

Onderzoek naar de bepalingsmethodiek voor totaal werkzaam chloor in gechloreerde effluenten van rioolwaterzuiveringsinrichtingen, alsmede het testen van twee continu-meet-instrumenten

Inleiding

Desinfectie beoogt een zo volledig mogelijke vernietiging van ziekteverwekkende kiemen. Voor de desinfectie van het effluent van rioolwaterzuiveringsinrichtingen bestaan verschillende werkwijzen. In ons land wordt in de praktijk meestal gedesinfecteerd met behulp van chloorbleekloog.

In de lozingsvoorwaarden wordt gesteld dat na chlorering het effluent van een zuiveringsinrichting aan actief chloor niet meer mag bevatten dan 0,2 mg per liter monster, als gemiddelde over 6 achtereen-



ING. R. VAN DALEN
Rijksinstituut voor Zuivering
van Afvalwater
Hoofdafdeling Zuiveringstechniek

volgende steekmonsters, waarbij tussen 2 achtereenvolgende monsternemingen telkens tenminste 24 uren verstreken zijn. In alle steekmonsters moet actief chloor aantoonbaar zijn, terwijl geen enkel monster aan actief chloor meer dan 0,3 mg per liter mag bevatten.

De vraag is te stellen wat precies onder de genoemde 0,2 mg/l actief chloor wordt verstaan, alsmede welke meetmethodiek gevolgd dient te worden bij het vaststellen van dit restchloorgehalte.

Er bestaan nl. een aantal, soms veelvuldig, toegepaste, analysemethodieken die thans als weinig of niet betrouwbaar gekwalificeerd kunnen worden.

De onderhavige nota behandelt op beknopte wijze de chemie van de chlorering. De begrippen 'vrij werkzaam chloor', 'gebonden werkzaam chloor' en 'totaal werkzaam chloor' zullen worden gedefinieerd.

Verschillende analysemethodieken voor de chloorbepaling worden vermeld, waarbij aan twee werkwijzen bijzondere aandacht wordt besteed. Eén hiervan geeft goede reproduceerbare waarden bij de chloorbepaling. De toetsing van deze methodiek in de praktijk heeft aangetoond, dat op een aantal rioolwaterzuiveringsinrichtingen een te grote dosis chloorbleekloog aan het effluent wordt toegevoegd, als gevolg van de toepassing van een niet betrouwbare analysemethodiek.

Tenslotte is onderzoek verricht aan enige apparaten voor de chloormeting (meetcellen), zoals deze op rioolwaterzuiveringsinrichtingen worden toegepast, waarbij aspecten als vervuiling en betrouwbaarheid getest werden. Gepoogd is een correlatie tussen de door de meetcellen aangegeven waarden en de ter plaatse bepaalde chloorgehalten te vinden.

Definities voor vrij-, gebonden- en totaal werkzaam chloor

Om een goede vergelijking van analyse-resultaten, verkregen volgens verschillende methoden mogelijk te maken, is het noodzakelijk eerste de termen vrij-, gebonden- en totaal werkzaam chloor te definiëren.

Vooraf de uitdrukking 'werkzaam' chloor dient nader omschreven te worden. In het Nederlandse taalgebied wordt hiervoor in de plaats ook vaak de term 'actief' chloor gebruikt, wat wil zeggen dat het chloor als oxydator aanwezig is.

De volgende definities worden in de literatuur veel toegepast:

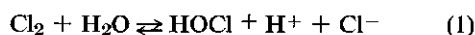
— Vrij werkzaam chloor is chloor aanwezig in de vorm Cl_2 HOCl resp. OCl^- .

— Gebonden werkzaam chloor. Hieronder zijn begrepen organische chloorverbindingen en chlooraminen die in verdund zuur milieu (pH = 4) uit jodide kwantitatief jodium vrij maken.

— Totaal werkzaam chloor. Hieronder wordt verstaan de som van het vrij werkzaam chloor en het gebonden werkzaam chloor.

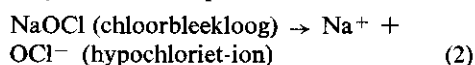
Chemie van de chlorering [1]

Bij inleiden van chloorgas in water komt het volgende reactie-evenwicht tot stand



Boven pH = 3,0 en voor concentraties beneden 1000 ppm is geen Cl_2 meer aan te tonen.

