

»Mladi za napredek Maribora 2014«
31. srečanje

VPLIV UV SEVANJA, KLOROAMINOV IN CIANURSKE KISLINE NA KONCENTRACIJO PROSTEGA KLORA V BAZENSKI VODI

Raziskovalno področje: KEMIJA, KEMIJSKA TEHNOLOGIJA
Raziskovalna naloga

0eçđ !kP Q CÁT OEÜXQ ĚŠOEÜCZSÒSÒÔ
T ^} đ !kZÖÒP SOZSÒWÔ
¥[|akÖÖQ PCEZ CÁT OEÜÓUÛ

Maribor, Februar 2014

Kazalo vsebine

POVZETEK	7
ZAHVALA.....	8
1 UVOD	9
1.1 Raziskovalna vprašanja	11
1.2 Hipoteze	11
2 TEORETIČNI DEL	14
2.1 Nastanek kloroaminov.....	17
2.2 Učinek UV svetlobe na deaktivacijo prostega klora	18
2.3 Škodljivi vplivi kloroaminov v bazenski vodi.....	19
2.4 Kemizem bazenske vode.....	19
2.5 Karbonatna trdota.....	20
2.6 Nastanek klorocianuratov	21
2.7 Ravnotežje med cianursko kislino in prostim klorom	22
2.8 UV absorpcija cianurske kisline in njenih derivatov	23
2.9 Metode za določanje prostega klora (po Taylor Technologies, 2013)	24
2.9.1 N, N-dietil-p-fenilendiamin (DPD) metoda	24
2.9.2 N, N-dietil-p-fenilendiamin (DPD) - amonijev železov(II) sulfat (FAS) metoda - (FAS-DPD).....	24
2.9.3 Jodometrično določanje prostega klora v bazenski vodi.....	24
3 PRAKTIČNI DEL 1 – PREISKAVA UČINKA KLOROAMINOV IN UV SVETLOBE NA KONCENTRACIJO PROSTEGA KLORA	25
3.1 Metode in material	26
3.1.1 Pripomočki	26
3.1.2 Priprava reagentov	26
3.2 Izvedba poskusa.....	26
3.2.1 Prvi del – Umeritvena krivulja za določitev klora z DPD spektrofotometrično metodo	26
3.2.2 Drugi del – Merjenje prostega klora v vzorcih vode	26
3.2.3 Tretji del – Računanje koncentracije kloroaminov	27
3.2.4 Natančnost meritev	28
4 REZULTATI	29
4.1 Nastanek kloroaminov pri 25°C, pH≈4.0	29
4.2 Učinek UV svetlobe (300 nm) na koncentracijo prostega klora in kloroaminov v laboratorijsko pripravljeni bazenski vodi.	34

5	PRAKTIČNI DEL 2 – PREISKAVA UČINKA CIANURSKE KISLINE NA KONCENTRACIJO PROSTEGA KLORA	36
5.1	Potek dela:	36
5.2	Prikaz dela	37
5.2	Natančnost meritev	37
6	REZULTATI	38
6.1	Razgradnja prostega klora pri pH 7.5 in T= 25°C	38
6.2	Izguba prostega klora pri različnih koncentracijah cianurske kisline	41
6.3	Določanje hitrosti oksidacije cianurske kisline s prostim klorom	44
6.4	Hitrost reakcije	45
7	RAZPRAVA in ZAKLJUČKI	51
8	VIRI	54
9	PRILOGE	58
9.1	Priloga 1 – predlagan mehanizem za nastanek trikloraminov in diklormetilaminov iz kloriranja kreatinina	58
9.2	Priloga 2 – priprava reagentov (Standard methods, 1998).....	58
9.2.1	Raztopina fosfatnega pufra	58
9.2.2	Priprava DPD reagenta – raztopina N, N-dietil-p-fenilendiamine (DPD) indikatorja	58
9.2.3	Priprava stock raztopine kloroaminov.....	58
9.2.4	Standardna raztopina kalijevega manganata(VII).....	59

Kazalo preglednic:

Preglednica 1: Tipična sestava človeškega urina in znoja v smislu organskih dušikovih spojin	18
Preglednica 2: Absorpcija UV svetlobe kloroaminov (Thickett, 2002).....	18
Preglednica 3: Absorpcija HClO/CIO- (Wojtowicz, 2004).....	19
Preglednica 4: Maksimalna absorpcija glavnih klorovih spojin v bazenski vodi. (Wojtowicz, 2004)	23
Preglednica 5: Metode računanja koncentracij mono-, di- in trikloraminov.....	27
Preglednica 6: Napake uporabljenih naprav	28
Preglednica 7: Natančnost uporabljenih naprav	28
Preglednica 8: Podatki za umeritveno krivuljo – absorbanca proti koncentraciji prostega klora	29
Preglednica 9: Prvotna meritev koncentracije prostega klora v vseh vzorcih (t=0min).....	29
Preglednica 10: Meritev koncentracije kloroaminov; t=0min.....	30

Preglednica 11: Meritev koncentracije prostega klora v vseh vzorcih (t=5min).....	30
Preglednica 12: Meritev koncentracije kloroaminov (t=5min).....	30
Preglednica 13: Meritev koncentracije prostega klora v vseh vzorcih (t=15min).....	30
Preglednica 14: Meritev koncentracije kloroaminov (t=15min).....	30
Preglednica 15: Meritev koncentracije prostega klora v vseh vzorcih (t=30min).....	31
Preglednica 16: Meritev koncentracije kloroaminov (t=30min).....	31
Preglednica 17: Meritev koncentracije prostega klora v vseh vzorcih (t=45min).....	31
Preglednica 18: Meritev koncentracije kloroaminov (t=45min).....	31
Preglednica 19: Meritev koncentracije prostega klora v vseh vzorcih (t=60min).....	31
Preglednica 20: Meritev koncentracije kloroaminov (t=60min).....	32
Preglednica 21: Določitev koncentracije prostega klora in trikloroaminov po izpostavljenosti UV svetlobi.	34
Preglednica 22: Napaka naprav uporabljenih v eksperimentu.	37
Preglednica 23: Natančnost naprav uporabljenih v prvem in drugem delu eksperimentalnega dela.....	38
Preglednica 24: Prostornina Na ₂ S ₂ O ₃ porabljena pri titraciji bazenske vode v odvisnosti od časa.	39
Preglednica 25: Koncentracije prostega klora v vodi (osvetlitev 20000lux).....	39
Preglednica 26: Koncentracije HOCl in OCl ⁻ prisotne v vodi izpostavljeni sončni svetlobi 20000lux.	40
Preglednica 27: Prostornina Na ₂ S ₂ O ₃ porabljenega pri titraciji bazenske vode (z cianursko kislino) v odvisnosti od časa.....	41
Preglednica 28: Koncentracije prostega klora v vodi izpostavljeni svetlobi 20000lux.....	41
Preglednica 29: Koncentracije HOCl in OCl ⁻ prisotne v vodi izpostavljeni sončni svetlobi 20000lux ob prisotnosti cianurske kisline.	42
Preglednica 30: Prostornine Na ₂ S ₂ O ₃ porabljene pri titraciji bazenske vode (s cianursko kislino) v odvisnosti od časa.....	43
Preglednica 31: Koncentracije prostega klora v vodi izpostavljeni svetlobi 20000lux.....	43
Preglednica 32: Koncentracije HOCl in OCl ⁻ prisotne v vodi izpostavljeni sončni svetlobi 20000lux ob prisotnosti cianurske kisline.	44
Preglednica 33: Oksidacija cianurske kisline s prostim klorom pri pH=7.2 in T≈ 25°C.	45
Preglednica 34: Razgradnja cianurske kisline s hipokloritom.....	48

Kazalo grafov:

Graf 1: Vpliv pH na koncentracijo hipokloridne kisline in hipokloridnih ionov (Patel, 1992).....	12
Graf 2. Disociacijski diagram	15
Graf 3: Poraba prostega klora in prelomna točka (Bogatu s sodel., 2010).....	16
Graf 5: Vpliv pH na relativni delež H ₂ CO ₃ , in prostega CO ₂ (celotni CO ₂), HCO ₃ ⁻ , in CO ₃ ²⁻	21

Graf 6. Umiritvena krivulja	29
Graf 7. Sprememba koncentracije prostega klora in kloroaminov v vzorcu A.	32
Graf 8: Sprememba koncentracije prostega klora in kloroaminov v vzorcu B.	33
Graf 9: Sprememba koncentracije prostega klora in trikloroaminov po izpostavljenosti UV svetlobi.	35
Graf 10: Razpad prostega klora v prvi uri (osvetlitev 20000lux).	40
Graf 11: Razpad prostega klora ob prisotnosti 22.5 mg/L cianurske kisline v prvi uri (osvetlitev 20000lux).	42
Graf 12: Razpad prostega klora ob prisotnosti 45.0 mg/L cianurske kisline v prvi uri (osvetlitev 20000lux).	43
Graf 13: Graf za izračun konstante hitrosti pri dodatku 180 ppm cianurske kisline.	46
Graf 14: Graf za izračun konstante hitrosti pri dodatku 90 ppm cianurske kisline.	47
Graf 15: Graf za izračun konstante hitrosti pri dodatku 45 ppm cianurske kisline.	47
Graf 16: Graf za izračun konstante hitrosti pri dodatku 22,5 ppm cianurske kisline.	47
Graf 17: Hitrost razpada prostega klora v odvisnosti od začetne koncentracije cianurske kisline.	49
Graf 18: Hitrost sinteze diklorocianurske kisline v odvisnosti od začetne koncentracije cianurske kisline.	50

Kazalo slik:

Slika 1. Povprečne temperature letnih časov v Sloveniji v časovnem obdobju od 1961 do 2011 (Bertalanč et al., 2013).	9
Slika 2: Reakcija cianurske kisline s hipokloritno kislino (Patel, 1992)	12
Slika 3: Pri reakcija cianurinske kisline s kloratnim(I)ionom; nastane diklorocianurinska kislina (RSC, 2013).	Napaka! Zaznamek ni definiran.
Slika 4: Ravnotežje med cianurinsko kislino in njenimi kloriranimi derivati. (Wojtowicz, 2001).	22
Slika 5: Distribucija cianurske kisline in cianuratov v primerjavi s pH. (Wojtowicz, 2001)	23
Slika 6: Laboratorijski »bazen« (avtorice)	34
Slika 7: Postopek iodometrične titracije za določitev koncentracije prostega klora.	37
Slika 8. "Domači" bazen (mentorica)	38

Kazalo diagramov:

Diagram 1: Različni tipi klora v vodi (Corbi, 2006).	14
Diagram 2: Potek eksperimentalnega dela.	25
Diagram 3: Predlagan mehanizem za nastanek trikloroaminov in diklormetilaminov iz kloriranja kreatinina. (Weng et al., 2013)	58

Kazalo reakcijskih shem:

Reakcijska shema 1: Reakcija cianurinske kisline in kloratnega (I) iona.	10
Reakcijska shema 2: V vodni raztopini sta v ravnotežju dve obliki cianurinske kisline: izocianurinska kislina (levo) in cianurinska kislina (desno).	11

POVZETEK

Zaradi vedno višjih poletnih temperatur v zadnjih letih, se vedno več ljudi odloča za domače bazene. Najpogosteje uporabljeno dezinfekcijsko sredstvo v bazenih je klor. Ta reagira z organskimi in anorganskimi snovmi v vodi, pri čemer se tvorijo kloramini, ki lahko negativno vplivajo na človeško zdravje. V prvem delu najine raziskovalne naloge, sva z DPD kolorimetrično metodo raziskovali učinek kloroaminov in UV žarkov na koncentracijo prostega klora v bazenski vodi. Ugotovili sva, da obstaja korelacija med spreminjanjem koncentracije kloroaminov in prostega klora in v ta namen uspešno preizkusili matematičen model izračuna kloroaminov. Pri preučevanju učinka UV svetlobe sva ugotovili da je najbolj občutljiv na povišano UV sevanje trikloroamin, koncentracija prostega klora pa se zniža za 35%. Ker se od sedemdesetih let prejšnjega stoletja v bazenih kot vir klora uporablja cianurska kislina, ki stabilizira prosti klor, sva v nadaljevanju preučevali spreminjanje koncentracije prostega klora v različnih koncentracijah cianurske kisline. S pomočjo jodometrične titracije sva ugotovili, da je razpad klora v prisotnosti cianurske kisline reakcija prvega reda. Če klor zaradi porabe mikroorganizmov konstantno dodajmo ob prisotnosti cianurske kisline, njena koncentracija stalno narašča, kar pomeni, da lahko presežemo maksimalno priporočene koncentracije klora v bazenski vodi in s tem spet negativno vplivamo na zdravstveno stanje kopalcev. Ugotovljeno je bilo, da cianurska kisline sicer zmanjša hitrost razgradnje prostega klora na svetlobi, vendar hkrati zmanjša tudi njegovo dezinfekcijsko moč, kar pa je glavni namen kloriranja vode.

Ključne besede: kloriranje, bazenska voda, kloramini, cianurska kislina

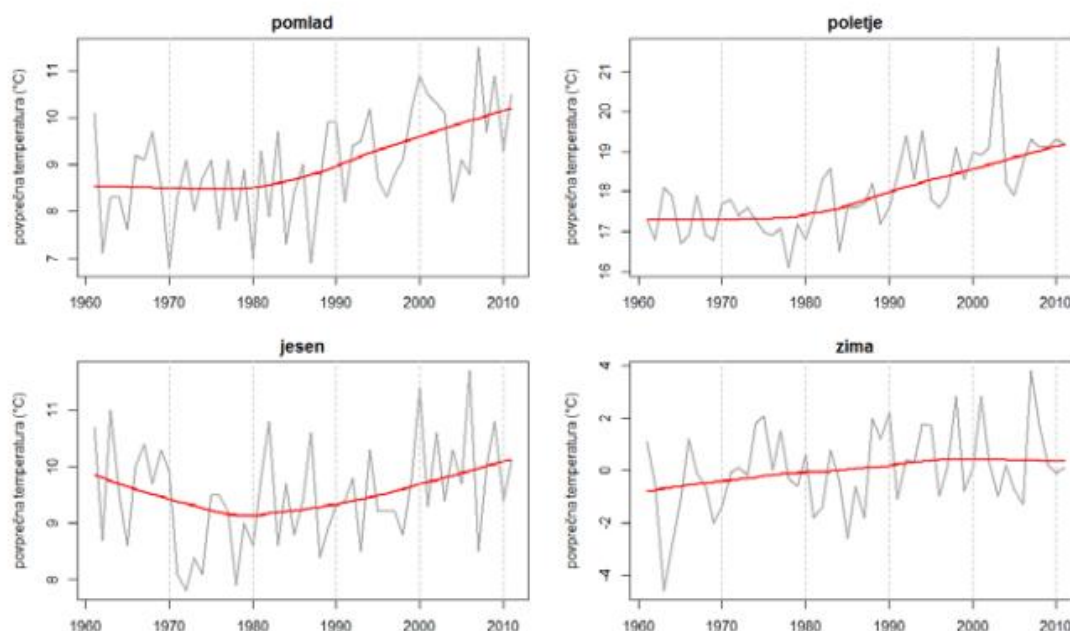
Število besed: 229

ZAHVALA

Za raziskovalno nalogo gre posebna zahvala najini mentorici, profesorici kemije, ki nama je ves čas svetovala ter nama bila vedno na voljo. Želiva se zahvaliti za vse nasvete in ves čas, ki ga je žrtvovala za naju ter naju tako pomagala pripeljati do končnega izdelka.

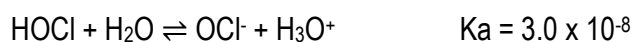
1 UVOD

Povprečne poletne temperature v Sloveniji se v zadnjem desetletju višajo, zato se pojavlja vse več zunanjih bazenov.

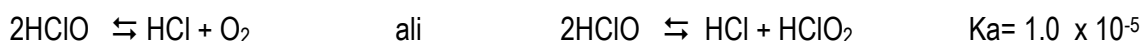


Slika 1. Povprečne temperature v Sloveniji v časovnem obdobju od 1961 do 2011 (Bertalanč et al., 2013).

Za dezinfekcijo bazenske vode lahko uporabimo različne oksidante. Eden izmed najbolj pogosto uporabljenih je klor. Nivo klora v vodi mora biti dovolj visok, da prepreči rast bakterij, a hkrati dovolj nizek, da ne povzroča draženja kože in oči. Priporočljiva koncentracija je od 1 do največ 3 mg/L (ppm) (Weng et al., 2012). Pri tem se v vodi pri 25°C vzpostavi naslednje ravnotežje:



Klorova(I) kislina deluje kot močno dezinfekcijsko sredstvo, vendar pod vplivom sončne svetlobe zelo hitro razpade, kar zmanjša njeno koncentracijo in s tem tudi učinkovitost. Možna sta dva mehanizma razpada:

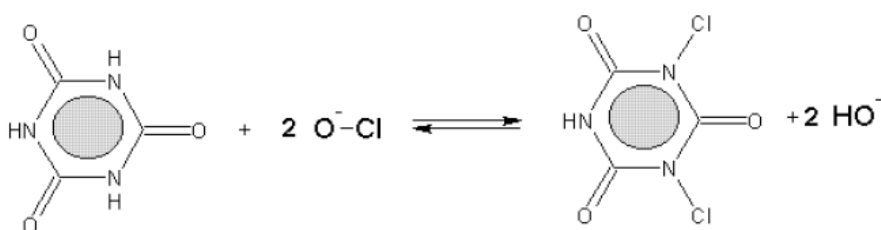


Manj klora v vodi pomeni nižjo stopnjo oksidacije, manjšo prosojnost vode in krajše cikle filtriranja. Bazen, ki je filtriran, ne pa tudi dovolj kloriran, bo sčasoma zagotovo postal moten (Aquatic Specialty

Services, 2013). Klor uniči skoraj vse vrste bakterij, viruse ter praživali in kot močno oksidacijsko v vodi sredstvo oksidira tudi anorganske snovi in druge organske molekule (Calderon, 2000). Klor in njegov hidroliziran produkt klorova(I) kislina sta nevtralni molekuli in lahko zlahka prodreta skozi površino patogenih organizmov. Sposobna sta razkrojiti lipide, ki sestavljajo celično steno in reagirajo z intracelularnimi encimi ter proteini, in jih tako naredijo nefunkcionalne. Mikroorganizmi odmrejo ali pa se niso več sposobno razmnoževati (Kleijnen, 2011). ClO⁻ ioni so veliko bolj hidratirani, kar prispeva k počasnejši difuziji skozi celično membrano in zato je hipokloritni ion veliko slabše baktericidno sredstvo. S tega vidika je pomembno, da je v bazenih čim več klora v obliki Cl₂/HClO.

