatie van Saksa en Smart wordt ter bepaling van ClO_2 een methode beschreven waarbij gebruik gemaakt wordt van een membraan flow-cel.

Bij diffusie van ClO_2 door de membraan van een meetcel, welke luminol bevat, wordt emissie van licht veroorzaakt. Voor de detectie van het uitgezonden licht zijn een multiplicatorbuis en een microfotometer nodig.

Een belangrijk voordeel van de methode is de korte analyseduur (ca. 30 sec.) en de selectiviteit t.o.v. ClO_2^- en HClO .

Terwijl de detectielimiet wordt "geschat" op 0,005 mg/L ClO_2 , worden de gemeten waarden van water met 4 verschillende matrices opgegeven op het 40-voudig meetniveau van 0,2 mg ClO_2 /L; en wordt hierbij een spreiding van de meetwaarden opgegeven welke voor leidingwater \pm 0,018 en voor rivierwater \pm 0,009 bedraagt. Het aantal metingen waarop deze spreiding betrekking heeft wordt niet vermeld.

7.3 Differential pulse polarography

Door Masschelein wordt de methode beschreven ter bepaling van ClO_2^- waarbij differential pulse polarography wordt toegepast [7]. De detectielimiet is relatief laag en de standaarddeviatie op dit niveau relatief hoog (resp. 0,02 mg ClO_2 /l en 0,01).

7.4 Amperometrie

Door Aita e.a. worden de methoden beschreven voor de meting van ClO_2 , ClO_2^- , HOCl en ClO_3^- , waarbij het door deze verbindingen uit jodide vrijgemaakte jodium amperometrisch wordt bepaald [8]. Als titrant wordt een phenylarsine of natriumthiosulfaat-oplossing gebruikt. Het onderscheid tussen de diverse chloorverbindingen wordt tot stand gebracht door deze, na eventueel stikstof door te blazen, bij verschillende pH's met jodide of een jodide-/bromide-mengsel te laten reageren. Voor "ruw en gezuiverd water" worden de volgende detectielimieten, alsmede hun resp. standaarddeviaties opgegeven.

ClO_2 : 0,045 mg/l en 0,026

ClO_2^- : 0,016 mg/l " 0,009

Cl_2 : 0,016 mg/l " 0,009

ClO_3^- : 0,255 mg/l " 0,147

Behalve de relatief hoge detectielimieten en standaarddeviaties voor ClO_2 en ClO_3^- is een verder nadeel dat amperometrische detectiesystemen gevoelig kunnen blijken voor organische stoffen in het monster.

7.5 Spectrofotometrie

7.5.1. C.P.R.-methoden ter bepaling van ClO_2

7.5.1.1. Na Wheeler e.a. [9], zijn door Harp e.a. spectrofotometrische methoden beschreven waarmee ClO_2 selectief kan worden bepaald [10]. De reactie van C.P.R. (chloorfenolrood) met ClO_2 zou volgens deze auteurs specifiek zijn, en er zouden geen storingen te verwachten zijn door: hypochloriet, chloriet, chloraat, chromaat, permanganaat, ijzer-III en chlooramines (tot 10 mg/L).

Bij gebruik van een 250 mm cuvet is de "Lower Detection Limit" ongeveer 0,004 mg/L ClO_2 . De methode is gezien zijn eenvoud ook in het veld toepasbaar. De precisie wordt op een concentratieniveau van 0,46 mg/L ClO_2 gegeven en wordt daarbij uitgedrukt als de standaarddeviatie die dan \pm 0,003 mg/L bedraagt.

De C.P.R.-methode is bij het Provinciaal Waterleidingbedrijf van Noord-Holland vergeleken met methoden waarbij kleurstoffen als D.P.D., indigodisulfonaat en A.C.V.K. werden toegepast [11]. De C.P.R.-methode bleek daarbij niet alleen de meest gevoelige methode te zijn, echter ook een relatief eenvoudige en snelle bepalingmethode van ClO_2 in "praktijkwater".