Bij gebruik van chloorbleekloog treedt de volgende reactie op:

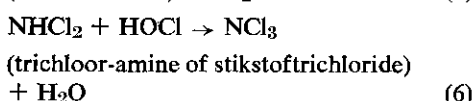
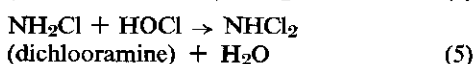
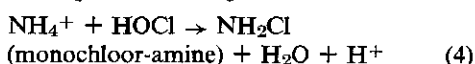


De ligging van dit evenwicht wordt als volgt bepaald door de pH.

pH = 4,0	100 %	HOCl	0 %	OCl^-
pH = 6,0	96,8 %	HOCl	3,2 %	OCl^-
pH = 7,0	75,2 %	HOCl	24,8 %	OCl^-
pH = 8,0	23,2 %	HOCl	76,8 %	OCl^-
pH = 9,0	2,9 %	HOCl	97,1 %	OCl^-
pH = 10,0	0,3 %	HOCl	99,7 %	OCl^-

Bovenstaande waarden gelden bij 20 °C.

Van belang zijn ook de reacties, die optreden indien ammonium-ionen aanwezig zijn. De vorming van chlooraminen verloopt dan als volgt:

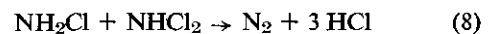


Het monochlooramine is vrij stabiel in tegenwoordigheid van overmaat ammonium-ion. Overmaat chloor ontleedt het in N_2 en HCl (Breekpuntchlorering).

Het dichlooramine is instabiel en valt uiteen volgens de vergelijking



Het ontstane Cl_2 wordt tot HOCl gehydrolyseerd volgens reactievergelijking (1). Mengsels van mono- en dichlooraminen zijn eveneens instabiel.



Bij afwezigheid van mono- en dichlooramine zijn mengsels van vrij chloor en stikstoftrichloride vrij stabiel.

De vorming van chlooraminen is pH afhankelijk. Bij een pH 7 wordt monochlooramine gevormd met niet meer dan sporen dichlooramine. Beneden pH = 7 neemt de hoeveelheid dichlooramine toe; bij pH = 5 zijn beide aminen in ongeveer gelijke hoeveelheden aanwezig. Het monochlooramine verdwijnt bij pH = 4; tevens begint dan de vorming van stikstoftrichloride.

Bij de chloring van afvalwater dient men ook rekening te houden met de reactie van chloor met de in dit water aanwezige organische stof. De reacties kunnen van verschillende aard zijn: directe oxydatie (de zgn. chloorbehoefte), substitutie van H door Cl en additie van Cl_2 aan onverzadigde verbindingen.

Bij de desinfectie van afvalwater zijn de volgende factoren van belang: aard van het te doden organisme, menging, contacttijd, temperatuur, pH, concentratie en aard van het desinfectans.

Ten aanzien van laatstgenoemde factor is op te merken dat HOCl sterker desinfecterend werkt dan het ion OCl^- , terwijl dichlooramine, afhankelijk van de pH, een sterker desinfectans is dan monochlooramine. Bij lagere pH werken de chlooraminen minder sterk dan HOCl; bij hogere pH, waarbij het ion OCl^- aanwezig is werken ze sterker.

Aangezien het gebonden werkzame chloor, in het bijzonder de chlooraminen, uit desinfectie-oogpunt ook als werkzame component beschouwd moeten worden, dient bij de bepalingsmethodiek de totaalwerkzaam-chloormodifikatie aangehouden te worden.