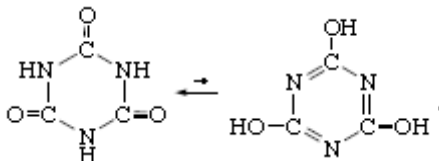
V bazenih so vedno prisotne tudi organske (dušikove) spojine. Klor z njimi reagira in nastanejo t.i. kloroamini (Korich et al., 1990). Trikloroamini (NCl₃) so znani povzročitelji neprijetnega vonja po kloru in številne raziskave jih povezujejo z obolenji dihal. Dejstvo, da tako HClO kot nekateri kloroamini imajo svoj absorpcijski maksimum v UV delu elektromagnetnega valovanja, pomeni še dodatno slabost. S tem se zmanjša učinek UV sevanje na patogene mikroorganizme s čimer je dezinfekcijska vloga klora še pomembnejša. Številne raziskave kažejo, da se vsebnost prostega klora pri izpostavljanju bazenske vode močni sončni svetlobi (primer poletja 2013) že v eni uri zmanjšajo za 65%.¹

Zato so v začetku 1970-ih v zunanjih bazenih za stabilizacijo prostega klora in zagotavljanje zaščite pred razgradnjo klora začeli uporabljati cianursko (ali izocianursko) kislino. Ta se šibko veže na HClO s čimer naj bi zmanjšal razpad zaradi vpliva sončne svetlobe. Vzpostavi se ravnotežje, ki ga prikazuje spodnja enačba kemijske reakcije.



Reakcijska shema 1: Reakcija cianurske kisline in kloratnega (I) iona.

¹ Vir: <http://www.health.nsw.gov.au/environment/publicpools/Pages/default.aspx>, povzeto 1.2.2014



Reakcijska shema 2: V vodni raztopini sta v ravnotežju dve obliki cianurske kisline; izocianurska kislina (levo) in cianurska kislina (desno).

Vendar številni viri dvomijo v primernost uporabe cianurske kisline in njenih soli, saj naj bi se z njeno uporabo zmanjšala dezinfekcijska moč prostega klora. Z raziskavo sva želeli ugotoviti kako na koncentracijo prostega klora vplivajo dušikove spojine, ki so prisotne v bazenski vodi, kot posledica prisotnosti kopalcev in v kolikšni meri je ta kombinacija občutljiva na sončno sevanje. V nadaljevanju sva pod drobnogled vzeli cianursko kislino in preučili njeno zaščitno vlogo ter hitrost razpada klora v njeni prisotnosti; zanimalo naju je kolikšen je učinek na dezinfekcijsko moč, kar je glavni namen kloriranja vode in posledično tudi dodajanja cianurske kisline.

1.1 Raziskovalna vprašanja

Z raziskavo sva želeli ugotoviti:

1. Kako prisotnost dušikovitih spojin vpliva na koncentracijo prostega klora v bazenski vodi in kakšna je dinamika nastajanja kloroaminov?
2. Kako povečano UV sevanje vpliva na prisotnost kloroaminov in koncentracijo prostega klora?
3. Kako različne koncentracije cianurske kisline vplivajo na koncentracijo prostega klora v bazenski vodi?
4. Kako hitro poteka reakcija oksidacija cianurske kisline s prostim klorom, pri temperaturi 25°C in priporočenem pH $\approx 7,5$?

1.2 Hipoteze

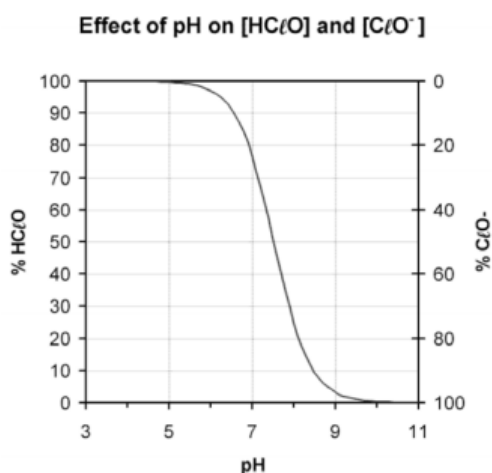
Hipoteza 1. Koncentracija kloroaminov je povezana tako s koncentracijo dušikovitih spojin, ki so prisotne v bazenski vodi kot tudi s koncentracijo klora. Obstaja soodvisnost med koncentracijo kloroaminov in vezanim klorom, ki jo lahko pri definiranih pogojih matematično določimo.

Hipoteza 2: Višji odstotek UV-sevanja bo povečal stopnjo porabe prostega klora in izgubo tistih kloroaminov, ki imajo svojo absorpcijo v UV delu spektra, ki doseže zemljino površino. Učinek ultravijoličnega (UV) sevanja je mogoče razložiti na tri načine:

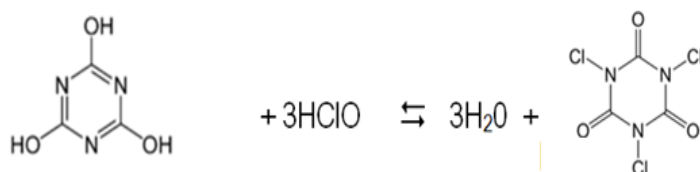
- 1) Klor in kloroamini absorbirajo UV-svetlobo in s čimer je delež te svetlobe, ki jo prejmejo mikroorganizmi manjši in zato dezinfekcija slabša.
- 2) Oksidacija organskih snovi s klorom lahko spremeni UV-absorbanco vode.
- 3) UV-sevanje lahko deaktivira različne vrste klora, še posebej aktivni klor (HClO).

Hipoteza 3: Cianurska kislina se veže na klorovo(I) kislino, pri čemer se tvorijo klorocianurati. Koncentracija klorove(I) kisline je odvisna od pH (Graf 1), zato je tudi nastanek posameznih klorocianuratov odvisen od pH.

Graf 1: Vpliv pH na koncentracijo HClO kisline in hipokloridnih ionov (Patel, 1992)



Hipoteza 4: Klorocianurati omogočajo v bazenih daljši čas dezinfekcije (v primerjavi z nestabiliziranim prostim klorom), saj zagotavljajo veliko zalogo HClO (Wojtowicz, 2001). Pri reakciji z vodo bo Cl₃Cy-triklorocianurska kislina razpadla v HClO in cianursko kislino.



Slika 2: Reakcija cianurske kisline s HClO kislino (Patel, 1992)

Cianurska kislina absorbira UV-svetlobo (Patel, 1992) in s tem ščiti prosti klor. Trikloroizocianurska (Cl_3Cy) kislina ne razpade pod vplivom ultravijolične svetlobe, zato se o koncentracija prostega klora ne bo zelo spremenila, če se ne bosta spremenila tudi temperatura in pH.

Hipoteza 5: Hitrost reakcije oksidacije cianurske kisline pri $T=25^\circ\text{C}$ in $\text{pH}\approx 7.5$ mora ustrezati vsaj reakciji prvega reda. Torej 2x večja koncentracija cianurske kisline pomeni tudi 2x boljšo zaščito prostega klora. Titracija s standardno raztopino tiosulfata omogoča določitev koncentracije $\text{OCl}^-(\text{aq})$, ki bo enaka seštevku koncentracij $\text{OCl}^-(\text{aq})$ in HOCl , ki so bile prisotne v bazenski vodi.

2 TEORETIČNI DEL

Ko govorimo o prostem kloru in kloriranju bazenske vode, se srečamo s terminologijo, ki jo moramo pravilno uporabljati.

Aktivni klor predstavlja HOCl – klorova(I) kislina ali hipoklorasta kislina. Je močno dezinfekcijsko sredstvo, mnogo učinkovitejše od svoje konjugirane baze, hipokloritnega aniona, ClO⁻.

Skupen prosti klor (TFC, Total Free Chlorine) predstavljata: HOCl + ClO⁻. Dejansko je sestavljen iz prostega klora (pri nizkih pH-vrednostih), plina hipokloraste kisline in hipokloritnih ionov. Delež posameznih oblik klora in njihovo relativno razmerje je odvisno od pH-vrednosti in temperature (glej disociacijski diagram pri 25 °C – Graf 2).

Skupni vezani klor (TCC, Total Combined Chlorine) nastane iz vezave skupnega prostega klora in kloroaminov (mono-, di- in trikloroamin).

Vse skupaj povzema Diagram 1.

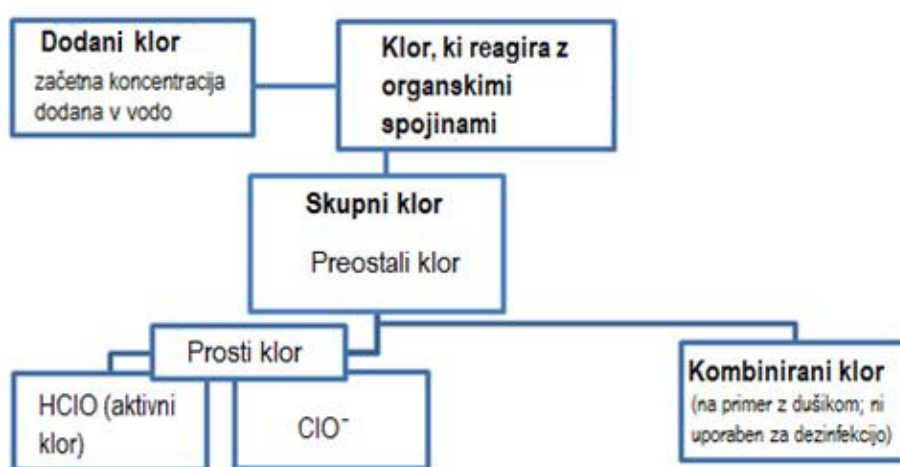
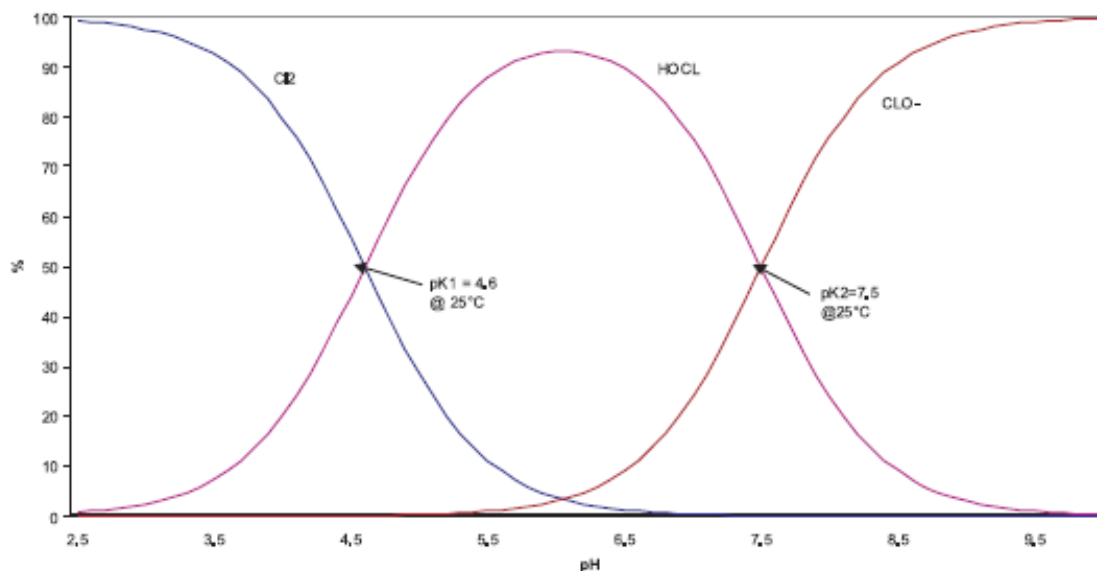


Diagram 1: Različni tipi klora v vodi (Corbi, 2006).

Klorova(I) kislina je učinkovit biocid, zato jo imenujemo tudi aktivni klor. Če so v vodi prisotne tudi dušikove spojine, klor z njimi reagira in nastane t.i. kombiniran klor (vezan v kloroamine) ter prosti klor, ki ga predstavljata klorova(I) kislina in njena konjugirana baza. Nastanek kloroaminov je tako vedno povezan s koncentracijo prostega klora v vodi.

Graf 2. Disociacijski diagram

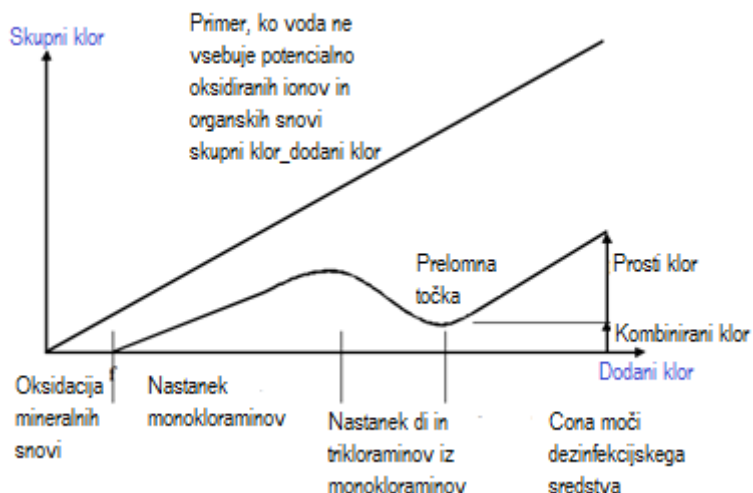


Disociacijske reakcije, ki v vodni raztopini potečejo so:



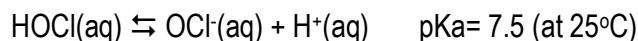
V prvi fazi se koncentracija preostalega klora poveča v primerjavi z dodanim odmerkom klora (Roche, Benanou, 2007). V drugi fazi se koncentracija klora zelo zniža (t.i. prelomna točka), kar je posledica nastanka mono, di in trikloroaminov. Ko prosti klor ponovno naraste, se vzpostavi ravnotežje med kombiniranim klorom in tisto obliko klora, ki ima dezinfekcijsko moč (HClO). Roche in Benanou (2007) poročata, da mora biti količina klora, ki je potrebna za doseganje prelomne točke, v prisotnosti amonijaka vsaj 8 do 10-krat višja od količine dušika, prisotnega v vodi.

Graf 3: Poraba prostega klora in prelomna točka (Bogatu s sodel., 2010)



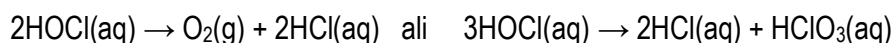
Po točki preloma vsako dodajanje klora poveča dezinfekcijsko moč takšne vode. Če predpostavimo ravnotežje: $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HOCl}(\text{aq}) + \text{HCl}(\text{aq}) \quad K_a = 6.2 \times 10^{-2}$

vidimo, da je HOCl šibka kislina in je ravnotežje med HOCl in njeno konjugirano baze (OCl^-) močno odvisno od pH.

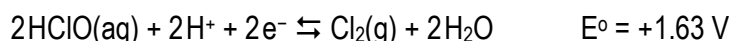


Nižji kot je pH, večja je koncentracija HOCl v ravnotežju. Pri višjem pH, se bo delež OCl^- iona v ravnotežju povečeval.

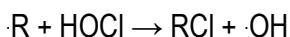
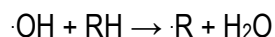
Razpad HOCl pod močnim sončnim sevanjem lahko zapišemo z dvema enačbama kem. reakcij:



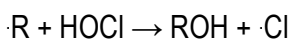
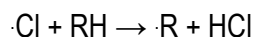
Kationi težkih kovin, UV svetloba ali toplota lahko še spodbujajo razgradnjo HOCl. Obe reakciji sčasoma povzročita manjšo učinkovitost HOCl. Pri standardnih pogojih ($T=25^\circ\text{C}$ in $P=101,3\text{kPa}$) je razgradnja HOCl počasna (Feng et al., 2005).



