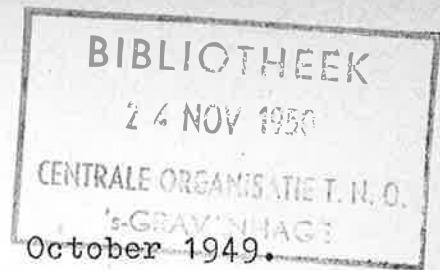


Commissie Zwembaden T.N.O.

Mededeling no 10a.

(Vervolg van mededeling
no 10 - Februari 1949)



Over de inwerking van chloor en broom
op anorganische stikstofverbindingen
(ammoniak en nitriet)

door

Dr Ir N.D.R.Schaafsma

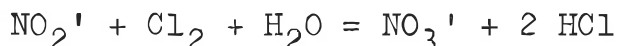
Samenvatting.

Proeven worden verricht over de inwerking van chloor en broom op ammoniak en nitriet en op mengsels van beide.

T.N.O.

Over de inwerking van chloor en broom op anorganische stikstofverbindingen (ammoniak en nitriet).

Vrij algemeen wordt aangenomen, dat de halogenen krachtig inwerken op nitrieten onder vorming van nitraten en zoutzuur:



en op grond van zulke uitspraken zou het dus niet mogelijk zijn, dat nitrieten en vrij chloor naast elkaar in zwembaden bestaan.

Toch vindt men een enkele maal het nitriet-ion tezamen met vrij chloor. Braidesh 1) schrijft dit toe aan bacteriënwerking, omdat naar zijn onderzoeken in vitro bij afwezigheid van ammoniak nitriet direct tot nitraat omgezet wordt.

Hulbert 2) vermeldt, dat bij aanwezigheid van vrij ammoniak $\frac{1}{3}$ van het vrije chloor met nitriet reageert en het rest chloorgehalte en niet geoxydeerd NO_2' naast elkaar blijven bestaan.

Tarvin, Todd en Baswell 3) menen, dat chlooraminen en nitrieten naast elkaar in oplossing aanwezig kunnen zijn, mits het milieu niet zuur.

Om in deze vrij summiere gegevens betreffende het gedrag van chloor ten aanzien van nitrieten in zeer verdunde oplossingen een nader inzicht te krijgen en tevens een indruk te verkrijgen van de werking van broom op nitriet, werd begonnen aan nitrietoplossingen, bevattende $0,5 \text{ mg NO}_3'$ in 1 l gedest. water met chloorbinding 0, bij verschillende pH-waarden zowel chloor als broom toe te voegen en wel in hoeveelheden, waardoor de halogeconcentratie in de oplossing equivalent met $1,5 \text{ mg Cl}_2$ was.

De verschillende pH's werden verkregen door toevoeging van buffers.

De oplossingen werden in het donker geplaatst en na verschillende tijden werd het rest gehalte aan chloor resp. broom en nitriet bepaald.

In de tabel I zijn de uitkomsten, welke na 1, 2, 24 en 48 uur werden gevonden, vermeld. Hieruit blijkt, dat bij een pH-waarde, groter dan 6,05, na 1 uur nog nitriet in het water aanwezig is, indien broom wordt toegevoegd, terwijl nitriet bij aanwezigheid van chloor in 1 uur verdwenen is bij pH-waarde van 8,9 en hoger.

Naarmate de pH stijgt, gaat het afnemen van

T.N.O.

- het -

1) Conference of Water Purification Ohio. Appendix II 67.

2) J.A.W.W.A. 26 1643 (1934).

3) J.A.W.W.A. 26 1655 (1934).

het nitriet langzamer. Zo werd na 48 uur de aanwezigheid van nitriet naast vrij halogeen nog waargenomen in alkalisch water.

De inwerking van broom op het nitriet gaat langzamer dan van het chloor en hierin is dus zeker een voordeel gelegen van het gebruik van broom in zwembaden, omdat dit element dus langer in het badwater aanwezig blijft voor de desinfectie.

Ook werd een reeks proeven gedaan over de inwerking van de halogenen op nitriet bij aanwezigheid van ammoniak.

Hierbij kan men uitgaan van water, dat ammoniak en halogeen bevat, waaraan nitriet wordt toegevoegd, of van water, dat ammoniak naast nitriet in oplossing heeft en dat met halogeen wordt behandeld.

De eerste methode schijnt geen zin te hebben om het gedrag van broom na te gaan, daar reeds is gebleken, dat broom met ammoniak geen aminen vormt bij pH van 7,0. Wel was het gewenst, dat zulks ook werd vastgesteld bij andere pH-waarden. Daartoe werd een ammoniakoplossing, bevattende 0,5 mg $\text{NH}_4/1$, gebracht op verschillende pH-waarden en beedeeld met 1,5 mg chloor resp. een aequivalente dosis broom en het rest gehalte aan chloor c.q. broom en ammoniak na verschillende tijden bepaald.