Analyse-methodieken

Er bestaan verscheidene methoden om het chloorgehalte te bepalen. De meeste methoden zijn ontwikkeld om chloorbepalingen uit de voeren in drink- en zwembadwater. Uit literatuur en eigen onderzoek blijken de navolgende bepalingsmethoden zich niet of in mindere mate te lenen voor de

meting van het chloorgehalte in effluenten van rioolwaterzuiveringsinrichtingen;

a. De jodometrische methode [1, 2, 3, 4, 5]. Deze methode wordt gebruikt bij de bereiding van een standaard chlooroplossing, ter verkrijging van een referentie [1, 2]. De methode geeft de beste resultaten als de chloorconcentratie hoger is dan 1 mg/l.

b. De ortholidine-arseniet methode (OTA) [1, 2, 6].

c. De gestabiliseerde neutrale ortholidine methode (SNORT methode) [1, 2, 5, 7, 8].

d. de N,N-dietyl-p-phenyleendiamine (DPD) methode [1, 2, 3, 5, 6, 9, 10, 11, 12, 13, 14].

e. De methyloranje (MO) methode [1, 2, 5, 12, 15, 16].

f. De leuco kristalviolet methode (LCV) [2, 3, 6].

g. De benzidine-pyridine methode (BP) [5, 14].

De tot nu toe hier te lande op rioolwaterzuiveringsinrichtingen meest toegepaste methode om een waarde te verkrijgen voor het nog aanwezige chloorgehalte in het effluent is de *orthotolidine methode (OT-methode)* [1, 2, 5, 6, 9, 17].

De methode geeft geen specifieke waarde voor vrij-, gebonden- of totaal werkzaam chloor.

De OT-methode is een colorimetrische bepaling. In een cuvet wordt een watermonster met zoutzuur aangezuurd en worden enkele druppels ortho-tolidine reagens toegevoegd. Door een chemische reactie tussen ortho-tolidine en chloor ontstaat een geel gekleurde verbinding. De intensiteit van de gele kleur wordt in een comparator visueel met een kleurschijf vergeleken, waarna het gehalte op de kleurschijf afgelezen wordt.

Uit onderzoek, verricht door Akzo Zoutchemie Research [9], is gebleken dat de OT-methode, toegepast op watermonsters, waarin organisch materiaal aanwezig is, zoals gechlloreerde effluenten van rioolwaterzuiveringsinrichtingen, aanleiding geeft tot tal van fouten. Vrij werkzaam chloor reageert nl. volledig met ortho-tolidine, met gebonden werkzaam chloor treedt er pas na ca. 5 minuten een optimale kleurontwikkeling op, gevolgd door een afname van de kleurintensiteit.

Het is niet zeker dat gebonden werkzaam chloor volledig reageert met ortho-tolidine. Een voorbeeld is N-chloorpiperidine. Deze stof wordt met orthotolidine slechts gedeeltelijk bepaald, terwijl dit met het hierna te bespreken fenylarseenoxide kwantitatief gebeurt.

Volgens de literatuur [1] beïnvloeden de

volgende factoren de kleurontwikkeling van chloor met ortho-tolidine:

— de pH van het monster;

— de verhouding ortho-tolidine/chloor in het monster;

— de wijze van reagentia toevoegen;

— de tijdsafhankelijkheid van de kleurvorming en het vervagen van de kleur;

— het effect van het zonlicht op de kleur;

— de ooggevoeligheid van de waarnemer;

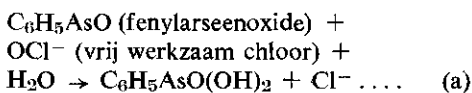
— de troebelheid van het monster.

Opgemerkt dient te worden dat de OT-methode in de Engelse gebieden verboden is in verband met de carcinogene werking van het ortho-tolidine. In Nederland bestaat geen verbod op het gebruik hiervan, hoewel door de Arbeidsinspectie wordt aanbevolen handschoenen te dragen bij het werken met deze stof. Aangeraden wordt, zo mogelijk, met alternatieve methoden te werken.

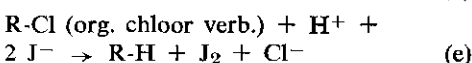
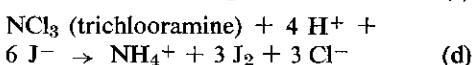
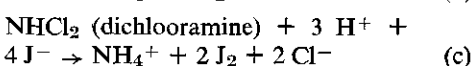
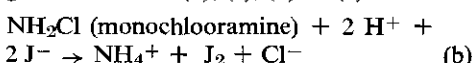
In de literatuur wordt de *amperometrische titratie met fenylarseenoxide* (FAO) [1, 2, 18, 19, 20] als meest nauwkeurige werkwijze vermeld. Derhalve is deze methode aan een uitgebreid onderzoek onderworpen. Bij dit onderzoek is gebruik gemaakt van een draagbare titrator fabrikaat Wallace and Tiernan, model A 790. Met dit toestel kunnen steekmonsters van 200 ml onderzocht worden op vrij werkzaam chloor, op gebonden werkzaam chloor en op totaal werkzaam chloor, m.b.v. een roterende platina-zilver/zilverchloride cel. De grondslag van deze methodiek is de reductie van het in het watermonster aanwezige oxydatiemiddel door een reductiemiddel van bekende sterkte.