V nekaterih starejših študijah (Nowell in Hoigne, 1992) je bilo ugotovljeno, da ob prisotnosti UV svetlobe nastajajo hidroksilni ($\cdot\text{OH}$) in kloridni ($\cdot\text{Cl}$) radikali, ki v prisotnosti organskih spojin vodijo v verižne reakcije. Oliver in Carey (1977) sta predlagala naslednja reakcijska mehanizma:



ali



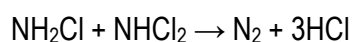
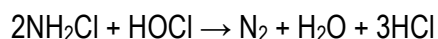
2.1 Nastanek kloroaminov

Organski amini (npr. urea), NH_4^+ ioni in α -amino kisline so se izkazali za najbolj učinkovite reaktante (prekursorje) nastanka trikloroaminov, tako v kislem, nevtralnem kot tudi rahlo bazičnem pH. Primer nastanka kloroaminov v reakciji z amonijakom je prikazan spodaj:

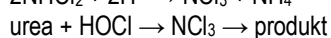
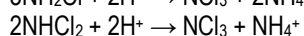
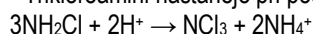


Reakcije N-klorinacije se začnejo z elektrofilnim napadom HOCl na nukleofilni dušik amonijaka. Sinteza je odvisna od masnega razmerja med klorom in amonijakom, pH, kontaktnega časa, pogojev mešanja in prisotnosti drugih organskih spojin (Le Chevallier et al., 1988; Vikesland et al., 2001; Bogatu et al., 2010).²

Ugodni pogoji za nastanek monokloroaminov so visok pH in masno razmerje klor : amonijak = 3:1. Če je masno razmerje klor : amonijak višje³, oksidacija amonijaka teče preko t.i. prelomne točke (glej Graf 3) (Bogatu et al., 2010), kjer lahko predpostavimo naslednje reakcije:

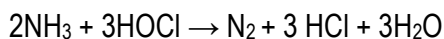


² Trikloroamini nastanejo pri počasni disproporcionaciji mono in dikloroaminov:



Reakcija prostega klora z organskim dušikom je takojšnja, medtem ko reakcija z NH_2Cl traja nekaj minut (White, 1999)

³ V primeru masnega razmerja klor:amonijak $\geq 10:1$ je zmanjšanje kombiniranega klora. Spremlja ga povečanje koncentracije trikloroaminov in prostega klora (White et al., 2010). Proces prelomne točke je končan 4-6 ur po mešanju reagentov (odvisno od pogojev reakcije) (White et al., 2010).



V vseh treh primerih nastaja HCl, kar pomeni, da bi se pH take raztopine zniževal.

Erdinger s sodel., (1997) navaja, da je količina urina v bazenski vodi povezana s številom kopalcev. Izračunali so, da je v javnih bazenih v povprečju 77.5 mL urina/kopalca. Analize, ki jih je naredili De Laat s sodel. (2011) kažejo, da se koncentracija sečnine giblje med 2-60 μM . Weng in Blatchley (2011) poročata o povečanju koncentracije trikloroaminov za faktor 2 ali celo več na dan intenzivne uporabe javnega bazena. Zato so reakcije med organskimi dušikovimi spojinami in prostim klorom tiste, ki odločilno vplivajo na kakovost bazenske vode. Poleg urina, so v takšni vodi lahko prisotne še spojine, ki so navedene v Preglednici 1.

Preglednica 1: Tipična sestava človeškega urina in znoja v smislu organskih dušikovih spojin (Weng et al., 2012).

Spojina	Urin (mmol/L)	Znoj (mmol/L)
skupni dušik	664	16.0-30.0
urea (sečnina)	278	19.6
kreatinin	10.7	$4,1 \times 10^{-4}$
amino kisline	24.0	0.7-7.0

2.2 Učinek UV svetlobe na deaktivacijo prostega klora

Vpliv UV svetlobe na deaktivacijo prostega klora pripisujemo dejstvu, da kloroamini lahko absorbirajo v UV elektromagnetnega valovanja. Thickett (2002) navaja podatke, ki so zbrani v Preglednici 2.

Preglednica 2: Absorpcija UV svetlobe kloroaminov (Thickett, 2002).

Spojina	λ_{max} (nm)
NH_2Cl	245
NHCl_2	297
NCl_3	340

Če za primerjavo pogledamo še absorpcijske maksimume obeh spojin, ki predstavljata prosti klor (Preglednica 3), vidimo, da sta spojini z največjo absorpcijo NCl_3 , NCl_2 in deloma še ClO^- ion. Ozonska plast (v kolikor je popolna) absorbira vse valovne dolžine krajše od 290 nm, kar pomeni, da je radikalski

mehanizem razgradnje pod vplivom močne sončne svetlobe ali svetlobe s povečanim deležem UV sevanja verjeten predvsem za trikloramine in kloratni (I) ion.

Preglednica 3: Absorbcija HClO/ClO⁻ (Wojtowicz, 2004)

Compound	λ_{\max} (nm)
HOCl	235
ClO ⁻	290

2.3 Škodljivi vplivi kloroaminov v bazenski vodi

Kloramini so snovi, ki v bazenski vodi povzročajo dražeč vonj po kloru. Prosti klor v koncentracijah, ki so dovoljene (1-3 ppm), nima vonja. Posledica tega je ostra zakonodaja, ki predpisuje najvišje vrednosti kloraminov v bazenski vodi. Environmental Protection Agency (EPA, 1993) je predlagala najvišje možne vrednosti do 100 mg/L (ppb), vendar strokovna javnost tukaj ni enotna (Dunstan et al., 1995). Pred kratkim objavljene epidemiološke študije o vplivu na človeka dokazujejo, da je nezaželenih učinkov kloraminov na zdravje ljudi veliko. Študije navajajo poškodbe pljučnega tkiva (Bernard et al., 2003), obolenja dihalnih poti (Levesque et al., 2006) in negativen učinek na razvoj astme (Nickmilder in Bernard, 2007). Trikloramini naj bi povzročali tudi draženje zgornjih dihalnih poti in oči (Messin et al., 1998). Zato so trenutno dovoljene najvišje vrednosti za NCl₃ 0.5 mg/m³ (INRS, 2007). Kloramini so, kot dezinfekcijska sredstva, 40-60 krat manj učinkoviti od klora.

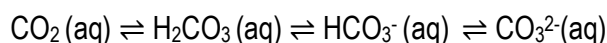
2.4 Kemizem bazenske vode

Parametri, ki opisujejo kvaliteto bazenske vode in vplivajo na vsebnost prostega klora, vključujejo (karbonatno) trdoto, pH vode, temperaturo vode, zunanjo temperaturo, intenziteto sončne svetlobe, delež UV svetlobe in prisotnost organskih snovi v vodi (Katz, 2011).

Običajno v vodi določamo skupno trdoto. Trdoto vode tvorijo spojine kalcija in magnezija (hidrogenkarbonati, karbonati, sulfati, kloridi). Karbonati pomenijo prehodno trdoto, ki izginja pri segrevanju vode, ko CO₂ izhlapeva. Netopni karbonati se kot vodni kamen izločajo na stenah posode. Za podajanje trdote vode obstaja več enot, najpogosteje pa jo podajamo v nemških trdotnih stopnjah (1°N (dH) = 10mg kalcijevega oksida na liter vode ali 17,9 mg CaCO₃ na liter vode). V bazenski vodi je večinoma zaskrblijujoča hidrogenkarbonatna trdota, ki mora biti med 80 ppm in 120 ppm. Če je celotna trdota (alkalnost) v tem območju, to preprečuje hitre pH spremembe vode in »stabilizira« pH nivo bazenske vode (Katz, 2011).

2.5 Karbonatna trdota

Karbonatna trdota je izražena kot ppm enakovrednega CaCO_3 . Sestoji iz hidrogenkarbonatnih ionov (HCO_3^-), in manjše količine karbonatnih ionov (CO_3^{2-}), ki skupaj z raztopljenim CO_2 v vodi tvorijo puferski sistem, ki celotnemu sistemu omogoča, da nihanja pH zaradi dodajanja prostega klora niso prevelika (Snoeyink s sodel., 1980).



Ogljikova kislina⁴ je šibka kislina ($\text{pK}_{a1} = 6,37$). Celotno množinsko koncentracijo (C_{celota}) delcev v zgornjem ravnotežju lahko predstavimo z naslednjo enačbo:

$$C_{\text{celotna}} = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}],$$

$$\text{kjer } [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_2(\text{aq})].$$

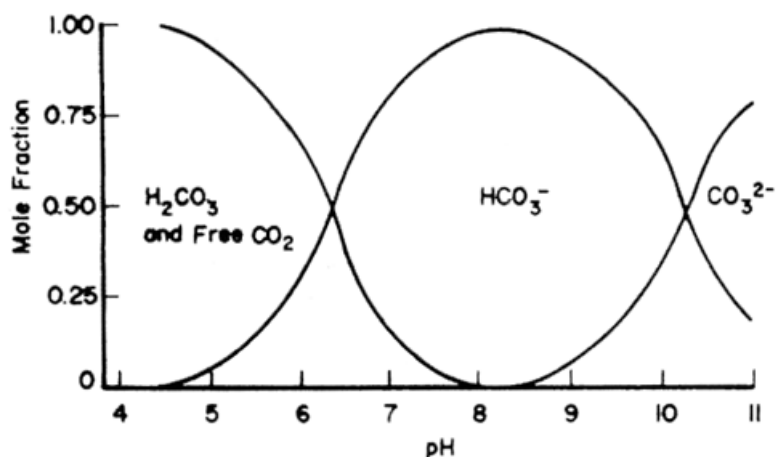
Karbonatna trdota (Alk_{karb}) je torej:

$$\begin{aligned} \text{Alk}_{\text{karb}} &= ([\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]) \cdot 50 \cdot 10^5 \\ &= C_{\text{celota}} (\alpha_1 + 2 \alpha_2) \cdot 50 \cdot 10^5 \text{ ppm CaCO}_3 \end{aligned}$$

Graf 5 predstavlja porazdelitev ogljikove kisline, hidrogenkarbonatov in karbonatnih ionov v odvisnosti od pH.

⁴ Dostopno na URL naslovu: http://cactus.dixie.edu/sblack/chem2310/summary_pages/pKa_chart.pdf [18.12.2013]

Graf 4: Vpliv pH na relativni delež H_2CO_3 , in prostega CO_2 (celotni CO_2), HCO_3^- , in CO_3^{2-} (Snoeyink s sodel., 1980).

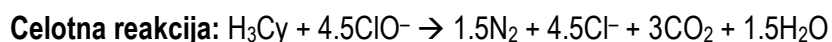
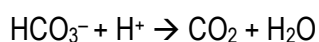
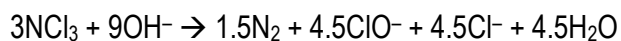
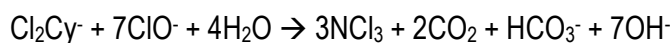
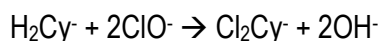
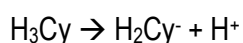


Iz Grafa 5 lahko sklepamo, da se z višanjem pH večja delež karbonatnih ionov kar pomeni še hitrejši razpad HClO v ClO^- .

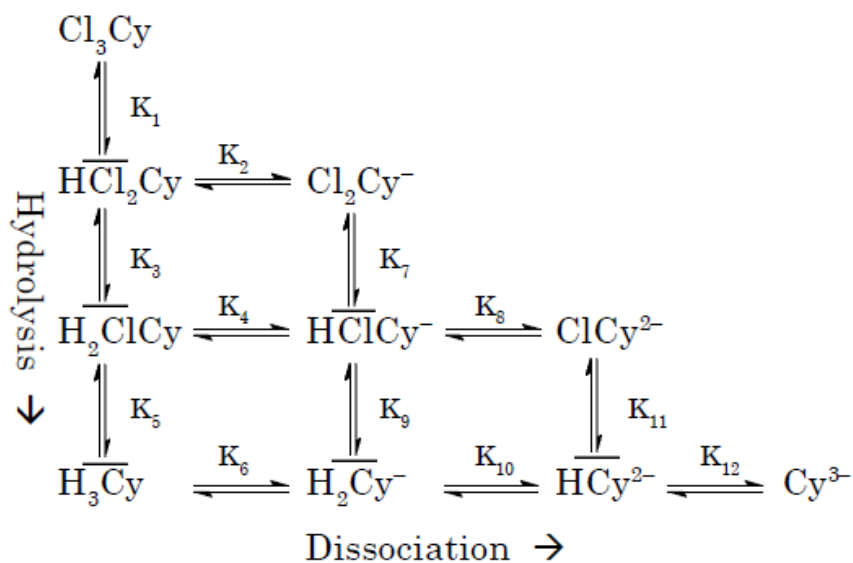
2.6 Nastanek klorocianuratov

Cianurska kislina (H_3Cy) ali klorocianurska kislina (ali triklorocianurska kislina – Cl_3Cy / diklorocianurska kislina – HCl_2Cy) se uporablja za stabilizacijo prostega klora (tj. HOCl in ClO^-) proti prekomerni razgradnji s sončno svetlobo.

Prvi korak pri razkroju cianurinske kisline s prostim klorom vključuje cepitev triazinskega obroča, ki ga povzroča nukleofilni napad ClO^- na karbonilni ogljikov atom. Odprtju obroča sledi reakcija s klorom in tvorba NCl_3 , kot prikazujejo spodnje enačbe (Wojtowicz, 2001):



Triklorocianurska kislina v vodi disociira nazaj v dikloro in klorocianurisko kislino, kot kažejo naslednje enačbe:

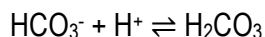
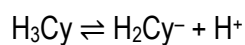


Slika 3: Ravnotežje med cianursko kislino in njenimi kloriranimi derivati (Wojtowicz, 2001).

Če se cianurska kislina ne razgradi zaradi sončne svetlobe, se ob pomanjkanju prostega klora v vodi ravnotežje pomaka na stran cianurske kisline in porabe ClO^- . V primeru, da je v vodi preveč cianurske kisline, se kloratni(I) ioni v celoti porabijo in ravnotežje je pomaknjeno na stran triklorocianurske kisline, ki se zelo počasi raztaplja in znižuje pH vode.

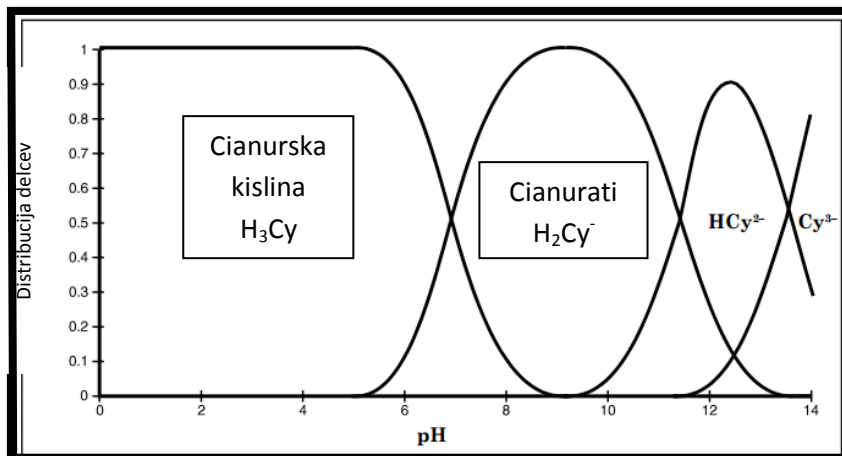
2.7 Ravnotežje med cianursko kislino in prostim klorom

Tudi ionizacija cianurske kisline je odvisna od pH. Višji kot je pH večja je koncentracija cianurske kisline, nižji kot je pH bolj je ravnotežje pomaknjeno v smer triklorocianurske kisline. Ravnotežje je odvisno tudi od skupne oziroma karbonatne trdote vode.



Celotna reakcija je: $\text{H}_3\text{Cy} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Cy}^- + \text{H}_2\text{CO}_3$

Dodatek cianurske kisline torej zmanjša pH, vendar se zaradi karbonatnega puфра pH ne spremeni.



Slika 4: Distribucija cianurske kisline in cianuratov v primerjavi s pH (Wojtowicz, 2001)

Wojtowicz (2005) je izvedel več testov, da bi preučil učinek cianurske kisline na pH bazenske vode. Ugotovil je, da je v primeru idealnega ravnotežja cianurske kisline in karbonatnega pufra, pH vode odvisna predvsem od temperature vode. Druge snovi, ki lahko vplivajo na pH vode so še: hidroksidni ioni, borati, silikati, fosfati, hidrogensulfidni ioni, kloratni (I) ioni, monokloroamini, organske kisline in organske baze (Wojtowicz, 2001).

2.8 UV absorpcija cianurske kisline in njenih derivatov

Preglednica 4: Maksimalna absorpcija glavnih klorovih spojin v bazenski vodi. (Wojtowicz, 2004)

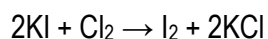
Compound	λ_{max} [nm]
HOCl	235
HCly ⁻	215
Cl ₂ Cy ⁻	220

Iz Preglednice 4 lahko vidimo, da so klorocianurati relativno stabilni pred razpadom pod vplivom UV žarkov. To seveda pomeni, da so ioni, ki so najbolj občutljivi na UV absorpcijo ClO⁻ ioni in kloramini, ko so prisotni v vodi. Ker prosti klor obstaja pretežno v obliki klorocianuratov, se s tem razgradnja prostega klora tako bistveno zmanjša in s tem je prosti klor stabiliziran.

2.9 Metode za določanje prostega klora (po Taylor Technologies, 2013)

2.9.1 N, N-dietil-p-fenilendiamin (DPD) metoda

Od leta 1970 je to vodilna metoda za spremljanje kakovosti vode in količine klora v bazenih in zdraviliščih. Reagentu je dodan fosfatni pufer, ki pH vode zniža na 4 ali še manj. V tem območju pH je prosti klor v glavnem v obliki klora, ki je sposoben reagirati s kalijevim jodidom, KI:



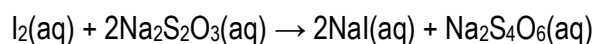
Prosti jod v spojini reagira z DPD reagentom in povzroči spremembo barve iz brezbarvne v rdečo-roza barvo. Intenziteta barve je enaka količini prostega klora, ki ga najdemo v raztopini, zato lahko s pomočjo izmerjene absorbance določimo njegovo koncentracijo.

