

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

BLINDERN.

0 - 4/63.

Undersøkelse av  
klorerings- og avkloreringstabletter.

Saksbehandler: Cand.real. J.E. Sandal.

Rapporten avsluttet februar 1964.

## INNHALDSFORTEGNELSE:

	Side:
1. INNLEDNING OG PROBLEMSTILLING	1
2. KLORAMINSOLUBLETTENES INNHOLD AV KLOR	2
2.1. Totalmengde klor	2
2.2. Kloraminsolublettenes innhold av fritt klor og forskjellige kloramintyper	2
3. THIOSOLUBLETTENES INNHOLD AV NATRIUMTHIOSULFAT	3
4. FORHOLDET MELLOM KLORAMINSOLUBLETTENES KLORINNHOLD OG THIOSOLUBLETTENES THIOSULFAT-INNHOLD	3
5. SAMMENDRAG OG KONKLUSJON	5

## FIGURER:

	Side:
Fig. 1. Forholdet mellom forbrukt klormengde i % og tilstedeværende natriumthiosulfat etter deklorering	7

## 1. INNLEDNING OG PROBLEMSTILLING.

Norsk institutt for vannforskning fikk våren 1963 en muntlig henvendelse fra Generalintendanten ved ing. O. Bjørgum. Instituttet fikk i oppdrag å undersøke såkalte enmanns vannsteriliseringssett for militært bruk. Et vannsteriliseringssett består av 16 kloraminsolubletter (kloramintabletter) og 16 thiosolubletter (thiosulfattabletter).

Det ble oppgitt at tablettene var laget etter engelsk oppskrift. Imidlertid var tablettene laget ca. 10 ganger sterkere enn det som den engelske forskrift angav. Man ønsket derfor:

- 1) en generell kjemisk undersøkelse av tablettene, særlig med henblikk på om eventuelt overskudd av
- 2) thiosulfat kunne overskride det som ansees som ønskelig i drikkevann.

På vannsteriliseringssettets pakning er følgende bruksanvisning angitt:

"Feltflasken<sup>1)</sup> fylles med vanlig klart vann. 1 knust kloraminsolublett (hvit) tilsettes og flasken rystes. Vent i 30 minutter og tilsett 1 knust thiosolublett (blå). Ryst flasken og vannet kan drikkes. Er vannet grumset, tilsett 2 - 4 kloraminsolubletter, og etter 30 minutter tilsvarende antall thiosolubletter".

Hvis kloraminsolubletter tilsettes vann, vil kloramin desinfisere vannet. Ved desinfeksjonen blir klor i kloramin redusert. Reaksjonsmekanismen her er lite oppklart og vil avhenge av kloramin-type, temperatur, vannets karakter m.v. For enkelthets skyld vil vi derfor her anta at klor er det egentlige baktericide stoff som reduseres. Graden av reduksjon vil i hovedsaken avhenge av vannets kvalitet. Hvis vannet inneholder meget oksyderbare stoffer, vil meget klor reduseres. Restklormengden etter en bestemt

<sup>1)</sup> Vi har fått oppgitt at feltflaskens volum er 1 liter.

virketid vil derfor variere etter vannets kvalitet. Destillert vann vil således etter en viss tid praktisk talt ha all tilsatt klor tilstede som restklor. På tilsvarende måte vil klor i en kloraminsolublett som tilsettes f.eks. kloakkvann forbrukes eller reduseres temmelig raskt. Det er vanlig kloreringspraksis at man klorerer til et visst overskudd på restklor, som ofte tas som et tegn på at desinfeksjonen er fullstendig. Kloramin er imidlertid et svakt desinfeksjonsmiddel, og reduksjonen i grumset vann går relativt langsomt. Desinfeksjon av mikro-organismer i partikulært stoff kan derfor ta tid. Thiosulfatinholdet etter dekloreringen kan således variere etter vannets kvalitet. Vann med relativt høyt innhold av oksyderbare stoffer inneholder etter en bestemt tid så lite restklor at bare endel thiosulfat medgår for reduksjon av restkloret.