7.5.1.2. In juni 1985 is door: Fletcher en Hemmings, nogmaals over de toepassing van C.P.R. bij de meting van ClO_2 gepubliceerd [12]. In deze publicatie worden de voordien verschenen C.P.R.-methoden aan de hand van experimenteel werk bekritiseerd en gemodificeerd; zo bleek volgens de auteurs, vrij chloor (zowel onderchlorzuur als hypochloriet) wel degelijk de bepaling van ClO_2 met C.P.R. te storen.

Onderzoek ter opheffing van deze storing, tot concentraties van 20 mg/L vrij chloor, werd uitgevoerd. Gebleken is dat de toevoeging van natriumcyclamaat en thioacetamine ter opheffing van de Cl_2 -storing geschikt is.

De detectielimiet gedefinieerd als 2,33 maal de standaard deviatie van de blanco is 0,01 mg/L ClO_2 .

In tegenstelling tot de uitspraken over de C.P.R.-methode door Harp e.a. [10] en Wheeler e.a. [9] wordt in de publicatie [12] geen storingsonderzoek vermeld-dat betrekking heeft op de aanwezigheid van CrO_4^{2-} , MnO_4^- , Fe^{3+} . Masschelein heeft op de C.P.R.-methode kritiek (waarschijnlijk op basis van de publicaties 9 en 10) die hij onder "High sensitivity method" op blz. 81 van [7] verwoordt.

Volgens Masschelein zouden, hoewel C.P.R. niet met Cl_2 reageert, foutieve,

te hoge meetresultaten worden verkregen bij mengsels van HClO en ClO_2 . Hierbij gaat hij er echter van uit dat glycine wordt toegevoegd voor de onderdrukking van Cl_2 .

In de voornoemde publicatie [12] van Fletcher en Hemmings evenwel, is glycine als reagens ter onderdrukking van de Cl_2 -storing onderzocht, en voor dit doel ongeschikt bevonden.

7.5.2 A.C.V.K.-methode ter bepaling van ClO_2

Evenals de op ontkleuring van C.P.R. door ClO_2 berustende spectrofotometrische meetmethode, wordt ook A.C.V.K. (Acid Chrome Violet K) voor dit doel toegepast door Masschelein [7] [13] (telefonisch contact, zie onder 6.2). Bij de methode wordt een ammoniumchloride-ammoniak buffer toegepast om chloor-storing te onderdrukken. Er wordt geen storing gerapporteerd bij aanwezigheid van 10 mg/L chloor, chlooramines, chloriet en hypochloriet. De detectielimiet is 0,04 mg/L, en de standaard deviatie 0,02 mg ClO_2 /L.

Volgens Fletcher [12] wordt door Piccardi [14] en andere onderzoekers, de toepasbaarheid van de methode voor ClO_2 concentraties lager dan 0,1 mg/L in twijfel getrokken, als gevolg van de lage gevoeligheid.

Een vroegere publicatie van Masschelein [13] neemt die twijfel echter niet weg, daar in leidingwater dat 0,19 mg/L ClO_2 zou bevatten, met de A.C.V.K.-methode 0,23 mg/L ClO_2 wordt gevonden.

7.5.3 Jodide-oxidatie methode ter bepaling van ClO_2 en ClO_2^-

Hartung en Quentin [15], beschrijven een spectrofotometrische bepaling van jodium dat vrijgemaakt wordt t.g.v. oxidatie van jodide door ClO_2 bij pH 7 of pH 2,5.

Op dezelfde wijze kan ClO_2^- bepaald worden nadat ClO_2^- door uitblazen, of extractie uit de meetoplossing, is verwijderd, en het ClO_2 m.b.v. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ tot ClO_2 is geoxideerd.

Storend chloor wordt vooraf verwijderd door toevoeging van KBr en NaCOOH . Door gebruik te maken van extractie m.b.v. hexaan, of door uitblazen dat echter twee maal zo lang (3 uur) duurt, kunnen extreem lage ClO_2 en ClO_2^- concentraties gemeten worden. ClO_2 en ClO_2^- kan, bij de extractievariant tot 0,001 mg/L bepaald worden.