Als reductiemiddel wordt een oplossing van fenylarseenoxide gebruikt.

Fenylarseenoxide reageert bij pH = 7 met vrij werkzaam chloor in afwezigheid van kaliumjodide volgens reactie (a)

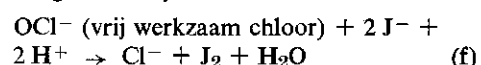


Bij een pH = 4 in de aanwezigheid van een azijnzuuracetaatbuffer en kaliumjodide reageert gebonden werkzaam chloor, volgens de reacties (b), (c), (d) en (e):

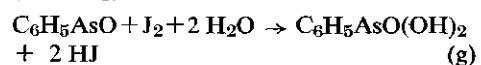


Het eventueel aanwezige vrij werkzaam

chloor zal onder deze condities (pH = 4, overmaat kaliumjodide) ook jodium vrij maken uit het jodide volgens reactie (f), zodat het vrij werkzaam chloor + het gebonden werkzaam chloor = totaal werkzaam chloor is te bepalen door titratie van het gevormde jodium.



Het gevormde jodium wordt met de fenylarseenoxideoplossing getitreerd (reactie g).



De roterende meetcel van de titrator produceert bij een konstante potentiaal een elektrische stroom, welke evenredig is met de concentratie aan vrij chloor of vrij jodium in het monster. (Al naar gelang de titratie bij pH=7 zonder toevoeging van kaliumjodide, of bij pH=4 met kaliumjodide plaatsvindt). Deze stroom is af te lezen op een mikroampèremeter. Wanneer men reductiemiddel toevoegt (in dit geval fenylarseenoxide) neemt de concentratie aan jodium (of vrij werkzaam chloor) af, met als gevolg, dat ook de celstroom daalt, hetgeen waar te nemen is aan het teruglopen van de mikroampèremeter.

Het eindpunt van de reactie wordt bereikt, wanneer een ekwivalente hoeveelheid fenylarseenoxide is toegevoegd. Op dat moment komt de wijzer van de mikroampèremeter tot stilstand.

De sterkte (normaliteit) van het fenylarseenoxide is zo gekozen (0,00564 N) dat bij een 200 ml watermonster het verbruik van 1 ml fenylarseenoxide-oplossing overeenkomt met 1 mg totaal werkzaam chloor resp. vrij werkzaam chloor per liter, al naar gelang de vrij- of totaal werkzaam chloor-modificatie gevolgd wordt.

Nauwkeurigheid van de amperometrische methode

Om na te gaan, of met deze methode de chlooraminen kwantitatief bepaald worden, zijn aan een drietal NH₄Cl-oplossingen verschillende hoeveelheden van een chloorbleekloogoplossing van bekende sterkte toegevoegd, waarna van deze gechlloreerde oplossingen het totaal werkzaam chloorgehalte werd berekend, zowel als amperometrisch bepaald.

In tabel I zijn de berekende en de bepaalde waarden weergegeven.

De reproduceerbaarheid van de amperometrische meetmethode met behulp van het toestel van Wallace en Tiernan, model A 790, werd op de rioolwaterzuiveringsinrichting te Elburg enige malen getoetst. Daartoe werd een steekmonster van ca. 2

TABEL I

NH ₄ Cl mg/l	berekende concentratie aan totaal werkzaam chloor in mg/l	totaal werkzaam chloorgehalte amperometrisch bepaald in mg/l
40	2,0	2,0
40	4,8	4,8
40	8,8	8,8
40	15,2	15,0
40	20,6	20,1
100	2,5	2,4
100	7,0	7,0
100	11,2	11,2
100	15,6	15,6
400	2,5	2,5
400	11,2	11,0
400	22,6	22,0

TABEL II - Totaal werkzaam chloorgehalte

in mg/l. 13-9-'74	24-9-'74	24-9-'74
0,25	0,70	0,59
0,26	0,69	0,52
0,23	0,69	0,54
0,25	0,60	0,54
0,26	0,67	0,50
0,24	0,65	0,55
0,27	0,60	0,54
0,28	0,60	0,56
0,26	0,60	0,54
	0,60	

liter effluent genomen en vervolgens ter plaatse in hoeveelheden van 200 ml amperometrisch getitreerd. De verschillen in de gevonden waarden bedragen maximaal 0,1 mg/l.