Bij de halogeenbepalingen werden zowel de o.tolidine als de o.tolidine-arsenietproef verricht ten einde het deel van het halogeen te bepalen, dat "gebonden" aanwezig was. Tabel II geeft de verkregen uitkomsten. Terwijl bij de proeven met chloor de O.T. en O.T.A.-cijfers aanzienlijk verschillen, geeft broom deze verschillen niet. Het chloor is dus voor een groot deel gebonden aanwezig, het broom niet. Het laatste geeft dus noch in zuur noch in alkalisch water aminen.

De hoeveelheden teruggevonden ammoniak zijn bij de chloorproeven belangrijk hoger dan bij de broomproeven. De inwerking op ammoniak eindigt dus bij chloor met chlooraminevorming; bij broom wordt het ammoniak afgebroken. Bij de pH-waarde 7,6 gaat de ammoniakafbraak door broom het snelst.

Experimenten over de reactie van nitriet in water, dat broom en ammoniak bevat, zullen dus geen andere resultaten leveren dan die, welke werden verkregen, wanneer broom aan nitriethoudend water toegevoegd wordt.

We zullen daarom de aandacht bepalen tot de proeven, waarbij chlooramine inwerkt op nitriet, en zulke, waarbij chloor en broom inwerken op een mengsel van ammoniak en nitriet.

Voor het maken van de chlooramine-oplossing werd aan water 0,5 mg/l NH_4 en 1,5 mg/l Cl_2 toege-

voegd. Daarop werd de pH op de gewenste waarde gebracht met een daarvoor geschikte bufferoplossing, waarna de oplossing met 0,5 mg/l NO_2' werd bedeed. Uit tabel III blijkt, dat bij lage pH de oxydatie van NO_2' tot NO_3' snel gaat, doch de chlooraminevorming langzaam. Daarentegen is bij hoge pH het chlooramine snel gevormd en wordt NO_2' niet meer geoxydeerd.

In het neutrale gebied wordt snel amine gevormd en verloopt de NO_3' -oxydatie met een snelheid, welke wat kleiner is dan die door vrij chloor.

Inwerking van chloor en broom op oplossingen, welke NH_4' en NO_2' bevatten.

De uitkomsten van deze proeven zijn vermeld in tabel IV. Het verschil in karakter tussen beide halogenen spreekt ook hier duidelijk. Bij het chloor is primair de neiging om amine te vormen met het ammoniak en dit amine werkt vooral in zuur milieu oxyderend op het nitriet. Alleen bij zeer lage pH-waarde wordt geen amine gevormd. In sterk alkalische omgeving wordt het nitriet niet meer in nitraat omgezet.

Bij broom wordt geen amine gevormd, doch wordt het ammoniak afgebroken. Alleen in sterk zuur milieu gaat de nitrietoxydatie hieraan vooraf. In sterk alkalisch milieu verlopen de reacties langzamer, doch de ammoniak-afname is toch nog groter dan bij de chloorbehandeling.

Conclusies.

1. Onder bepaalde omstandigheden kunnen zowel chloor als broom naast nitriet in water aanwezig zijn.
2. Deze omstandigheden doen zich voor in het alkalisch gebied; de nitrietoxydatie verloopt langzamer naarmate de pH-waarde stijgt.
3. Broom werkt langzamer in op nitriet dan chloor en chlooramine.
4. De chlooraminevorming heeft niet plaats in sterk zure omgeving. Broomamine wordt nimmer gevormd.

Tabel no I.
Rest gehalten aan chloor en broom en nitriet.

Toegevoegd Cl ₂ 1,5 mg/l; NO' ₂ 0,5 mg/l								
	na 1 uur		na 2 uur		na 24 uur		na 48 uur	
pH	rest Cl ₂	NO' ₂	Cl ₂	NO' ₂	Cl ₂	NO' ₂	Cl ₂	NO' ₂
2,6	0,8	afw.						
4,4	1,1	afw.						
5,1	1,2	afw.						
6,05	1,3	afw.						
7,05	0,8	afw.						
8,4	0,7	afw.	0,6	afw.				
8,9	1,3	0,25	1,2	0,20	1,0	0,01	0,7	afw.
10,2	1,3	0,50	1,4	0,45	1,0	0,30	1,0	0,30
11,4	0,9	0,48	0,9	0,48	0,9	0,48	0,9	0,48
12,0	1,3	0,35	1,2	0,35	1,2	0,35	1,1	0,35
Toegevoegd Br ₂ 1,5 mg/l (als Cl ₂); NO' ₂ 0,5 mg/l								
	na 1 uur		na 2 uur		na 24 uur		na 48 uur	
pH	rest Br ₂	NO' ₂	Br ₂	NO' ₂	Br ₂	NO' ₂	Br ₂	NO' ₂
2,6	0,8	afw.						
4,4	1,2	afw.						
5,1	1,3	afw.						
6,05	1,4	0,02	1,4	spoor				
7,05	1,4	0,25	1,4	0,2	0,9	spoor		
8,4	1,2	0,28	1,1	0,25	1,1	0,20	1,0	0,1
8,9	1,3	0,35	1,2	0,33	1,3	0,28	1,1	0,25
10,2	1,4	0,50	1,3	0,45	1,1	0,35	1,1	0,35
11,4	0,9	0,50	1,0	0,50	0,7	0,48	0,7	0,45
12,0	1,4	0,45	1,4	0,45	1,3	0,42	1,3	0,42