De bepaling moet in drievoud worden uitgevoerd. Herhaalbaarheden worden niet beschreven; de meetwaarden in het gebied van 0,01 - 0,1 mg/L moeten op

2 cijfers achter de komma worden opgegeven, en beneden de 0,01 mg/L ten hoogste op 3 cijfers achter de komma. De analyseduur is een nadeel; het uitschudden met hexaan duurt 1,5 uur.

7.5.4 De o-tolidine-methode ter bepaling van ClO_3^-

Masschelein beschrijft een specifieke methode ter bepaling van ClO_3^- [7]. Ter bepaling van ClO_3^- wordt eerst chloriet en bromaat uit het monster verwijderd m.b.v. een anionwisselaar. Het eluaat uit deze wisselaar wordt ingedampt en in dubbel gedestilleerd water opgenomen. Vervolgens wordt na toevoeging van o-tolidine en geconcentreerd HCl gecentrifugeerd om de neerslagen te verwijderen; en tenslotte wordt de optische dichtheid bij 448 nm gemeten.

De detectiegrens is 0,02 mg/L ClO_3^- en de standaarddeviatie 0,01 mg/l. Tot 0,1 mg $\text{Br}^- + \text{J}^-$ /L is de storing van deze ionen op de bepaling verwaarloosbaar.

Deze methode is vermoedelijk zeer bewerkelijk, maar komt wegens gebrek aan methoden met betere specificaties voor toepassing in aanmerking.

7.5.5 De KCN-barbituurzuur-pyridine methode ter bepaling van Cl_2

Voor de bepaling van chloor, wanneer ClO_2 , ClO_2^- en ClO_3^- aanwezig zijn wordt door Masschelein de methode aanbevolen zoals door Karge [16] is beschreven. Als reagentia worden aan het monster toegevoegd een KCN-oplossing en een waterige barbituurzuuroplossing in pyridine, waarna spectrofotometrisch de intensiteit van de gekleurde oplossing bij 582 nm wordt gemeten.

De detectielimiet is 0,02 Cl_2 mg/L; waarbij monochlooramine als actief vrij chloor wordt gemeten.

Dichlooramine en de overige chlooramines veroorzaken een gedeeltelijke reactie, en moeten afwezig zijn voor een, zoals Masschelein het noemt, "rigoureuze" toepassing van de methode.

Ook hier geldt dat de methode bewerkelijk is, en dat deze, wegens gebrek aan een methode met betere specificaties, in aanmerking voor praktische toepassing moet worden gebracht.

8. KEUZE UIT DE (ONDER 7) BESCHREVEN PUBLICATIES (ZIE OOK TABEL 1. BLZ 16)

8.1 Ionselectieve methode

8.2 Chemoluminiscentie methode

T.a.v. de specificaties van de meetresultaten van zowel de ionselectieve als de chemoluminiscentie methode bestaan twijfels (zie 7.1 en 7.2) die een afwachtende houding rechtvaardigen. Deze methoden zouden, wanneer nadere informatie gepubliceerd wordt, voor toepassing bij o.m. het kinetisch onderzoek, in heroverweging genomen kunnen worden.

8.3 Differential pulse polarography

De methode vereist de inzet van specifieke apparatuur en is daardoor voor controle doeleinden binnen waterleiding-laboratoria minder geschikt (zie criterium 4.1)

8.4 Amperometrische methode

De amperometrische titratiemethode zou, gezien de opgegeven detectiegrenzen en standaarddeviaties van ClO_2 en ClO_3^- hoogstens voor het toxicologisch onderzoekedeelte kunnen worden toegepast. De methode vergt bovendien nogal wat tijd. Wordt daarbij nog in aanmerking genomen dat als gevolg van organische stoffen, storingen bij de amperometrische meting kunnen worden verwacht; dan is zelfs voor dit onderzoeksdeel de keuze van deze methode niet wenselijk.

8.5 Spectrofotometrische methoden

8.5.1 Ter bepaling van ClO_2

De gemodificeerde C.P.R.-methode ter bepaling van ClO_2 , zoals recent door Fletcher en Hemmings beschreven, lijkt: zeer specifiek, eenvoudig uitvoerbaar, snel en voldoende nauwkeurig.