In tabel II is het resultaat vermeld.

Getracht is tevens het vrij werkzaam chloorgehalte te bepalen. In alle gevallen was dit niet aantoonbaar. Dit zou betekenen, dat het totaal werkzaam chloor slechts als gebonden werkzaam chloor aanwezig is.

Op het analytisch laboratorium van Akzo Zoutchemie Research is de amperometrische methode met fenylarseenoxide eveneens onderzocht [9]. Aldaar werd gebruik gemaakt van automatisch titrerende en registrerende apparatuur (Metrohm Potentiograph E 436) met een dubbel platina elektrode, type Metrohm EA 240 (oppervlak 8 x 8 mm²) bij een polarisatiespanning van 100 mV. Voor het testen van zowel de vrij werkzaam chloor als de totaal werkzaam chloormodificatie werden geconcentreerde mengsels bereid van verschillende samenstelling. Het gehalte aan vrij werkzaam chloor resp. totaal werkzaam chloor werd hierin jodometrisch bepaald. Door verdunning werden hiervan oplossingen bereid met chloorgehalten van 1 tot 2 mg/l.

De uitkomsten van de jodometrische bepaling werden vervolgens vergeleken met die van de amperometrische.

In tabel III zijn deze resultaten, uitgedrukt

TABEL III

modificatie	medium	rendement t.o.v. jodometrie
vrij werkzaam chloor	hypochlorietoplossing	87,7 - 97,4 %
totaal werkzaam chloor	p-tolueensulfon-N-chlooramide	94,4 - 97,7 %
totaal werkzaam chloor	mengsel van hypochloriet met p-tolueensulfon-N-chlooramide	92,3 - 95,4 %
vrij werkzaam chloor	mengsel van hypochloriet met p-tolueensulfon-N-chlooramide	85,1 - 91,6 %

als een rendement t.o.v. de jodometrische bepaling, samengevat. Opgemerkt wordt dat als gevolg van het verdunnen van de geconcentreerde oplossing er een verlies aan werkzaam chloor optreedt, waardoor de berekende rendementen lager uitkomen dan in werkelijkheid het geval is.

Vergelijking tussen de ortho-tolidine- en de amperometrische methode in de praktijk

Op de rioolwaterzuiveringsinrichtingen te Bunschoten en Elburg zijn de OT- en de amperometrische methode met elkaar vergeleken. De uitkomsten van de OT-methode liggen over het algemeen veel lager dan de met de amperometrische titrator gevonden uitkomsten volgens de totaal-werkzaam-chloor-modificatie (pH=4, overmaat kaliumjodide).

Uit de bedrijfsstaten betrekking hebbende op het chloreringsseizoen 1974 te Elburg blijkt dat het chloorgehalte aan het begin van het contactbassin volgens de OT-methode altijd tussen de waarden < 0,05 en 0,4 mg Cl₂/l ligt, terwijl aan het eind van het contactbassin waarden worden gevonden van < 0,05 tot 0,3 mg Cl₂/l, met als meest voorkomende waarde 0,1 mg Cl₂/l.

De laatstgenoemde waarde wordt ook gevonden volgens de OT-methode in gevallen waarbij tengevolge van een tijdelijk verhoogde dosering aan chloorbleekloog met de chloormeetcellen en volgens de amperometrische titrator waarden worden gevonden van meer dan 1 mg totaal werkzaam chloor per liter. Deze bevindingen impliceren dat de methode met het ortho-tolidine vrij ongevoelig is voor momentane veranderingen in de chloorbleekloogdosering. Overigens blijkt uit de bedrijfsstaten dat de chloorgehalten volgens de OT-methode bepaald aan het begin en aan het eind van de contactgoot in de meeste gevallen gelijk zijn.