Tabel no II.
Rest gehalten aan chloor en broom en ammoniak.

Toegevoegd Cl ₂ 1,5 mg/l; NH ₄ ' 0,5 mg/l												
pH	na 1 uur			na 2 uur			na 24 uur			na 48 uur		
	rest Cl ₂		NH ₄ '	Cl ₂		NH ₄ '	Cl ₂		NH ₄ '	Cl ₂		NH ₄ '
	O.T.	O.T.A.		O.T.	O.T.A.		O.T.	O.T.A.		O.T.	O.T.A.	
2,6	1,4	1,2	0,5	1,2	0,8	0,5	0,1	0,06	0,33	0,06	0,02	0,31
6,7	1,0	0,16	0,23	1,0	0,16	0,23	0,56	0,16	0,17	0,14	0,17	0,17
7,6	1,0	0,18	0,50	1,0	0,16	0,30	0,84	0,14	0,36			
11,4	1,5	1,0	0,50	1,5	0,50	0,50	1,5	0,42	0,50	0,9	0,18	0,50

Toegevoegd Br ₂ 1,5 mg/l; NH ₄ ' 0,5 mg/l												
pH	na 1 uur			na 2 uur			na 24 uur			na 48 uur		
	rest Br ₂		NH ₄ '	Br ₂		NH ₄ '	Br ₂		NH ₄ '	Br ₂		NH ₄ '
	O.T.	O.T.A.		O.T.	O.T.A.		O.T.	O.T.A.		O.T.	O.T.A.	
2,6	1,2	1,2	0,5	1,2	1,2	0,5	0,9	0,8	0,5	0,7	0,7	0,5
6,7	0,2	0,2	0,15	0,1	0,1	0,15	0,2	0,2	0,13			
7,6	0,24	0,24	spoor									
11,4	0,6	0,6	0,23	0,6	0,6	0,23	0,5	0,5	0,23	0,4	0,4	0,23

Tabel no III.

Samenvoegen 0,5 mg/l NH ₄ ' en 1,5 mg/l Cl ₂ en hierbij 0,5 mg/l NO ₂ '									
pH	na 1 uur				na 2 uur				
	rest Cl ₂		NH ₄ '	NO ₂ '	Cl ₂		NH ₄ '	NO ₂ '	
	O.T.	O.T.A.			O.T.	O.T.A.			
2,6	1,0	0,7	0,5	afw.	0,5	0,4	0,4	afw.	
6,7	1,0	0,18	0,5	0,18	1,0	0,16	0,5	0,04	
11,4	1,3	0,1	0,46	0,50	1,4	0,08	0,46	0,50	

Tabel no IV.

Samenvoegen 0,5 mg/l NO ₂ ' en 0,5 mg/l NH ₄ ' en hierbij 1,5 mg/l Cl ₂ .								
pH	na 1 uur				na 24 uur			
	rest Cl ₂		NH ₄ '	NO ₂ '	Cl ₂		NH ₄ '	NO ₂ '
	O.T.	O.T.A.			O.T.	O.T.A.		
2,6	0,7	0,7	0,50	sp.	0,55	0,50	0,40	afw.
6,7	1,2	0,18	0,50	afw.	0,90	0,12	0,50	afw.
7,6	0,65	0,02	0,26	afw.	0,54	0,04	0,20	afw.
11,4	1,3	0,1	0,46	0,50	0,95	0,90	0,40	0,50
Als boven, doch met 1,5 mg/l Br ₂ (als Cl ₂).								
pH	na 1 uur				na 24 uur			
	rest Br ₂		NH ₄ '	NO ₂ '	Br ₂		NH ₄ '	NH ₂ '
	O.T.	O.T.A.			O.T.	O.T.A.		
2,6	1,2	1,2	0,50	afw.	1,0	1,0	0,50	afw.
6,9	0,80	0,70	0,25	0,20	0,70	0,60	0,15	afw.
7,7	0,40	0,40	afw.	0,48	0,40	0,40	afw.	0,35
11,4	1,00	1,00	0,23	0,48	0,8	0,8	0,20	0,48