2.9.2 N, N-dietil-p-fenilendiamin (DPD) - amonijev železov(II) sulfat (FAS) metoda - (FAS-DPD)

FAS-DPD metoda predstavlja izboljšano DPD metodo, kjer je N, N-dietil-p-fenilendiaminu (DPD) dodan amonij železov(II) sulfat (FAS), kar pomeni, da je spodnja meja detekcije prostega klora pomaknjena na 0.1mg/L. Osnovni princip je podoben kot pri DPD metodi. Klor oksidira jodidne ione do elementarnega joda, ki se z DPD reagentom obarva roza-rdeče. Titracija z amonij železovim(II) sulfatom ima ekvivalentno točko v trenutku, ko obarvanost popolnoma izgine. Količino klora v vodi predstavlja poraba amonij železovega(II) sulfata, potrebnega za spremembo barve, pomnožena z ustreznim faktorjem za velikost vzorca vode.

2.9.3 Jodometrično določanje prostega klora v bazenski vodi

Vzorcju bazenske vode dodamo prebitek KI. Ves prosti klor v vodi se pretvori v jod, ki ga titriramo s standardnim natrijevim tiosulfatom:



Količina klora je določena s prostornino uporabljenega natrijevega tiosulfata. Rezultat je podan v gCl/dm³. To je enako vrednosti ppm.

3 PRAKTIČNI DEL 1 – PREISKAVA UČINKA KLOROAMINOV IN UV SVETLOBE NA KONCENTRACIJO PROSTEGA KLORA

Za preučevanje učinka kloroaminov in UV svetlobe na koncentracijo prostega klora so bili pripravljene vzorci vode, ki so vsebovali klor in amonijak v masnem razmerju 10:1 (mg/L:mg/L). Vzorci so bili pripravljene z uporabo 0.1M raztopine pufru kalijevega dihidrogenfosfata(V) in 0.1M natrijevega hidroksida, pri pH 4. Prisotnost kloraminov je bila določena z DPD metodo. Nastanek kloraminov je bil izmerjen v prvih minutah po mešanju reagentov.

Naslednji diagram predstavlja potek eksperimentalnega dela:

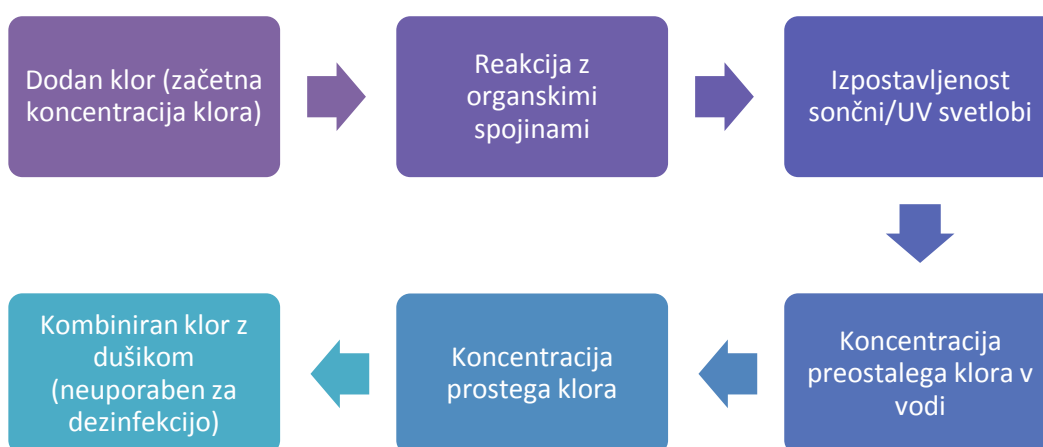


Diagram 2: Potek eksperimentalnega dela.

Koncentracija klora in kloraminov je bila določena z in brez izpostavljenosti UV žarkom.⁵ Uporabili smo tri vzorce vode:

- Vzorec A – bazenska voda (voda iz domačega bazena)
- Vzorec B – pripravljena bazenska voda s kontroliranimi koncentracijami vseh sestavin
- Vzorec C – deionizirana voda (kontrola)

Vzorec A (realen vzorec) je bil vedno odvzet s površine vode zunanjega bazena, pred filtracijo s peskom. pH vode med 7.5 in 8.0. Temperatura vode $\approx 25^{\circ}\text{C}$.

Vzorec B je bil pripravljen v laboratorijskih pogojih. Vzorci vode z začetno koncentracijo klora 4-5 mg/L so bili pripravljene iz svežega gospodinjskega belila (5% NaClO; belilo Varikina) in začetne koncentracije raztopine amonijaka : klor (1:10).

⁵ Predlagan mehanizem formacije trikloroaminov in dikloroaminov pri klorinaciji kreatinina je v Prilogi 2.

Vzorec C (deionizirana voda) ni vseboval nobenih dodanih organskih ali anorganskih snovi in je služil kot kontrola v poskusu. Imel je začetno koncentracijo prostega klora 4.0 mg/L (pH=7,5 in T=25,0°C).

3.1 Metode in material

3.1.1 Pripomočki

Uporabljena je bila standardna laboratorijska steklovina. UV sevanje je bilo merjeno z UVA in UVB senzorji (Vernier), kalibriranih na 290-320 nm (UVB) in 320-390 nm (UVA). Temperatura – Vernier temperaturni senzor, pH – Vernier pH senzor. Absorbanca je bila izmerjena s pomočjo Vernier Ocean Optics spektrometra, območje delovanja 380-950 nm (3 nm optična ločljivost), s plastičnimi kivetami (3,5 mL).

3.1.2 Priprava reagentov

Priprava fosfatnega pufla, DPD reagenta, raztopine kloroaminov in standardne raztopine KMnO_4 je opisana v Prilogi 3.

3.2 Izvedba poskusa

3.2.1 Prvi del – Umeritvena krivulja za določitev klora z DPD spektrofotometrično metodo

1. Spektrofotometer je bil kalibriran z deionizirano vodo (in nastavljen na 100% T).
2. Pripravljena je bila serija petih 0.01M raztopin KMnO_4 standardnih raztopin (raztopina X) – glej Preglednico 8.
3. Pripravljena je bila serija petih raztopin z znano koncentracijo prostega klora (raztopina Y) – glej Preglednico 8.
4. 5 mL vsake raztopine (X in Y) je bilo dano v epruveto, dobro premešano in s pomočjo kivet pri valovni dolžini 515 nm izmerjena absorbanca vsakega vzorca.
5. Izrisan je bil graf koncentracija prostega klora (mg/L) proti absorbanci.

3.2.2 Drugi del – Merjenje prostega klora v vzorcih vode

1. V čisto epruveto smo dali kristal KI ($m \approx 0.1$ mg). Dodali smo 10 mL vzorca vode, dobro premešali.

2. V drugo epruveto smo odpipetirali 0.5 mL fosfatnega pufra in dodali 0.5 mL raztopine DPD reagenta.
3. Vsebini obeh epruvet smo zmešali, homogen vzorec prenesli v kiveto in odčitali absorbanco.
4. Te podatke smo označili kot "S".

3.2.3 Tretji del – Računanje koncentracije kloroaminov

- 1) V 10 mL vzorca je bilo dodano 0.5 mL fosfatnega pufra in 0.5 mL DPD. Izmerjena je bila absorbanca in z uporabo umeritvene krivulje izračunana koncentracija klora. Ti podatki so znani kot "A".
- 2) 10 mL vzorca vode je bilo dodanega 0.5 mL fosfatnega pufta in 0.5 mL DPD. Zatem smo dodali majhen kristal KI ($m \approx 0.1$ mg), pretresli, vzorec prenesli v kiveto in izmerili absorbanco. Absorbanca je bila zabeležena in koncentracija klora določena z uporabo umeritvene krivulje. Ti podatki so znani kot "B".
- 3) V prejšnjo epruveto je bilo dodanih še nekaj kristalov KI ($m \approx 0.1$ g). Raztopino smo pustili stati približno 2 min. Ponovno smo izmerili absorbanco in koncentracija klora. Ti podatki so znani kot "C".

Koncentracije monokloroaminov, dikloroaminov in trikloroaminov so bile izračunane po metodi, ki je upoštevala vrstni red nastanka kloroaminov in predstavlja matematični model, ki se je izkazal kot uporabni pripomoček za delo v šolskem laboratoriju. Predstavljen je v Preglednici 5.

Preglednica 5: Metode računanja koncentracij mono-, di- in trikloroaminov.

Tip klora	Metoda računanja
Prosti klor	A

Monokloroamini	B-A
Dikloroamini	Če S=0, potem C-B Če S>0, potem C-S
Trikloroamini	Če S=0, potem 0 mg/L Če S>0 in (B-A)=0, potem 2(S-A) Če S>0 in (B-A)>0, potem 2(S-B)

Legenda:

- A – koncentracija prostega klora določena s standardnim postopkom
- B – količina dikloroaminov in trikloroaminov (B-A = monokloroamini)
- C – količina vseh kloroaminov
- S – količina vsega klora

3.2.4 Natančnost meritev

Preglednica 6: Napake uporabljenih naprav.

Naprava	Napaka
Tehnica	± 0.001 g
5 mL pipeta	± 0.050 mL
10 mL pipeta	± 0.060 mL

Preglednica 7: Natančnost uporabljenih naprav.

Prvi del		Drugi del		Tretji del	
Pripomoček	Natančnost	Pripomoček	Natančnost	Pripomoček	Natančnost
pipeta ($KMnO_4$) ⁶	$\pm 11.0\%$	10 mL pipeta	$\pm 0.60\%$	10 mL pipeta	$\pm 0.60\%$
pipeta (prosti klor)	$\pm 1.00\%$	pipeta (fosfatni pufer)	$\pm 10.0\%$	pipeta (fosfatni pufer)	$\pm 10.0\%$
		pipeta (DPD reagent)	$\pm 10.0\%$	pipeta (DPD reagent)	$\pm 10.0\%$
				tehnica	$\pm 1.00\%$
Skupaj	$\pm 12.0\%$	Skupaj	$\pm 20.6\%$	Skupaj	$\pm 21.6\%$

⁶ Napaka $KMnO_4$ je ± 0.001 M

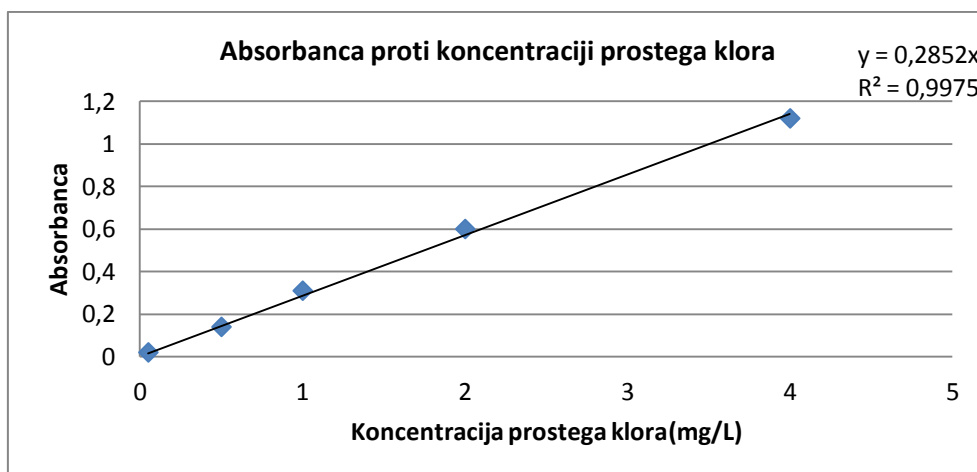
4 REZULTATI

4.1 Nastanek kloroaminov pri 25°C, pH≈4.0

Preglednica 8: Podatki za umeritveno krivuljo – absorbanca proti koncentraciji prostega klora.

Epruveta	Koncentracija KMnO ₄ (mol/dm ³)	Koncentracija prostega klora (mg/L), ± 0.001	Absorbanca (λ _{max} =515 nm)
1	0.01	0.05	0.02
2	0.01	0.50	0.14
3	0.01	1.00	0.31
4	0.01	2.00	0.60
5	0.01	4.00	1.12

Graf 5. Umiritvena krivulja



Enačba $y=0.2852x$ je bila uporabljena za določanje koncentracije (mg/L) prostega klora v naslednjih vzorcih.

Preglednica 9: Prvotna meritev koncentracije prostega klora v vseh vzorcih (t=0min).

Vzorec	Vrednost A	Vrednost B	Vrednost C	Vrednost S
A (bazenska voda)	4.00	4.30	8.70	7.80
B (lab. bazenska voda)	3.99	4.20	4.20	0.00
C (deionizirana voda)	4.00	4.00	4.00	4.00

Preglednica 10: Meritev koncentracije kloroaminov; t=0min.

Vzorec	monokloroamini	dikloroamini	trikloroamini
A (bazenska voda)	0.30	0.90	7.00
B	0.21	0.00	0.00
C (deionizirana voda)	0.00	0.00	0.00

Preglednica 11: Meritev koncentracije prostega klora v vseh vzorcih (t=5min).

Vzorec	Vrednost A	Vrednost B	Vrednost C	Vrednost S
A (bazenska voda)	3.90	4.20	8.95	7.90
B (lab. bazenska voda)	3.90	4.40	4.40	0.00
C (deionizirana voda)	4.00	4.00	4.00	4.00

Preglednica 12: Meritev koncentracije kloroaminov (t=5min).

Vzorec	monokloroamini	dikloroamini	trikloroamini
A (bazenska voda)	0.30	1.05	7.40
B (lab. bazenska voda)	0.50	0.00	0.00
C (deionizirana voda)	0.00	0.00	0.00

Preglednica 13: Meritev koncentracije prostega klora v vseh vzorcih (t=15min).

Vzorec	Vrednost A	Vrednost B	Vrednost C	Vrednost S
A (bazenska voda)	3.85	4.20	9.05	8.00
B (lab. bazenska voda)	3.80	4.65	4.70	4.65
C (deionizirana voda)	4.00	4.00	4.00	4.00

Preglednica 14: Meritev koncentracije kloroaminov (t=15min).

Vzorec	monokloroamini	dikloroamini	trikloroamini
A (bazenska voda)	0.35	1.05	7.60
B (lab. bazenska voda)	0.85	0.05	0.00
C (deionizirana voda)	0.00	0.00	0.00

Preglednica 15: Meritev koncentracije prostega klora v vseh vzorcih (t=30min).

Vzorec	Vrednost A	Vrednost B	Vrednost C	Vrednost S
A (bazenska voda)	3.60	4.10	9.15	8.20
B (lab. bazenska voda)	3.70	4.90	5.95	5.95
C (deionizirana voda)	4.00	4.00	4.00	4.00

Preglednica 16: Meritev koncentracije kloroaminov (t=30min).

Vzorec	monokloroamini	dikloroamini	trikloroamini
A (bazenska voda)	0.50	0.95	8.20
B (lab. bazenska voda)	1.20	0.00	2.10
C (deionizirana voda)	0.00	0.00	0.00

Preglednica 17: Meritev koncentracije prostega klora v vseh vzorcih (t=45min).

Vzorec	Vrednost A	Vrednost B	Vrednost C	Vrednost S
A (bazenska voda)	3.50	4.10	9.15	8.25
B (lab. bazenska voda)	3.60	5.00	7.60	6.80
C (deionizirana voda)	4.00	4.00	4.00	4.00

Preglednica 18: Meritev koncentracije kloroaminov (t=45min).

Vzorec	monokloroamini	dikloroamini	trikloroamini
A (bazenska voda)	0.60	0.90	8.30
B (lab. bazenska voda)	1.40	0.80	3.60
C (deionizirana voda)	0.00	0.00	0.00

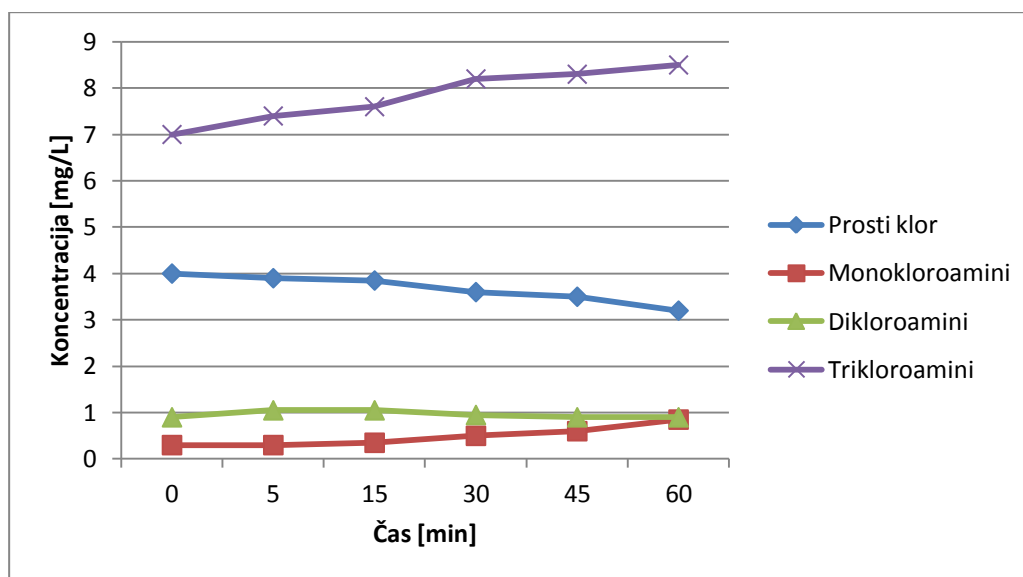
Preglednica 19: Meritev koncentracije prostega klora v vseh vzorcih (t=60min).