Ondanks het ontbreken van een meer volledig storingsonderzoek in deze publicatie, en de kritiek die Masschelein op de C.P.R.-methode heeft, komt deze methode in aanmerking om in de praktijk nader te worden onderzocht.

De methode is te verkiezen boven de A.C.V.K.-methode om redenen zoals onder 7.5.2 genoemd.

8.5.2 Ter bepaling van ClO_2 en ClO_2^-

De door Hartung en Quentin beschreven methode (7.5.3) voor de bepaling van ClO_2 en ClO_2^- is, ondanks het bezwaar van een langdurige analyse, vanwege de zeer lage onderste meetgrenzen aantrekkelijk om binnen het laboratorium te worden uitgetoet. De hexaan-extractie variant van deze methode verdient dan de voorkeur om enigermate aan dit bezwaar tegemoet te komen. De overwegingen die bij deze keuze mede een rol hebben gespeeld zijn, dat a) de gemodificeerde C.P.R.-methode m.b.v. deze methode kan worden gecontroleerd, en b) dat met deze methode een gevoelige en selectieve bepaling van chloriet mogelijk schijnt, ook al is deze methode minder geschikt voor kinetische studies.

8.5.3 Ter bepaling van ClO_3^- en Cl_2

Voor de keuze van een methode ter bepaling van ClO_3^- en Cl_2 kan, om redenen dat de ontwikkeling van deze bepalingen voor het onderzoek minder urgent is dan die van de ClO_2 en ClO_2^- bepalingmethoden, en dat de snelheid van de bepalingen een relatief geringe rol speelt, worden volstaan met de praktische uitvoering van de onder 7.5.4 en 7.5.5 door Masschelein aanbevolen methoden.

Nadelen van deze gekozen methoden zijn de giftigheid van de toegepaste chemicaliën (o-tolidine, KCN) en de bewerkelijkheid.

9. DE METHODEN DIE OP HUN TOEPASBAARHEID ONDERZOCHT WORDEN

Uit de (onder 7) per bepalingsmethode geselecteerde publicaties werd (bij 8) een keuze gemaakt van die methoden welke, binnen het laboratorium nader onderzocht worden.

Samengevat, in volgorde van belangrijkheid, zijn deze methoden:

9.1 Voor de meting van ClO_2 wordt de door Fletcher en Hemmings [12] gemodificeerde C.P.R.-methode in het laboratorium getest, op de mogelijkheid van toepassing voor het onder 3 genoemde onderzoek.