Dit is zondermeer onwaarschijnlijk te achten. Bovendien worden uit amperometrische metingen aan het eind van de chloorcontactgoot waarden gevonden die altijd 0,2 - 0,7 (gemiddeld 0,5) mg/l totaal werkzaam chloor lager liggen dan gemeten aan het begin van de contactgoot. Op de rioolwaterzuiveringsinrichting te Bunschoten bedroegen eveneens deze

gemeten verschillen 0,2 - 0,5 mg/l totaal werkzaam chloor.

Nooit werden overeenkomstige waarden aan het begin en het einde van de contactgoot gevonden en in alle gevallen lag het totaal werkzaam chloorgehalte, gemeten volgens de amperometrische methode, aan het eind lager dan aan het begin. Gekonkludeerd moet worden dat de OT-methode toegepast op effluënten van rioolwaterzuiveringsinrichtingen zeer onbetrouwbaar is.

Kontinue totaal werkzaam chloormeting

De tot nu toe besproken technieken handelden slechts over het chlooronderzoek in steekmonsters.

Op de rioolwaterzuiveringsinrichtingen te Bunschoten en Elburg werden een tweetal continue metende chloormeetcellen getest, alsmede een continue redoxpotentiaalmeting. Als referentiemethode diende de in het voorgaande besproken amperometrische titratie met FAO.

Vergeleken zijn:

- de chlooranalyzer van de firma Fischer and Porter, genaamd 'Anachlor' Part. No. 677 A 705;
 - de chlooranalyzer van de firma Wallace and Tiernan, genaamd 'Chlorator' nr. WIA-792-1;
 - een continue redoxpotentiaalmeting van de firma Electrofact.
- De meetwaarden werden met behulp van een recorder vastgelegd.

Voor een betrouwbare meting van totaal-werkzaamchloor met een meetcel is het noodzakelijk dat het water dat de meetcel wordt aangeboden een pH heeft tussen 4,0 en 4,5.

Bij de chloormeter van Wallace and Tiernan wordt dit bereikt door eerst de pH van het water te verlagen tot 5,5 à 6,5 met behulp van fosforzuur.

Verdere pH-verlaging tot 4,0 à 4,5 wordt bereikt door toevoeging van een bufferoplossing (natriumacetaat-azijnzuur), waarin kaliumjodide is opgelost.

De dosering van het fosforzuur en de buffervloeistof geschiedt via twee gescheiden werkende pulserende doseerpompjes, welke afzonderlijk ingeregeld moeten worden.

Bij de meetcel van Fischer and Porter wordt de pH-buffering tot 4,0 à 4,5 bereikt door enkelvoudige toevoeging van de buffer-vloeistof, waarin eveneens kaliumjodide is opgelost, m.b.v. een regelbaar slangen-pompje.

Regelmatige controle van de pH van het gebufferde meetwater wees uit dat dit bij de meetcel van F. and P. een konstante waarde heeft. Dit in tegenstelling tot de pH van het uit de W. and T.-meetcel komende water, met het gevolg dat de pulserende doseerpompjes van het laatstgenoemde apparaat vaak opnieuw ingesteld moesten worden.

De aanwijzingen van beide chloormeters werden één- tot driemaal per dag gecontroleerd door monsters (in duplo of triplo) te nemen van het water, zoals het de meetcellen werd aangeboden. Deze monsters werden ter plaatse met de amperometrische titrator getitreerd volgens de totaal-werkzaam-chloormodifikatie. Het op deze wijze gevonden gehalte werd genoteerd, alsmede de op dat moment door beide chloormeters aangegeven waarden.

Over het algemeen was de afwijking tussen het in het steekmonster amperometrisch bepaalde totaal-werkzaam-chloorgehalte en de op het moment van de monsternamen afgelezen meteraanwijzingen niet groter dan 0,1 mg Cl₂/l.

Van de recorderstroken valt af te lezen dat de resultaten van beide meters overeenstemmen. De continue redoxpotentiaal meting bleek nog niet ver genoeg ontwikkeld te zijn om hiermede op betrouwbare en reproduceerbare wijze chloormetingen te verrichten.