Vzorec	Vrednost A	Vrednost B	Vrednost C	Vrednost S
A (bazenska voda)	3.20	4.05	9.20	8.30
B (lab. bazenska voda)	3.65	4.90	9.20	7.90
C (deionizirana voda)	4.00	4.00	4.00	4.00

Preglednica 20: Meritev koncentracije kloroaminov (t=60min).

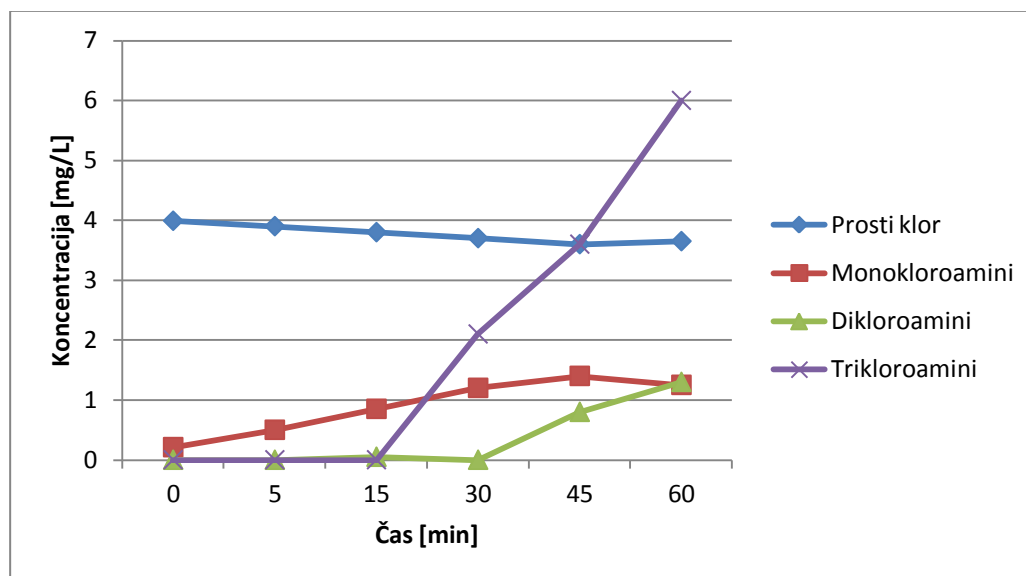
Vzorec	monokloroamini	dikloroamini	trikloroamini
A (bazenska voda)	0.85	0.90	8.50
B (lab. bazenska voda)	1.25	1.30	6.00
C (deionizirana voda)	0.00	0.00	0.00

Graf 6. Sprememba koncentracije prostega klora in kloroaminov v vzorcu A.



Iz Preglednic 9 – 20 in Grafa 7 vidimo, da se je v realni bazenski vodi (vzorec A) koncentracija prostega klora po eni uri zmanjšala za 20%. Koncentracija monokloroaminov se je zelo hitro povečala (za 400%). Koncentracija trikloroaminov se je povečala za 120% medtem, ko je koncentracija dikloroaminov ostala skoraj enaka. Vzorec predstavlja realno bazensko vodo, kjer nismo imeli vpogleda v vnos organskih snovi.

Graf 7: Sprememba koncentracije prostega klora in kloroaminov v vzorcu B.



V laboratorijsko pripravljene vodi se je koncentracija prostega klora po eni uri rahlo znižala (za približno 9%). Torej bistveno manj, kar je logično, saj je tudi količina organskih snovi v njej bila bistveno manjša. Koncentracija monokloraminov se je do 45. minute povečala za 125% in se kasneje spet rahlo znižala. Koncentracija dikloraminov je bila po 30 minutah enakomerna, vendar je izjemno hitro naraščala koncentracije trikloraminov. Predvidevamo, da se je v prvih minutah prosti klor porabil predvsem za oksidacijo amonijaka in nastanek monokloraminov. Iz njih so z zamikom začeli nastajati dikloramini in trikloramini, katerih nastanek je bipo 15 minutah l prevladujoč. Ker se po 45 minutah tudi koncentracija prostega klora ni več zniževala, predvidevamo, da smo pri razmerju 10:1 (klor : amonijak) v tem času dosegli t.i. točko preloma, kjer trikloramini dosežejo svoj maksimum in potem z dodajanjem klora tudi koncentracija le-tega ponovno raste.

Koncentracija posameznih oblik kloroaminov je odvisna tudi od pH. Nižja kot je vrednost pH več bo trikloraminov. Vzorec bazenske vode je bil pripravljen pri zelo nizkem pH, to je 4, kjer je favoriziran nastanek trikloraminov. V realni bazenski vodi je količino posameznih kloroaminov določala tako koncentracija organskih snovi, ki jih nismo merili, kot tudi dejstvo, da je bazenska voda imela pH med 7.5 in 8, vendar je trend spreminjanja podoben. Koncentracija prostega klora je v upadanju, medtem, ko koncentracija trikloraminov raste.

Vzorec C je bil kontrolni vzorec. Koncentracija klora se ves čas izvajanja meritev ni spreminjala.

4.2 Učinek UV svetlobe (300 nm) na koncentracijo prostega klora in kloroaminov v laboratorijsko pripravljene bazenski vodi.

Opazovane so bile spremembe koncentracije prostega klora po izpostavljenosti monokromatski UV svetlobi ($\lambda = 300 \text{ nm}$); $T(\text{vode}) = 25.0^\circ\text{C}$, $\text{pH} \approx 4.00$.

Vzorci, ki so vsebovali klor in kloroamine, so bili izpostavljeni monokromatski UV svetlobi (300 nm). Izmerjene so bile spremembe koncentracij klora in kloroaminov. UV odmerek⁷ se je gibal med 0-300 mJ/cm^2 . Razdalja med vzorcem in UV svetilko je bila med poskusom ves čas enaka. Cel eksperiment je trajal eno uro. Kot kontrolo smo uporabili bazensko vodo, ovito v aluminijevo folijo. Koncentracija trikloraminov je bila izračunana podobno kot v prvem delu poskusa.



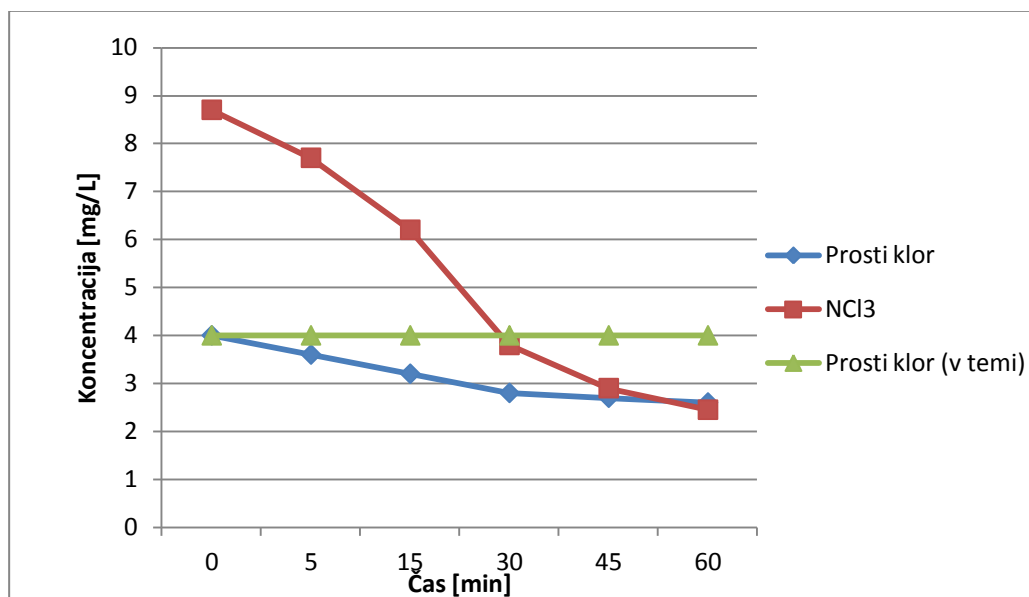
Slika 5: Laboratorijski »bazen« (avtorice)

Preglednica 21: Določitev koncentracije prostega klora in trikloraminov po izpostavljenosti UV svetlobi.

Koncentracija prostega klora (mg/L) (Izpostavljenost UV svetlobi – $\lambda = 300 \text{ nm}$)	Čas (min)					
	0	5	15	30	45	60
Koncentracija prostega klora (mg/L) (Izpostavljenost UV svetlobi – $\lambda = 300 \text{ nm}$)	4.00	3.60	3.20	2.80	2.70	2.60
Koncentracija NCl_3 (mg/L)	8.70	7.70	6.20	3.80	2.90	2.45
Koncentracija prostega klora (v temi – vzorec ovit z alu folijo)	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00

⁷ UV odmerek (mJ/cm^2) je bil izračunan kot produkt UV sevanja (mW/m^2) in časa izpostavljenosti (s): $w = \frac{I}{s}$.

Graf 8: Sprememba koncentracije prostega klora in trikloraminov po izpostavljenosti UV svetlobi.

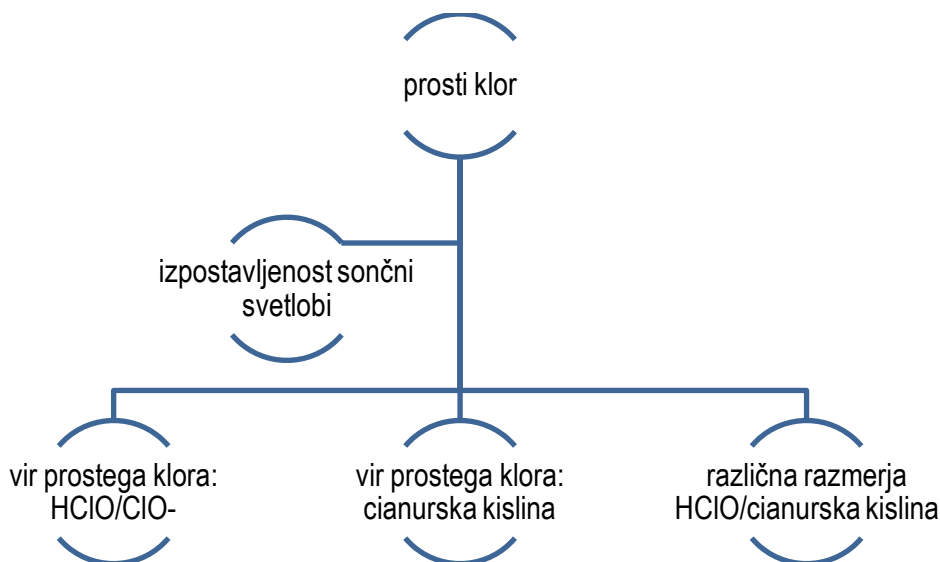


Vidimo lahko, da sta se koncentraciji prostega klora in trikloraminov po izpostavljenosti UV svetlobi znižali in da je koncentracija prostega klora v vzorcu, ki je bil v temi, ostala ves čas enaka. Opazimo, da je NCl_3 mnogo bolj občutljiv na UV svetlobo, saj je skoraj 72% prvotne koncentracije trikloraminov pod temi razpadlo pogoji, vendar se ob tem koncentracija prostega klora dejansko ni veliko spremenila. Če vemo, da prosti klor predstavljata tako HClO kot ClO^- , predvidevamo, da 35% razgradnja na račun kloratnega (I) iona.

5 PRAKTIČNI DEL 2 – PREISKAVA UČINKA CIANURSKÉ KISLINE NA KONCENTRACIJO PROSTEGA KLORA

5.1 Potek dela:

Laboratorijska raziskava je bila razdeljena na **tri dele**.



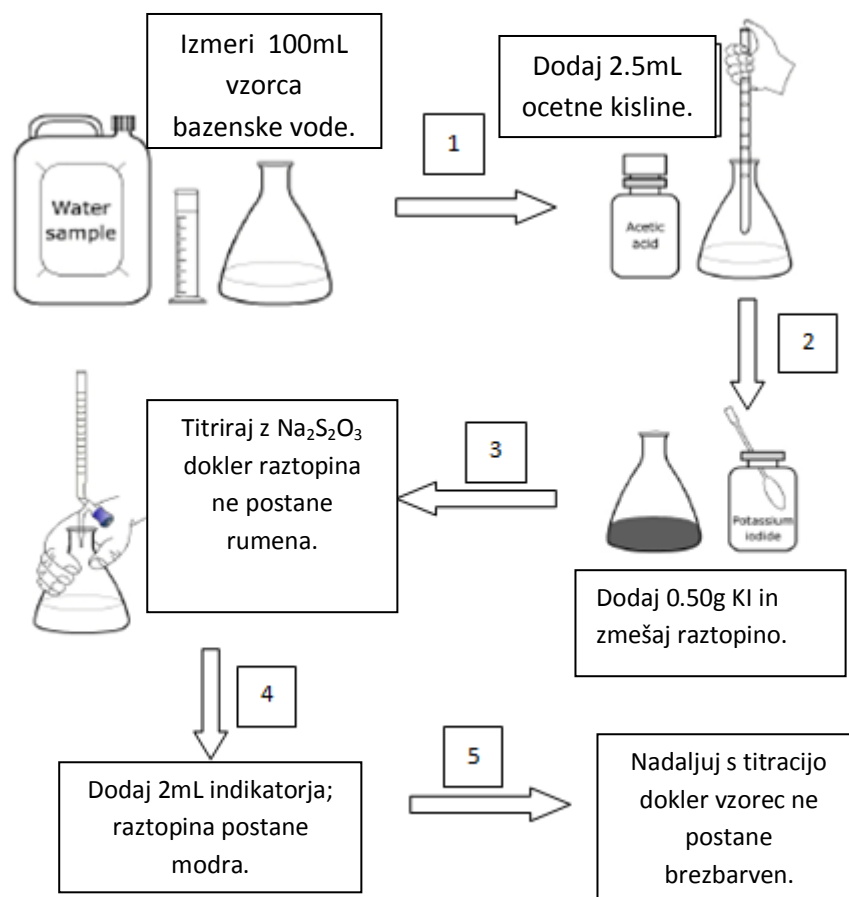
Najprej smo pripravili bazensko vodo z vodo iz pipe in 5% raztopino NaClO (belilo Varikina). Tako pripravljena voda je bila izpostavljena umetni sončni svetlobi (pridobljeni z uporabo ustreznih žarnic). pH je bil uravnan na 7,5 in končna prostornina je znašala 10 litrov. Poleg določitve koncentracije prostega klora, ki je bila izvedena s pomočjo titracije s standardno raztopino natrijevega tiosulfata ($0,02 \text{ mol/dm}^3$), smo izvajali vzporedne meritve nekaterih drugih parametrov, ki bi lahko vplivali na končne rezultate (osvetlitev, alkalnost, prevodnost, koncentracija sulfatnih (VI) ionov in koncentracija karbonatnih ionov). Vzorci so bili odvzeti v intervalih po 15 minut in celotna meritev je trajala 1 uro. Rezultati raziskave nam dajejo informacije o stopnji razpada HClO s sončno svetlobo, brez prisotnosti cianurske kisline.

Drugi del raziskave je bil osredotočen na izgubo prostega klora pri različnih koncentracijah cianurske kisline. Reakcija triklorocianurske kisline je bila izvedena v laboratorijskih pogojih pri $20\text{-}28^\circ\text{C}$, konec junija 2013, z uporabo 10 litrske plastične škatle, pH metra Vernier in termometra, ter običajne laboratorijske steklovine (50 mL Schelbachova bireta, merilne pipete in 250mL erlenmajerice). Raztopina cianurske kisline (2 ppm) je bila pripravljena v deionizirani vodi s pomočjo izdelka, ki je prosto dostopen - Male klorove tablete - Klor granulati (proizvajalec Planet bazen) z aktivno sestavino simklozen ali triklorizocianurske kisline. pH je bil uravnan na 7,5, in končna prostornina je znašala 10 litrov. Alikvoti (100 mL), so bili odvzeti v določenih časovnih intervalih in takoj analizirani.

Rezultati raziskave omogočajo pridobitev informacije o stopnji razpada triklorocianurske kisline s sončno svetlobo.

Tretji del preiskave je bil osredotočen na oksidacijo cianurske kisline s pomočjo prostega klora. Pripravili smo različna razmerja HClO/cianurske kisline. Stopnja oksidacije cianurske kisline je bila izračunana s pomočjo znanja kemijske kinetike.

5.2 Prikaz dela



Slika 3: Postopek iodometrične titracije za določitev koncentracije prostega klora.

5.2 Natančnost meritev

Preglednica 22: Napaka naprav uporabljenih v eksperimentu.

Naprava	Napaka
Tehnica	± 0.01 g
50 mL bireta	± 0.050 mL
10 mL pipeta	± 0.060 mL

Preglednica 23: Natančnost naprav uporabljenih v prvem in drugem delu eksperimentalnega dela.