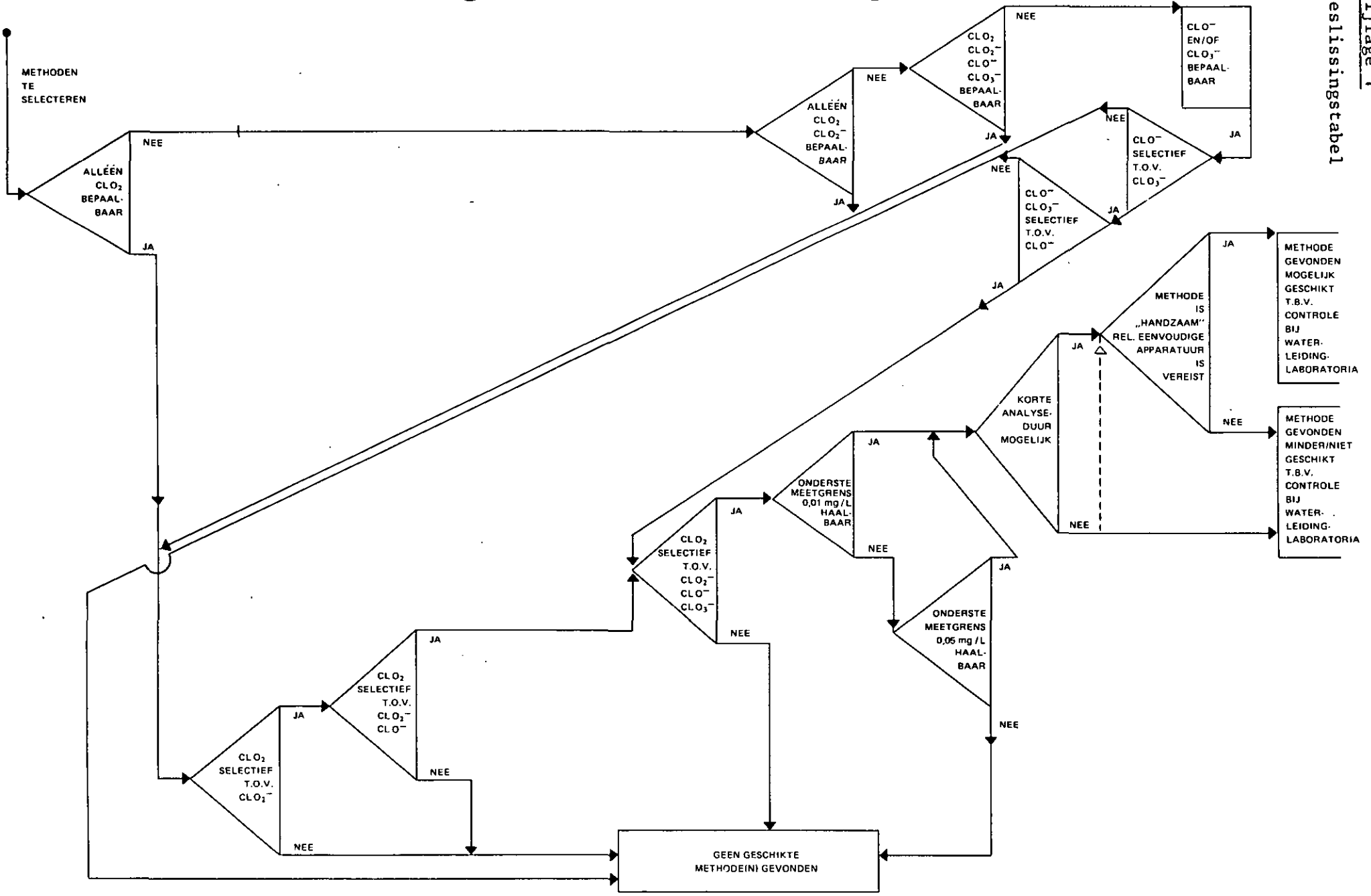
9.2 Voor de meting van ClO_2 en ClO_2^- wordt de methode van Hartung en Quentin [15] aan een praktisch onderzoek onderworpen.

9.3 Voor de meting van ClO_3^- en Cl_2 zullen de methoden van Masschelein zoals gepubliceerd in [7] praktisch onderzocht worden.

EVALUATIE VAN METHODEN

TABEL 1

MEETMETHODE	AUTEUR ZIE REF. (*)	TER BEPALING VAN				KRITERIA													SAMEN- VATTEND- OORDEEL		
						GEOVOELIGHEID				SELECTIVITEIT T.O.V.					HERHAAL- BAARHEID			ANALYSE- DUUR		HANTEER- BAARHEID	
ION- SELECTIEVE	WEIL (5)	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	Cl ₂		+	+	+								?	?	?	+	+	+ ? ①
CHEMO- LUMINESCENTIO- METRISCHE	SASKA (6)	ClO ₂				+										?	②		++	+	+ ? ①
DIFFERENTIAL PULSE POLAROGRAPHY	MASSCHE- LEIN (7)		ClO ₂ ⁻				+									0			+	0	0
AMPEROMETRISCHE	AITA (8)	ClO ₂	ClO ₂ ⁻	Cl ₂		0	+	+									-	-	0	0	0
SPECTRO- FOTOMETRISCHE	HARP (10)	ClO ₂				+													+	+	+
	(CHLORO- PIHENOL- RIED = C.P.R.)	FLETCHER (12)	ClO ₂			+													+	+	+
SPECI- FIEKE REA- GENTIA	(A)CID- (V)IOLET- (K) ACV.K.	MASSCHE- LEIN (7)	ClO ₂			0													0	-	0
	KALIUM- JODIDE	HARTUNG (15)	ClO ₂			++													?	0	+ ? ①
	O-TOLI- DINE	MASSCHE- LEIN (7)																	-	-	0
KALIUM- CYANIDE BARBI- TUURZUUR PYRIDINE	MASSCHE- LEIN (7)			Cl ₂															-	-	0
MATE WAARIN AAN DE KRITERIA WORDT VOLDAAN:	++ : + : 0 : - : -- : ? :	ZEER GOED GOED TWIJFELACHTIG SLECHT ZEER SLECHT NIET TE BEOORDELEN				① > 0,1 mg/L, Br ⁻ + J ⁻					② OP NIVEAU: 0,01 mg/L ClO ₂			③ OP NIVEAU: 0,01 mg/L ClO ₂ , VGL. ZIJLSTRA (REF. 11)	① m.b.t. HERHAAL- BAARHEID						