Samenvatting

— Bij toevoeging van chloorbleekloog aan effluënten van rioolwaterzuiveringsinrichtingen treedt, tengevolge van het organische stofgehalte, vorming van gebonden werkzaam chloor op. Omdat dit laatste uit desinfectieoogpunt als werkzame component beschouwd wordt zal als bepaling-methode de totaal-werkzaam-chloor-modifikatie aangehouden moeten worden. Eventueel voorkomend vrij werkzaam chloor wordt dan eveneens meebepaald.

— De OT-methode is geen geschikte analyse-methode bij toepassing op effluënten van rioolwaterzuiveringsinrichtingen.

— De amperometrische titratiemethode met fenylarseenoxide levert betrouwbare en reproduceerbare uitkomsten op en komt in aanmerking als standaardmethode voor het bepalen van het totaal-werkzaam chloorgehalte.

— De beide beproefde kontinu metende chloorcellen zijn toepasbaar voor een

effluent wat aan de daaraan gestelde eisen voldoet, waarbij vooral de mate van de aanwezigheid van zwevende stof belangrijk is voor het betrouwbaar functioneren van de apparatuur.

Literatuur

1. Geo-Clifford White, Handbook of Chlorination, Van Nostrand Reinhold Company, 1972.
2. Chlorine (Residual), Standard Methods for the examination of water and wastewater, 13ed, 1971, 107 c.v.
3. Lin, S., Hullinger, D. L. and Evans, R. L., Selection of a method to determine residual chlorine in sewage effluents, Wat. Sewage Wks. 1971, 118 (11), 360-364.
4. Browning and Mc. Laren. The modified iodometric method, J. Wat. Pollut. Control Fed., 1967, 39, 1351.
5. Nicolson, N. J., An evaluation of the methods for determining residual chlorine in water, The analyst, London 1965, 90, 187-198.
6. Black, A. P., Wittle, G. P., New methods for the colometric determination of halogen residuals part 11, Free and Total Chlorine, JAWWA, 1967, 59 1, 607-619.
7. Johnson, J. D., and Oeverby, R., Stabilized neutral o-Tolidine SNORT, spectrofotometrie method for (free) chlorine, Analyt. Chem. 1969, 41 (13), 1744-1750.
8. Aitken, R. W. and Mercer, D. Ibid., 1951, 5, 321.
9. Akzo Zout Chemie Nederland BV: Bepaling van vrij- en gebonden werkzaam chloor in natuurlijk, behandeld en verontreinigd water; rapport nr. 74.033.
10. Bjorkland, J. G. and Rand, M. C., Determination of free residual chlorine in water by N.N.- diethyl-p-phenylenediamine, JAWWA, 1968, 60 (5), 608-617.
11. Dozanska, W., Kelus, J. and Sikorowska, C., Determination of free, total and combined residual available chlorine in water with DPD, Roczn. panst. Zakl. Hig (pools) 1969, 20 (1), 1-8; Anal. Abst. 1970, 18, 627.
12. Sollo, F. W., Larson, T. E. and Gurk, F. F. Mc., Colorimetric methods for bromine (and chlorine), Environ. Sci. Technol., 1971, 5 (3), 240-246.
13. Palin, A. T., The determination of free residual bromine in water, Water en Sewage Wks., 1961, 108, 461.
14. Bestimmung von wirksamem und frei wirksamem Chlor, Deutsche Einheitsverfahren, 6. Lieferung, Ausgabe 1971, G 4.
15. Sollo, F. W. and Larson, T. E., Determination of free chlorine by methyl-orange, Journal Amer. Wat. Wks. Ass. 1965, 57 (12), 1575-1585.
16. Taras, M., Colorimetric determination of free chlorine with methyl-orange, Anal. Chem., 1947, 19, 342.
17. Adams, H. W. and Buswell, A. M., The o-Tolidine test for Chlorine, JAWWA, 1933, 25, 1118.
18. Stock, J. T., Amperometric Titration, Interscience publishers, New ork, 1965, 603-605.
19. Marks, H. C., Glass, J. R., J. Amer. Wat. Wks. Ass. (JAWWA), 1942, 34, 1227.
20. Marks, H. C., Williams, D. B. and Glasgow, G. U., JAWWA, 1951, 43, 201.