Naprava	Količina	Natančnost
10 mL pipeta	2.5 mL	$\pm 2.40 \%$
tehnica	0.50 g	$\pm 2.00 \%$
bireta	≈ 9 mL	$\pm 1.11 \%$
Skupaj		$\pm 5.51 \%$

6 REZULTATI

6.1 Razgradnja prostega klora pri pH 7.5 in $T = 25^\circ\text{C}$

Razmere zunanjega bazena:

- Temperatura vode: 25°C (začetna); 25.2°C (po 60 min)
 - pH vode: 7.5 (začetni); 7.7 (po 60 min)
 - Alkalnost: 120 ppm
 - Intenziteta svetlobe: 20000 lux (1 ± 50 lux)
 - UVA: 140 mW/m^2 ($1 \pm 5 \text{ mW/m}^2$)
 - UVB: $18,0 \text{ mW/m}^2$ ($1 \pm 5 \text{ mW/m}^2$)
- [prosti klor] = $[\text{OCl}^-] + [\text{HOCl}]$



Slika 6. "Domači" bazen (mentorica)

Preglednica 24: Prostornina Na₂S₂O₃ porabljena pri titraciji bazenske vode v odvisnosti od časa.

Čas (±1min)	V(Na ₂ S ₂ O ₃), 2x10 ⁻² mol/dm ³ ± 0.10mL			
	1. poskus	2. poskus	3. poskus	Povprečno
0	9.50	9.50	9.40	9.47
15	8.10	8.15	8.20	8.15
30	7.40	7.30	7.50	7.40
45	6.80	6.60	6.60	6.67
60	5.70	5.75	5.70	5.72

Izračuni

Glede na enačbo: $\text{OCl}^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$

je molsko razmerje: $n(\text{OCl}^-) : n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 1:2$

Torej je: $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \times V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ mol (pri času nič).

Iz zgornje enačbe velja: $n(\text{OCl}^-) = \frac{1}{2} n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \frac{1}{2} c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \times V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) =$

$$= \frac{1}{2} \times 2 \times 10^{-2} \times 0,00947 = 9,47 \times 10^{-5} \text{ mol.}$$

Prostornina vzorca bazenske vode je bila 100 mL (1±1mL), torej velja:

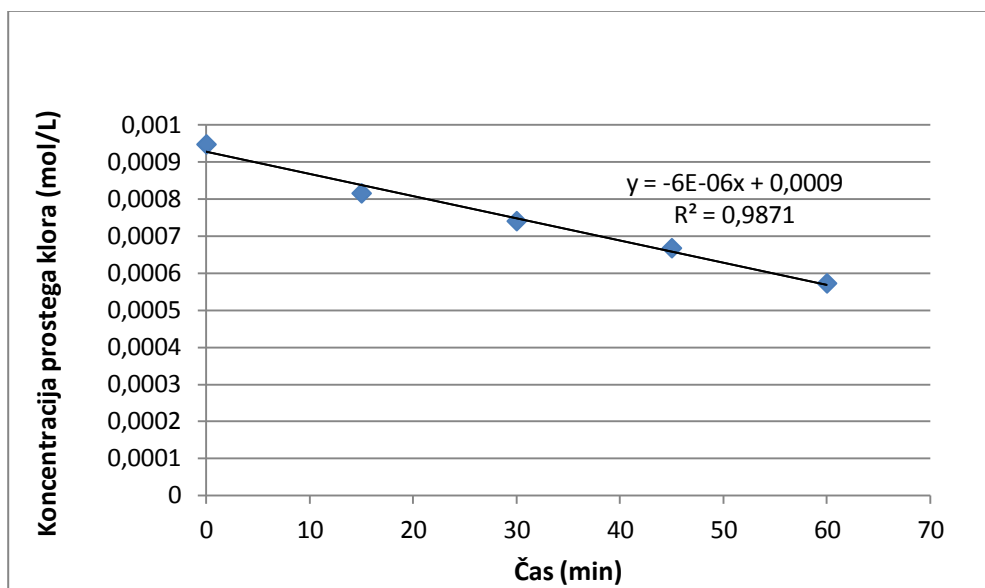
$$[\text{OCl}^-] = n/V_{\text{vzorec}} = 9,47 \times 10^{-5} \text{ mol} / 0,100 \text{ L} = 9,47 \times 10^{-4} \text{ mol/L (pri času nič)}$$

Vse koncentracije pri različnih časih v Preglednici 25 so bile izračunane na enak način.

Preglednica 25: Koncentracije prostega klora v vodi (osvetlitev 20000lux).

Čas (±1min)	[prosti klor] mol/L
0	9,47 x 10 ⁻⁴ mol/L
15	8,15 x 10 ⁻⁴ mol/L
30	7,40 x 10 ⁻⁴ mol/L
45	6,67 x 10 ⁻⁴ mol/L
60	5,72 x 10 ⁻⁴ mol/L

Graf 9: Razpad prostega klora v prvi uri (osvetlitev 20000lux).



Glede na Graf 10, je pri pH=7.5 razmerje [HOCl] : [OCl⁻]=50 :50

To je enakovredno 1:1 in zato je koncentracija obeh kloridnih delcev pri tem pH enaka.

$[HOCl] + [OCl^-] = 9,47 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ in $[HOCl] = [OCl^-]$

Torej: $[HOCl] = [OCl^-] = \frac{1}{2} \times 9,47 \times 10^{-4} = 4,74 \times 10^{-4} \text{ M}$

Vse koncentracije pri različnih časih v Preglednici 26 so bile izračunane na enak način.

Preglednica 26: Koncentracije HOCl in OCl⁻ prisotne v vodi izpostavljeni sončni svetlobi 20000lux.

Čas (±1min)	[prosti klor], mol _{dm} ⁻³	[OCl⁻], mol _{dm} ⁻³	[HOCl], mol _{dm} ⁻³
0	9,47 x 10 ⁻⁴ mol/L	4.74 x 10 ⁻⁴ mol/L	4.74 x 10 ⁻⁴ mol/L
15	8,15 x 10 ⁻⁴ mol/L	4.08 x 10 ⁻⁴ mol/L	4.08 x 10 ⁻⁴ mol/L
30	7.40 x 10 ⁻⁴ mol/L	3.70 x 10 ⁻⁴ mol/L	3.70 x 10 ⁻⁴ mol/L
45	6.67 x 10 ⁻⁴ mol/L	3.33 x 10 ⁻⁴ mol/L	3.33 x 10 ⁻⁴ mol/L
60	5.52 x 10 ⁻⁴ mol/L	2.76 x 10 ⁻⁴ mol/L	2.76 x 10 ⁻⁴ mol/L

6.2 Izguba prostega klora pri različnih koncentracijah cianurske kisline

A. $[H_3Cy] = 22,5 \text{ mg/L}$

Razmere zunanjega bazena:

- Temperatura vode: 25°C
- pH vode: 7.5
- Alkalnost: 120 ppm
- Intenziteta svetlobe: 20000 lux ($1 \pm 50 \text{ lux}$)
- UVA: 140 mW/m^2 ($1 \pm 5 \text{ mW/m}^2$)
- UVB: $18,0 \text{ mW/m}^2$ ($1 \pm 5 \text{ mW/m}^2$)

$$[\text{prosti klor}] = [\text{OCl}^-] + [\text{HOCl}]$$

Preglednica 27: Prostornina $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ porabljenega pri titraciji bazenske vode (z cianursko kislino) v odvisnosti od časa.

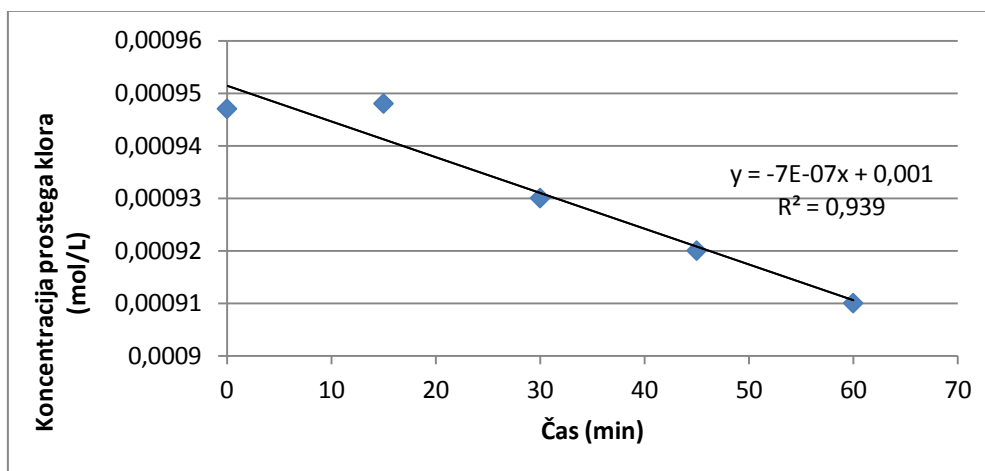
čas ($\pm 1 \text{ min}$)	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3), 2 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ $\pm 0,10 \text{ mL}$			
	1 st trial	2 nd trial	3 rd trial	Povprečje
0	9.50	9.50	9.40	9.47
15	9.50	9.45	9.50	9.48
30	9.35	9.30	9.25	9.30
45	9.20	9.30	9.10	9.20
60	9.10	9.10	9.10	9.10

Vse koncentracije pri različnih časih v Preglednici 28 so bile izračunane na enak način kot te v Preglednici 25.

Preglednica 28: Koncentracije prostega klora v vodi izpostavljeni svetlobi 20000 lux.

čas ($\pm 1 \text{ min}$)	[prosti klor], mol dm^{-3}
0	$9,47 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$
15	$9,48 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$
30	$9,30 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$
45	$9,20 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$
60	$9,10 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

Graf 10: Razpad prostega klora ob prisotnosti 22.5 mg/L cianurske kisline v prvi uri (osvetlitev 20000lux).



Vse koncentracije pri različnih časih v Preglednici 29 so bile izračunane na enak način kot te v Preglednici 25.

Preglednica 29: Koncentracije HOCl in OCl- prisotne v vodi izpostavljeni sončni svetlobi 20000lux ob prisotnosti cianurske kisline.

čas (±1min)	[prosti klor], moldm ⁻³	[OCl ⁻], moldm ⁻³	[HOCl], moldm ⁻³
0	9,47 x 10 ⁻⁴ mol/L	4.74 x 10 ⁻⁴ mol/L	4.74 x 10 ⁻⁴ mol/L
15	9,48 x 10 ⁻⁴ mol/L	4.74 x 10 ⁻⁴ mol/L	4.74 x 10 ⁻⁴ mol/L
30	9.30 x 10 ⁻⁴ mol/L	4.65 x 10 ⁻⁴ mol/L	4.65 x 10 ⁻⁴ mol/L
45	9.20 x 10 ⁻⁴ mol/L	4.60 x 10 ⁻⁴ mol/L	4.60 x 10 ⁻⁴ mol/L
60	9.10 x 10 ⁻⁴ mol/L	4.55 x 10 ⁻⁴ mol/L	4.55 x 10 ⁻⁴ mol/L

B. [H₃Cy]= 45,0 mg/L

Razmere zunanjega bazena:

- Temperatura vode: 25°C
- pH vode: 7.5
- Alkalnost: 120 ppm
- Intenziteta svetlobe: 20000 lux (1±50lux)
- UVA: 140 mW/m² (1±5 mW/m²)
- UVB: 18,0 mW/m² (1±5 mW/m²)

$$[\text{prosti klor}] = [\text{OCl}^-] + [\text{HOCl}]$$

Preglednica 30: Prostornine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ porabljene pri titraciji bazenske vode (s cianursko kislino) v odvisnosti od časa.

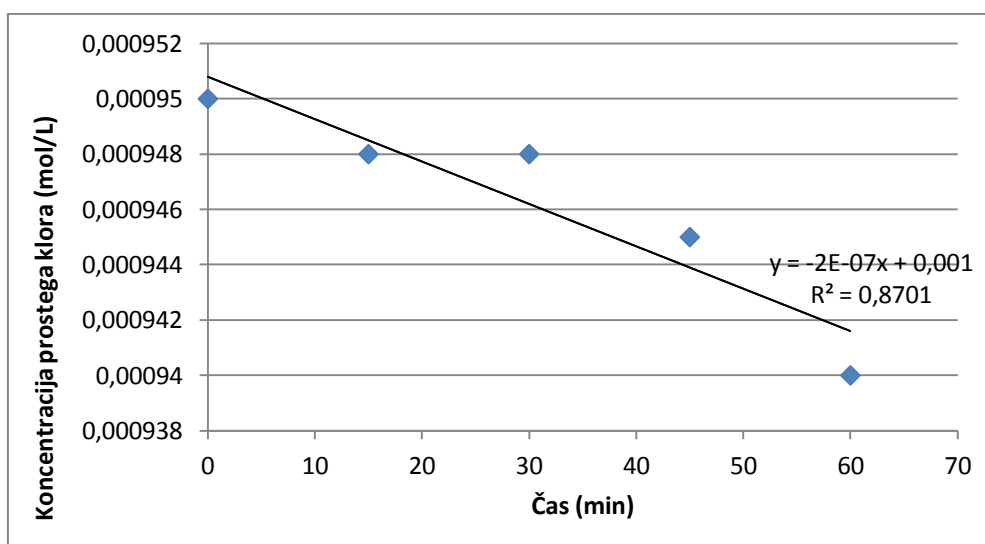
čas (± 1 min)	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, $2 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ $\pm 0,10 \text{ mL}$			
	1 st trial	2 nd trial	3 rd trial	Povprečje
0	9.50	9.50	9.50	9.50
15	9.50	9.45	9.50	9.48
30	9.50	9.45	9.50	9.48
45	9.45	9.45	9.45	9.45
60	9.40	9.40	9.40	9.40

Vse koncentracije pri različnih časih v Preglednici 31 so bile izračunane na enak način kot v Preglednici 25.

Preglednica 31: Koncentracije prostega klora v vodi izpostavljeni svetlobi 20000lux.

čas (± 1 min)	[prosti klor], mol dm^{-3}
0	$9,50 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$
15	$9,48 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$
30	$9,48 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$
45	$9,45 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$
60	$9,40 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

Graf 11: Razpad prostega klora ob prisotnosti 45.0 mg/L cianurske kisline v prvi uri (osvetlitev 20000lux).



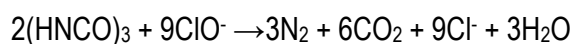
Vse koncentracije pri različnih časih v Preglednici 32 so bile izračunane na enak način kot v Preglednici 25.

Preglednica 32: Koncentracije HOCl in OCl⁻ prisotne v vodi izpostavljeni sončni svetlobi 20000lux ob prisotnosti cianurske kisline.

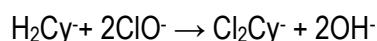
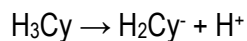
čas (±1min)	[prosti klor], moldm ⁻³	[OCl ⁻], moldm ⁻³	[HOCl], moldm ⁻³
0	9,50 x 10 ⁻⁴ mol/L	4.75 x 10 ⁻⁴ mol/L	4.75 x 10 ⁻⁴ mol/L
15	9,48 x 10 ⁻⁴ mol/L	4.74 x 10 ⁻⁴ mol/L	4.74 x 10 ⁻⁴ mol/L
30	9.48 x 10 ⁻⁴ mol/L	4.74 x 10 ⁻⁴ mol/L	4.74 x 10 ⁻⁴ mol/L
45	9.45 x 10 ⁻⁴ mol/L	4.73 x 10 ⁻⁴ mol/L	4.73 x 10 ⁻⁴ mol/L
60	9.40 x 10 ⁻⁴ mol/L	4.70 x 10 ⁻⁴ mol/L	4.7010 ⁻⁴ mol/L

6.3 Določanje hitrosti oksidacije cianurske kisline s prostim klorom

Celotna reakcija cianurske kisline je:



Pripravili smo različne koncentracije cianurske kisline (22.5, 45, 90 in 180 ppm) v destilirani vodi. Dodali smo 5% NaOCl (Varikina), pH uravnali na 7.2, in končno prostornino razredčili na 10 litrov. Vzorcju smo dodali kristale kalijevega jodida, KI ($m \approx 1\text{mg}$) in sproščeni jod titrali s standardno raztopino Na₂S₂O₃. Pri tem pH naj bi v vodni raztopini prevladovali diklorloroizocianurati, Cl₂Cy⁻, in hipokloridni ioni (Wojtowicz, 2001).



$$\text{Hitrost reakcije} = -\frac{\Delta[\text{ClO}^-]}{9\Delta t} = \frac{\Delta[(\text{HNCO})_3]}{2\Delta t} = k \cdot [\text{Cl}_2\text{Cy}^-]^m [\text{ClO}^-]^n$$

kjer sta m in n kot red reakcije glede na koncentracijo posamezne snovi.

Preglednica 33: Oksidacija cianurske kisline s prostim klorom pri pH=7.2 in T≈ 25°C.

[H ₃ Cy], ppm	Čas (h)	V(Na ₂ S ₂ O ₃), c=0.02M, mL	Prosti klor, ppm	$\frac{a}{a-x}$	k (h ⁻¹)
180	0	20.80	59.07	1.000	
	5	18.35	52.11	1.134	
	12	16.80	47.71	1.238	0.019
90	0	11.50	32.66	1.000	
	5	6.90	19.60	1.666	
	12	6.05	17.18	1.901	0.061
45	0	5.15	14.63	1.000	
	5	4.40	12.50	1.170	
	12	4.05	11.50	1.272	0.022
22.5	0	2.60	7.38	1.000	
	5	2.00	5.68	1.299	
	12	1.85	5.25	1.405	0.032

Legenda:

- ✓ a = začetna koncentracija
- ✓ x = količina, ki je bila razgrajena

Koncentracija prostega klora je bila izračunana:

$$n(\text{Cl}_2) : n(\text{I}_2) = 1 : 1$$

$$n(\text{I}_2) : n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1 : 2$$

$$[\text{prosti klor}] = \frac{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot 0.02 \cdot 0.0355 \cdot 1000}{0.25}$$

6.4 Hitrost reakcije

Hitrost oksidacije cianurske kisline (CA) je povezana z izgubo prostega klora.

$$\frac{dCA}{dt} = \frac{2 d(\text{prosti Cl})}{9 dt}$$

Hitrost razgradnje prostega klora je:

$$\frac{d(\text{prosti Cl})}{dt} = k [\text{prosti Cl}]$$

kjer je k specifična konstantna hitrosti.