10. REFERENTIES

1. Dr.Ir.A.M.v.Dijk-Looyaard, (RIVM notitie-concept, 1985).
Analyse van chloordioxide en chloriet en de afbraak van chloordioxide in ruw en gezuiverd water.
2. Hrubec, J., 't Hart, M.J., Kool, H.J., Marsman, P.
Interimrapport nr. 840132001. Onderzoek betreffende de toepassing van alternatieve oxidatie- en desinfectiemiddelen voor de chloring bij de bereiding van drinkwater.
3. Dr.H.F.R.Reijnders.
Beoordeling van de toepasbaarheid van in vier artikelen beschreven methoden voor de bepaling van chloordioxide, chloriet, chloraat en chloor in water. 124/85 LAC Re/re, 26 maart 1985.
4. Dr.Ir.A.M.v.Dijk-Looyaard.
Stabiliteit van chloordioxide in waterige oplossingen. RIVM-notitie, 17 april 1985.
5. Weil, D.
Analytik des Chlordioxids im Trinkwasser II. Bestimmung von Chlordioxid, Chlorit und Chlor. Z. Wasser Abwasser Forschung 13 (1980) Nr.5, S 188-192.
6. Saksa, J., Smart, R.B.,
Chemiluminescent Analysis of Chlorine Dioxide with a membrane flow cell. Environ.Sci.Technol., Vol.9, no.5, 1985.
7. Masschelein, W.J.
Experience with chlorine dioxide in Brussels. Part 2: Methods for controlling chlorine dioxide operation. Research and Technology. Journal AWWA, march 1984, 80-83
8. Aita, E.M., Roberts, P.V and Hernandez, M.
Determination of chlorinedioxide, chlorine, chlorite and chlorate in water. J.A.W.W.A. [76] 64-70 (1984).
9. Wheeler, G.L., Lott, P.F., Yau, F.W.
A rapid microdetermination of chlorine dioxide in the presence of active chlorine compounds. Microchem.J. 23, 160-164 (1978).
10. Harp, D.L., Klein, R.L., Schoonover, D.J.
Spectrophotometric determination of chlorine dioxide. J.A.W.W.A. 73 (7), 387-388 (1981).

11. Zijlstra, R.T.
Bepaling van chloordioxide in drinkwater. P.W.N. - rapport nr.x.001.4:543-3 (1983).
12. Fletcher, I.J. and Hemmings, P.
Determination of chlorine dioxide in potable waters using chlorophenol red. Analyst vol.110, 695-699 (1985).
13. Masschelein, W.
Spectrophotometric determination of chlorine dioxide with Acid Chrome Violet K. Analytical chemistry, vol.38, page 1839, december 1966.
14. Piccardi, G., Barbolani, E. and Pantani, F.
Water Air, Soil Pollut., 1980, 13, 197.
15. Hartung, G. und Quentin, K-E.
Bestimmung von Chlordioxid und Chlorit im Trinkwasser. Z.Wasser-Abwasser-Forsch: 17, 50-62 (1984).
16. Karge, H.
Zur Bestimmung von Chlordioxid neben wirksamen Chlor und Natriumchlorit im Trinkwasser. Z.Analyt.Chem., 200:57 (1964).