Če je koncentracija prostega Cl enaka $(a - x)$, kjer je a začetna koncentracija in x količina, ki se je razgradila, se enačba lahko pretvori v:

$$-\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

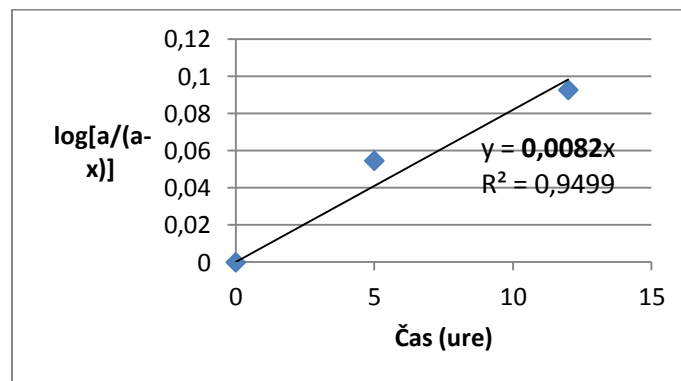
Integracija in uporaba mejnih pogojev (tj. postavitve limit za vrednost x v času 0 in času t), daje naslednje enačbe za izgubo prostega klora (x) s časom (t) v odvisnosti od začetne koncentracije prostega klora (a) pri pH 7,5 in cianurska kislina: prosti Cl v razmerju 1:3.

$$\log \left[\frac{a}{a-x} \right] = 0.4343 k \cdot t$$

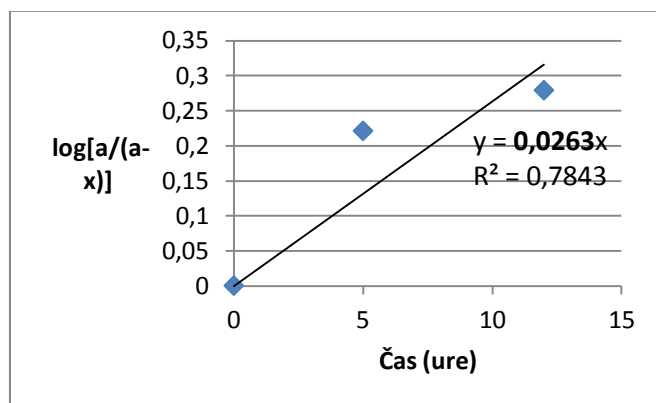
Graf $\log \left[\frac{a}{a-x} \right]$ v odvisnosti od časa bi moral dati ravno črto z naklonom enakim $0.4343k$.

Grafi za izračun konstante hitrosti k :

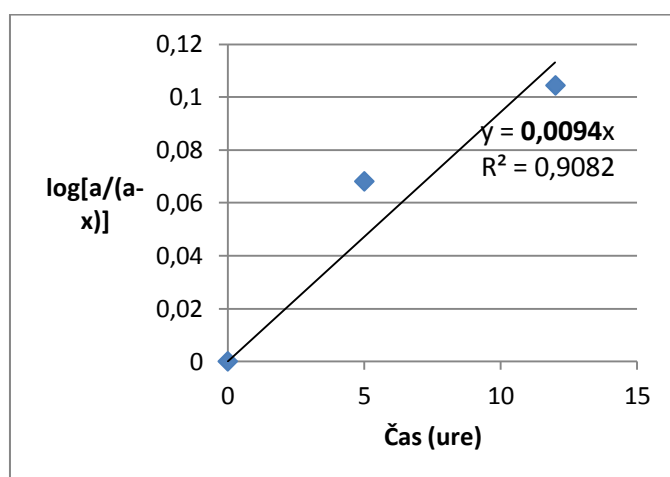
Graf 12: Graf za izračun konstante hitrosti pri dodatku 180 ppm cianurske kisline.



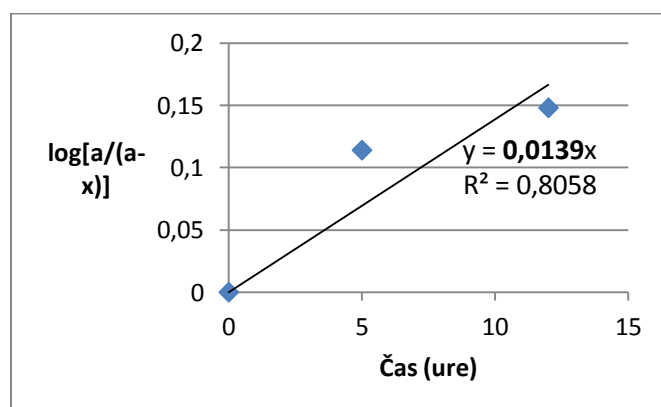
Graf 13: Graf za izračun konstante hitrosti pri dodatku 90 ppm cianurske kisline.



Graf 14: Graf za izračun konstante hitrosti pri dodatku 45 ppm cianurske kisline.



Graf 15: Graf za izračun konstante hitrosti pri dodatku 22,5 ppm cianurske kisline.



Če delimo naklon z 0.4343 dobimo vrednost k pri določeni temperature.

Začetna stopnja porabe prostega klora je bila izračunana kot minus sprememba v koncentraciji prostega klora (po 12 urah - začetna), deljeno s spremembo v času (12 ur).

$$-\frac{d[\text{free Cl}]}{dt}$$

Na primer, začetna hitrost porabe prostega klora pri dodatku 180 ppm cianurske kisline:

$$\text{hitrost} = -\frac{d[\text{free Cl}]}{dt} = -\frac{47.71 - 59.07}{12} \approx \mathbf{0.947} \frac{\text{ppm}}{\text{h}}$$

Vse začetne stopnje porabe prostega klora pri različnih koncentracijah cianurske kisline so bile izračunane na enak način. Hitrost nastanka diklorocianurske kisline je bila izračunana kot 2/9 stopnje razgradnje prostega klora.

$$\frac{2}{9} \frac{d[\text{free Cl}]}{dt}$$

Na primer, začetna stopnja sinteze diklorocianurske kisline pri dodatku 180 ppm cianurske kisline:

$$\text{hitrost} = \frac{2}{9} \frac{d[\text{free Cl}]}{dt} = \frac{2}{9} \times 0.947 \approx \mathbf{0.210} \frac{\text{ppm}}{\text{h}}$$

Vse začetne stopnje sinteze diklorocianurske kisline pri različnih koncentracijah cianurske kisline v Preglednici 34 so bile izračunane na enak način.

Preglednica 34: Razgradnja cianurske kisline s hipokloritom.

Začetna [cianurska kislina] ppm	Začetna [prosti klor] ppm	Konstanta hitrosti k (h^{-1})	Začetna hitrost razgradnje prostega klora	Začetna hitrost sinteze diklorocianurske kisline
180	59.07	0.019	0.947	0.210
90	32.66	0.061*	1.290*	0.287*
45	14.63	0.022	0.261	0.058
22.5	7.38	0.032	0.178	0.040
Povprečje*		0.024		

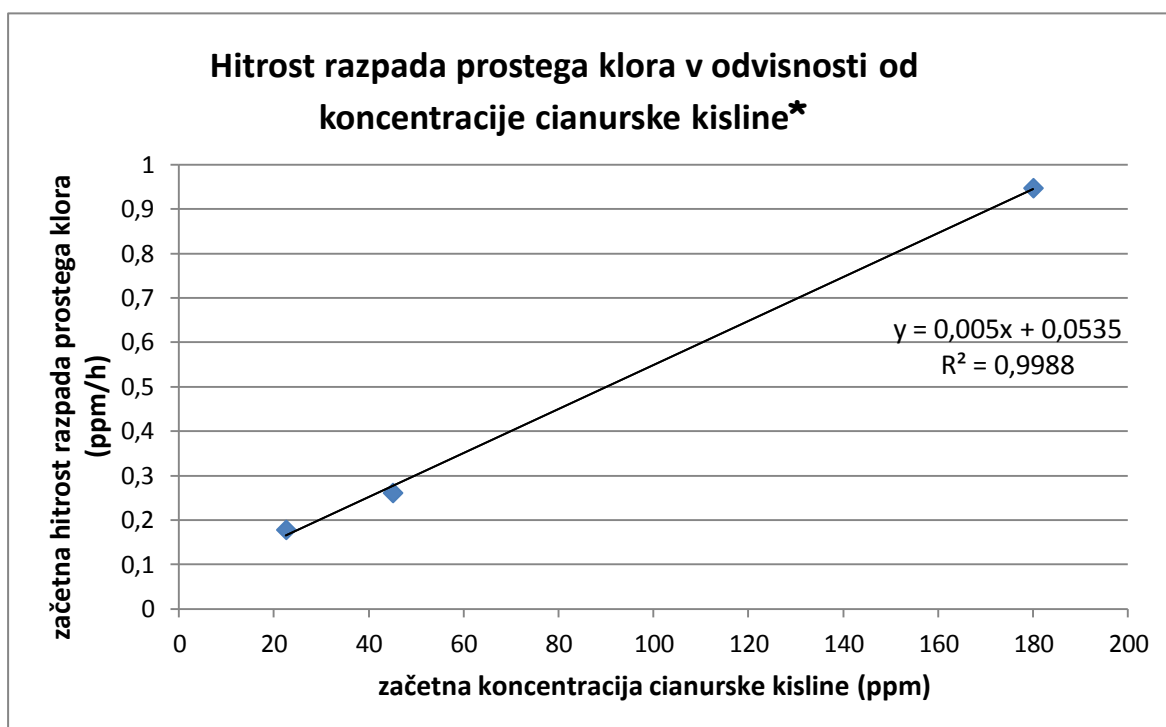
pH 7.5, T= 20-25°C

*napaka: iz zgornje preglednice je razvidno, da vse izračunane vrednosti (konstanta hitrosti, začetna hitrost razgradnje prostega klora ter začetna hitrost sinteze diklorocianurske kisline) v primeru 90 ppm cianurske kisline odstopajo od vzorca spreminjanja teh vrednosti za različne količine cianurske kisline.

Ker je to odstopanje preveliko, izračunane vrednosti za 90 ppm cianurske kisline niso vključene v procesiranje podatkov. Zato imata spodnja grafa samo tri točke. Grafa sta primerja, vendar bi bila njuna veljavnost (morda tudi natančnost) večja, če bi imeli vsaj 5 točk.

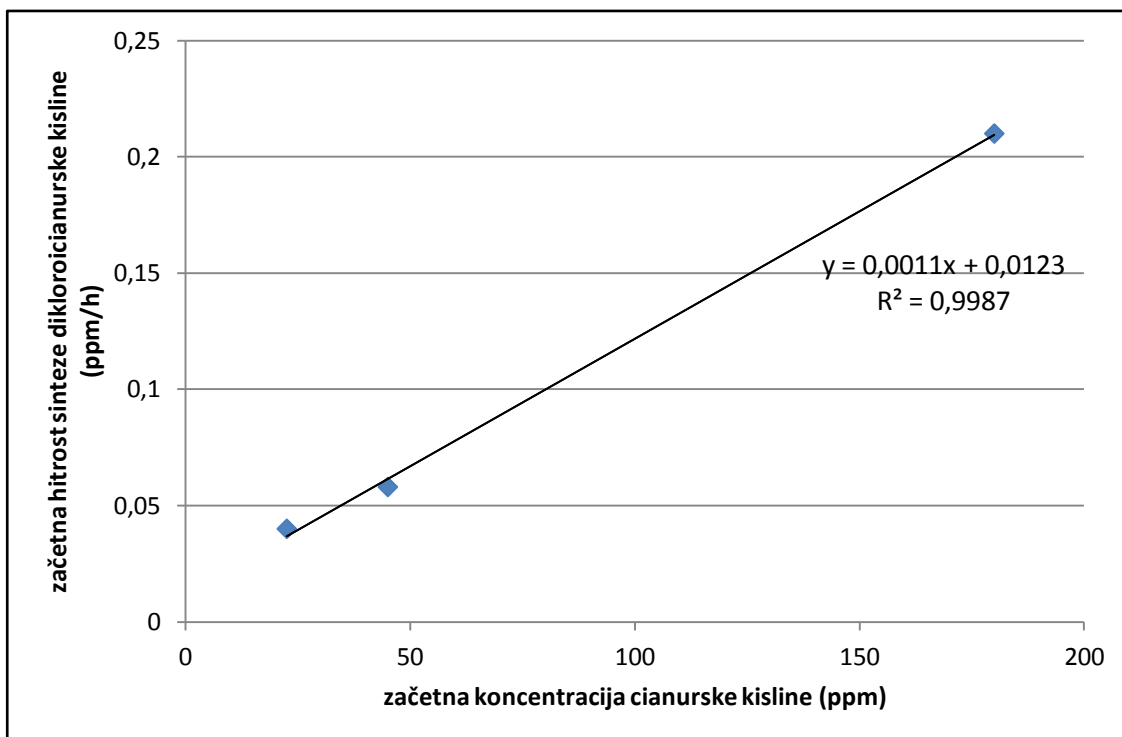
Spodnji graf kaže hitrosti razpada prostega klora v primerjavi s koncentracijo cianurske kisline. Ker je graf linearen, lahko sklepamo, da je reakcija **prvega** reda glede na prosti klor (kot OCl⁻).

Graf 16: Hitrost razpada prostega klora v odvisnosti od začetne koncentracije cianurske kisline.



* Podatki za hitrost razpada prostega klora pri dodatku 90 ppm cianurske kisline niso prisotni v grafu zaradi napake.

Graf 17: Hitrost sinteze diklorocianurske kisline v odvisnosti od začetne koncentracije cianurske kisline.



* Podatki za hitrost sinteze diklorocianurske kisline pri dodatku 90 ppm cianurske kisline niso prisotni v grafu zaradi napake, ki je pojasnjena zgoraj.

Zgornji graf kaže hitrosti sinteze diklorocianurske kisline v primerjavi s koncentracijo cianurske kisline. Ker je graf je linearen, lahko sklepamo, da je reakcija **prvega** reda glede na diklorocianurisko kislino (kot Cl_2Cy^-). Enačba za hitrost reakcije je torej: $hitrost = k \cdot [Cl_2Cy^-]^m [ClO^-]^n$.

Izračunali smo, da sta m in n enaka 1, zato lahko to preoblikujemo v:

$$Hitrost\ reakcije = k \cdot [Cl_2Cy^-]^1 [ClO^-]^1$$

Torej je reakcija skupno **drugega** reda.

7 RAZPRAVA in ZAKLJUČKI

Prvi cilj raziskave je bil ugotoviti, kakšna je povezava med koncentracijo kloroaminov in koncentracijo prostega klora v bazenski vodi. V laboratorijsko pripravljene vodi se je koncentracija prostega klora po eni uri rahlo znižala (za približno 9%). To je bilo bistveno manj, kot v vzorcu realne bazenske vode. Iz Preglednic 9 – 20 in Grafa 7 vidimo, da se je v realni bazenski vodi koncentracija prostega klora po eni uri zmanjšala za 20%. Koncentracija monokloraminov pa v eni uri kar za 400x povečala. Opazno je bilo tudi veliko povečanje trikloraminov (120%) medtem, ko je koncentracija dikloraminov ostala skoraj enaka. Ker smo pred začetkom poskusa sami pripravili zmes klora : amonijaka = 1:10, lahko zaključimo, da je nastanek kloroaminov hiter proces v katerem se prosti klor najprej porabi za oksidacijo amonijaka. Koncentracija monokloraminov v laboratorijsko pripravljenem vzorcu se je do 45. minute povečala za 125% in se kasneje spet rahlo znižala, izjemno hitro pa je naraščala koncentracija trikloraminov, kar je bil precej podoben trend kot pri realni bazenski vodi, nismo natančno vedeli katere organske spojine (in tudi druge spojine) so dejansko bile prisotne. Predvidevamo, da se je v prvih minutah prosti klor porabil predvsem za oksidacijo amonijaka in nastanek monokloraminov. Iz njih so z zamikom začeli nastajati dikloramini in trikloramini, katerih nastanek je bil po 15 minutah prevladujoč. Ker se po 45 minutah tudi koncentracija prostega klora ni več zniževala, predvidevamo, da smo pri razmerju 10:1 (klor : amonijak) v tem času dosegli t.i. točko preloma, kjer trikloramini dosežejo svoj maksimum in potem z dodajanjem klora tudi koncentracija le-tega ponovno raste. Ker je vzorec bazenske vode v laboratoriju bil pripravljen pri pH= 4, so tudi zaradi tega v vodi prevladovali trikloramini. V realni bazenski vodi je bazenska voda imela pH med 7.5 in 8, zato je bil tudi delež posameznih kloroaminov drugačen. Z uporabo matematičnih enačb, smo precej uspešno določili koncentracijo posameznih kloriranih oblik amonijaka, zato menimo, da je s tem prva hipoteza potrjena.

Vzorec C je bil kontrolni vzorec. Koncentracija klora se ves čas izvajanja meritev ni spreminjala.

V nadaljevanju smo preučevali kako povečano UV sevanje vpliva na prisotnost trikloraminov in njihovo koncentracijo v primerjavi s koncentracijo prostega klora. Iz Preglednice 21 in Grafa 9 je razvidno, da so se koncentracije prostega klora in trikloraminov začele spreminjati takoj po začetku obsevanja z UV svetlobo. Koncentracija trikloraminov se je v eni uri zmanjšala za 6.25 mg/L in koncentracija prostega klora za 1.4 mg/L. Če posplošimo, lahko rečemo, da so rezultati pokazali, da sta se tako koncentracija prostega klora kot koncentracija trikloraminov po izpostavljenosti UV svetlobi znižali in da je koncentracija prostega klora v vzorcu, ki je bil v temi, ostala ves čas enaka. Ugotovljeno je bilo, da je NCl_3 je mnogo bolj občutljiv na UV svetlobo kot prosti klor, saj je skoraj 72% prvotne koncentracije

trikloroaminov razpadlo pod preučevanimi pogoji, koncentracija klora pa le polovico te vrednosti – 35%. Predpostavili smo, da zaradi absorpcije v UV delu spektra ta delež pripada ClO⁻ ionu zaradi česar se dezinfekcijska sposobnost vode ni bistveno zmanjšala. Zaključimo lahko, da je hipoteza št. 2 potrjena. UV sevanje dejansko bolj učinkuje na razpad NCl₃ kot prostega klora, vendar se koncentracija obeh spojin hitro nižata. Žal se s tem delno niža tudi sposobnost dezinfekcije.

Če je klor v bazensko vodo dodajan v obliki cianurske kisline, smo predvidevali, da bo le-ta reagirala s prostim klorom in nastajali bodo klorocianurati. Ti bodo v bazenih podaljševali čas dezinfekcije, ker bodo zagotavljali zalogo HClO, saj niso občutljivi na razgradnjo pod UV žarki oziroma sončno svetlobo (hipoteza številka 5). Najprej smo preverili znižanje vsebnosti klora, če vzorec vode ne vsebuje cianurske kisline. Ugotovili smo, da je po izpostavitvi močni svetlobi po 1 uri v vodi ostalo le še 60% začetne koncentracije klora. Če smo klor dodali raztopini cianurske kisline (22,5 mg/L) se je koncentracija klora v eni znižala le za 4%, kar potrjuje tako hipotezo tri kot hipotezo štiri. Klorocianurati dejansko omogočajo podaljšan čas delovanja dezinfekcije in ščitijo klor pred povečanim UV sevanjem. Ko je koncentracija cianurske kisline bila povečana na 45 mg/L, je bil učinek še večji (samo 1% prostega klora se je razgradilo), vendar s tem bazenski vodi ne koristimo veliko. Ti rezultati kažejo, da ima cianurska kislina velik vpliv na izgubo prostega klora v bazenski vodi. Vendar ali povečanje koncentracije cianurske kisline zmanjšuje tudi stopnjo oksidacijskega potenciala klora? To je bilo preučevano z zadnjim poskusom. Preko niza izračunov smo ugotovili, da hitrost oksidacije cianurske kisline s prostim klorom, lahko opišemo z enačbo:

$$\text{Hitrost} = k \cdot [Cl_2Cy^-]^1 [ClO^-]^1$$

Izračunali smo hitrost razgradnje prostega klora v prisotnosti cianurske kisline: $0.210 \frac{ppm}{h}$

Zaključimo lahko, da je to reakcija drugega reda, in sicer prvega reda glede na koncentracijo prostega klora in prvega reda glede na koncentracijo cianurske kisline. Torej, če podvojimo koncentracijo prostega klora, se bo podvojila tudi hitrost reakcije. Glede na enačbo: $2H_3Cy + 9ClO^- \rightarrow 3N_2 + 9Cl^- + 6CO_2 + 3H_2O$, ugotovimo, da bi za zagotavljanje enakega oksidacijskega potenciala morali koncentracijo klor v vodi povečati vsaj za 3x, kar pa že lahko predstavlja potencialno težavo s korozijo za posamezne komponente bazena. Zato nenehno dodajanje klorovih tablet in s tem cianurske kisline v bazensko vodo, ni najboljša rešitev za dolgo vroče poletje. Raven cianurske kisline lahko nenadzorovano naraste na raven, ki bo preprečila učinkovito oksidacijo in dezinfekcijo, kar pa je glavni razlog, da dodajamo klor v bazene. Zamenjava bazenske vode bi bila tako z vidika trajnosti uporabe

bazena kot njegovih uporabnikov veliko boljša rešitev. Zdaj boljše razumemo, zakaj se je zaradi nadomestitev izgube dezinfekcije moči prostega klora v stabiliziranih zunanjih bazenih minimalna koncentracija prostega klora v zadnjih desetih letih povečala iz 1 mg/L na 3 mg/L (NSW Government, 2012).

8 VIRI

Aquatic Specialty Services. Why Chlorinate Swimming Pool Water? Dostopno na: http://www.aquaticspecialtyservices.com/msds/Why_Chlorinate_Swimming_Pool_Water1.pdf [uporabljeno 27.12.2013]

Benanou, D., Roche P. (2007). Impact of chlorination on the formation of odour compounds and their precursors in treatment of drinking water, Techneau.

Bernard A, Carbonelle S, Michel O. et al. (2003). Lung hyperpermeability and asthma prevalence in school children: unexpected associations with the attendance at indoor chlorinated swimming pools. *Occup. Environ. Med.* 60:385–394. p. 394.

Bertalanič R., Dolinar M., Dvoršek D., Klančar M., Nadbath M., Vertačnik G. (2013). Podnebna spremenljivost Slovenije: Glavne značilnosti gibanja temperature zraka v obdobju 1961-2011. Ministrstvo za kmetijstvo in okolje – Agencija RS za okolje, Ljubljana. Dostopno na: <http://meteo.arso.gov.si/uploads/probase/www/climate/text/sl/publications/PSS-Glavne-znacilnosti-gibanja-temperature-zraka-1961-2011.pdf> [uporabljeno 3.2.2014]

Bogatu, C., Leszczynska, L., Mosoarca, G., Coheci, L. (2010). Trichloramine Formation and decay during Breakpoint Process. *Chem. Bulletin of Politechnica, University of Timisoara, Romania.* Vol 55 (69), p.3-6.

Calderon, R.L. (2000). The Epidemiology of Chemical Contaminants of Drinking Water. *Food and Chemical Toxicology.* Vol.38 (1), p. 13-20.

Corbi E. (2006). Potentialité de la technique Stir Bar Soptive Extraction (SBSE) comme outil d'investigation et de caractérisation des composés odorants dans les eaux potables. Thèse Université Paris 6, p. 301.

Dean, J.A. (1985). *Langes Handbook of Chemistry*, 13th ed. New York: McGraw–Hill. Kleijnen, R.G. (2011). *The Chlorine Dilemma.* Eindhoven University of Technology.

De La Matter, D. (2004) *Swimming Pool Chemistry.* Dostopno na: <http://www.dougdelamatter.com/website1/science/chemistry/pool/pool1.pdf> [uporabljeno 1.2. 2014]

Dunstan, R.H. et al. (1995). A Preliminary Investigation of Chlorinated Hydrocarbons and Chronic Fatigue Syndrome. *The Medical Journal of Australia*, September 18, 163; p. 294-297.

FAO Corporate Document Repository (1981). Report of consultancy at the Regional Lead Centre in China for integrated fish farming. Dostopno na: <http://www.fao.org/docrep/field/003/AC257E/AC257E05.htm> [uporabljeno 18.12.2013]

Feng, Y., Smith, D.W., Bolton, J.R. (2007). Photolysis of aqueous free chlorine species (HOCl/-OCl) with 254 nm ultraviolet light. University of Alberta, Edmonton. Dostopno na: [www.researchgate.net/publication/230745626_Photosynthesis_of_aqueous_free_chlorine_species_\(HOCl_and_OCl\)_with_254_nm_ultraviolet_light/file/9fcfd503d1a2136604.pdf](http://www.researchgate.net/publication/230745626_Photosynthesis_of_aqueous_free_chlorine_species_(HOCl_and_OCl)_with_254_nm_ultraviolet_light/file/9fcfd503d1a2136604.pdf) [uporabljeno 6.2.2014]

Human Touch of Chemistry. [Why is chlorine added to swimming pools?](http://www.com/why-is-chlorine-added-to-swimming-pools.htm) Dostopno na: <http://www.com/why-is-chlorine-added-to-swimming-pools.htm> [uporabljeno 27.12.2013]

INRS (French Institute for Occupational Health and Safety). (2007). Swimming pool regulation.

Katz, L. (2011). Total Alkalinity and Pool Water Problems. Dostopno na: http://www.havuz.org/pool_pool/pool_maintenance/water_testing/total_alkalinity.htm [uporabljeno 12.1.2014]

Korich, D., Mead, J.R., Madore, M.S., Sinclair, N.A., Sterling, C.R. (1990). Effects of ozone, chlorine dioxide, chlorine and monochloramine on *Cryptosporidium parvum* oocyst viability. *Applied and Environmental Microbiology*, 56(5), p. 1423-1428.

LeChevallier, M.W., Cawthon, C.D., Lee, R.G. (1988). Inactivation of Biofilm Bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 54(10), p. 2492-2499.

Levesque, B., Duchesne, J.F., Gingras, S., Lavoie, R., Prud'homme, D., Bernard, E., Boulet, L.P., Ernst, P. (2006). The determinants of prevalence of health complaints among young competitive swimmers. *International Archives of Occupational and Environmental Health* 80 (1), p. 32-39.

Morgan Black, S. (2010). Chem 2310. pH Chart. Dostopno na: http://cactus.dixie.edu/smblack/chem2310/summary_pages/pKa_chart.pdf [uporabljeno 18.12.2013]

National Institute of Technical Teacher's Training and Research. (2009). Experiment on Determination of Residual Chlorine. Dostopno na: http://nitttrc.ac.in/Four%20quadrant/eel/Quadrant%20-%201/exp11_pdf.pdf [uporabljeno 6.2.2014]

Nickmilder, M., Bernard, A. (2007). Ecological association between childhood asthma and availability of indoor chlorinated swimming pools in Europe. *Occupational and Environmental Medicine* 64 (1), p.37-46.

Nowell, L.H., Hoigné, J. (1992b). Photolysis of aqueous chlorine at sunlight and ultraviolet wavelengths: II. hydroxyl radical production. *Wat. Res.* 26, p. 599-605.

NSW Government (2012). Environmental Health. Stabiliser (Cyanurate) Use in Outdoor Swimming Pools. Dostopno na: <http://www.health.nsw.gov.au/environment/factsheets/Pages/stabiliser-cyanurate.aspx> [uporabljeno 4.2.2014]

Oliver, B. G., and Carey, J. H. (1977) Photochemical production of chlorinated organics in aqueous solutions containing chlorine. *Envr. Sci. Technol.*, 19, p. 1206-1213.

Patel, T. (1992). Water Without the Whiff of Chlorine. *New Scientist*, Vol. 136 (1846), p.19, November 7, 1992.

Putting FAS-DPD to the test: The latest trend in chlorine analysis. Dostopno na: <http://www.taylor technologies.com/ChemistryTopicsCM.ASP?ContentID=11> [uporabljeno 22.12.2013]

Queensland Studies Authority. (2007) The Effect of Sunlight on the Chlorine Levels in Pools. Dostopno na: http://www.gsa.qld.edu.au/downloads/senior/snr_chemistry_07_ass_chlorine.pdf [uporabljeno 1.2.2014]

RSC (2013). Chemistry for the gifted and talented 69. Swimming Pool Chemistry. Dostopno na: www.rsc.org/learn-chemistry/resource/ [uporabljeno 1.2.2014]

Sawyer, C.N., & P.L. McCarty (1978). Chemistry for Environmental Engineering, 3rd edition, McGraw-Hill, NY.

Snoeyink, V.L., & Jenkins, D. (1980). Water Chemistry. John Wiley and Sons., NY.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. (1975).14th Ed., Method 409E, DPD Ferrous Titrimetric Method, p. 329

Stark, J.G and Wallace, H.,G.(1995) Chemistry Data Book. Second Edition, Carmel School, Darlington.

Streichsbier, M., Dibble, R.W., and Perry, R.A., (2003). "Non-Catalytic NO_x Removal from Gas Turbine Exhaust with CYA in a Recirculating Reactor", AIChE, Proceedings of the 1997 Annual Meeting, Paper No. 256a, 1997 Taylor Technologies.

Thickett, K.M. (2002). Occupational Asthma caused by Chloramines in Indoor Swimming Pool Air. European Respiratory Journal, (32), p. 740-746.

Vikesland P.J., Ozekin K and Valentine R.L. (2001). Water Research, 35 (7),p. 1766-1776

Weng S.C. and Blatchley III, E.R. (2013). UV-Induced Effects on Inorganic Chloramine and Cyanogen Chloride Formation from Chlorination of Amino Acids. Environmental Science & Technology, 47(9), p. 4269-4276.

Weng, S.C., Li, J., Wood, K.V., Kenttämä, H.I., Williams, P., Amundson, L.M., and Blatchley III, E.R. (2013). UV-Induced Effects on Chlorination of Creatinine. Water Research, 47(17), p.4948-4956

Weng, S.C., Li, Jing, Blatchley III, E.R. (2012). Effects of UV254 Irradiation on Residual Chlorine and DBPs in Chlorination of Model Organic-N Precursors in Swimming Pools. Water Research, 46(8), p. 2674-2682.

White, G. C. (1999). Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants. Fourth edition. Wiley, J.Ed. New York.

White C. (2010). White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants, 5th Edition, Black & Veatch Corporation, John Wiley & Sons, New Jersey, USA.

Wikipedia (2014). Ozone Layer. Dostopno na: http://en.wikipedia.org/wiki/Ozone_layer [uporabljeno 20.1.2014]

Wojtowicz, J.A. (2001). Relative Bactericidal Effectiveness of Hypochlorous Acid and Chloroisocyanurates. *Journal of the Swimming Pool and Spa Industry*. Vol. 2 (1), p. 34-41.

Wojtowicz, J.A. (2001). Oxidation of Cyanuric Acid with Hypochlorite. *Journal of the Swimming Pool and Spa Industry*. Vol. 4 (2), p. 23–28.

Wojtowicz, J.A. (2001). Swimming Pool Water Balance. The Effect of Cyanuric Acid and other Interferences on Carbonate Alkalinity Measurement. *Journal of the Swimming Pool and Spa Industry*. Vol. 1 (1), p. 7–13.

Wojtowicz, J.A. (2004). Effect of Cyanuric Acid on Swimming Pool Maintenance. *Journal of the Swimming Pool and Spa Industry*. Vol. 5 (1), p. 15–19.

9 PRILOGE

9.1 Priloga 1 – predlagan mehanizem za nastanek trikloraminov in diklormetilaminov iz kloriranja kreatinina

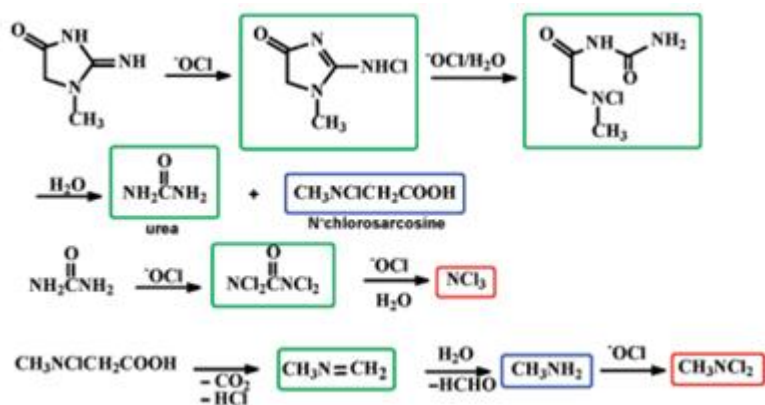


Diagram 3: Predlagan mehanizem za nastanek trikloroaminov in diklormetilaminov iz kloriranja kreatinina. (Weng et al., 2013)

9.2 Priloga 2 – priprava reagentov (Standard methods, 1998)

9.2.1 Raztopina fosfatnega pufra

24 g brezvodnega dinatrijevega hidrogenfosfata (Na_2HPO_4) in 46 g brezvodnega kalijevega dihidrogen fosfata (KH_2PO_4) je bilo raztopljeno v destilirani vodi. Potem je bilo 800 mg dinatrijevega etilendiamin tetraacetat dihidrata raztopljenega v 100 mL destilirane vode. Ti dve raztopini sta bili zmešani skupaj in razredčeni do 1 litra z destilirano vodo. 20 mg HgCl_2 je bilo dodanega, kot konzervans.

9.2.2 Priprava DPD reagenta – raztopina N, N-dietil-p-fenilendiamine (DPD) indikatorja

1 g DPD oksalat⁸ je bilo raztopljenega v destilirani vodi brez klora, ki je vsebovala 8 mL MH_2SO_4 in 200 mg dinatrijevega etilendiamin tetraacetat dihidrata. Ta raztopina je bila razredčena do 1 litra z destilirano vodo in shranjena v temni, zaprti bučki.

9.2.3 Priprava stock raztopine kloroaminov

Raztopina A: 0.37 mL belila + 100 mL 0.01M pufra (pH 9.5)

Raztopina B: 0.081 g NH_4Cl^+ + 100 mL 0.01M pufra (pH 9.5)

⁸ Oksalat je strupen, moramo se izogniti zaužitju.

Stock raztopina kloroaminov je bila pripravljena z mešanjem raztopin A in B.

9.2.4 Standardna raztopina kalijevega manganata(VII)

1000 mL 0.01M raztopine kalijevega manganata(VII) je bilo pripravljene z raztapljanjem 1.58 g KMnO_4 v 100 mL 2M žveplove kisline. Ta raztopina je bila razredčena do 1 litra z deionizirano vodo.