På vannsteriliseringssettet er angitt at:

1	solublett kloramin	inneholder	0,14	g kloramin.
1	"	thiosulfat	"	0,15 g natriumthiosulfat.

For natriumthiosulfatet har vi fått oppgitt at det er 50%

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  og 50%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Omregnet i  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  er natriumthiosulfat-innholdet 193 mg/tablett.

## 2. KLORAMINSOLUBLETTENES INNHOLD AV KLOR.

### 2.1. Totalmengde klor.

Totalmengde aktivt klor i kloraminsolublettene ble bestemt jodometrisk i surt miljø med kaliumjodid, standard natriumthiosulfat-oppløsning og thyodene som indikator. Aritmetisk middel av 2 bestemmelser på 2 tabletter gav som resultat 37 mg klor/tablett.

### 2.2. Kloraminsolublettenes innhold av fritt klor og forskjellige kloramintyper.

Bestemmelsene ble utført etter Palin (Standard Methods for the Exam. of Water & Wastewater, 11. Ed. 1960, s. 99). Analyseresultatene er oppstilt i nedenforstående tabell og angir mg klor pr. tablett. Resultatene er aritmetisk middel av parallelle bestemmelser utført på 2 tabletter.

Fritt klor	:	3,6
Monokloramin (NH <sub>2</sub> Cl)	:	29,7
Dikloramin (NHCl <sub>2</sub> )	:	ingen
Trikloramin (NCl <sub>3</sub> )	:	<u>2,0</u>
Total	:	<u>35,3</u>

Totalt tilgjengelig restklor bestemt etter Palin er således i relativt god overensstemmelse med resultatet etter jodometrisk bestemmelse (2.1.). Vi har fått oppgitt at kloraminsolublettene er laget av Chloramin-T. Våre analyseresultater for mono-di- og trikloramin må derfor ikke oppfattes slik at disse stoffer virkelig foreligger i oppløsning.

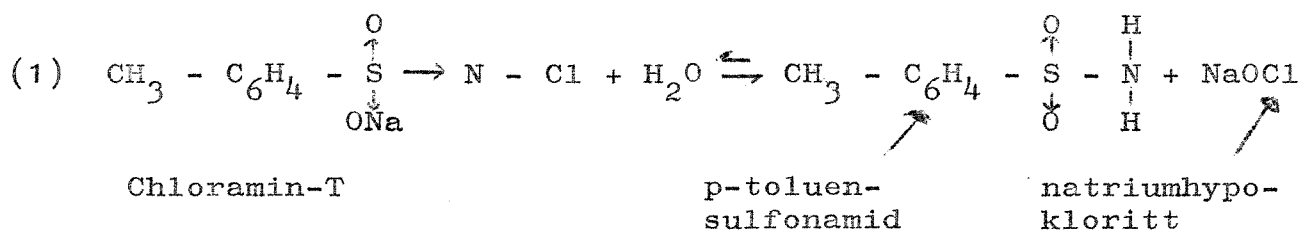
3. THIOSOLUBLETTENES INNHOLD AV NATRIUMTHIOSULFAT.

Thiosolublettene inneholdt en mindre rest som var uløselig i vann. Vi antar at den uløselige rest er tilsatsstoff som er nødvendig for tablettedragering. Innhold av natriumthiosulfat ble bestemt i surt miljø med kaliumjodat, kaliumjodid og titrering med standard natriumthiosulfatoppløsning. Aritmetisk middel av 4 parallellbestemmelser på 2 tabletter var 153 mg Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O pr. tablett. Vårt resultat er altså betydelig lavere enn det som er oppgitt på vannsteriliseringssettet.

4. FORHOLDET MELLOM KLORAMINSOLUBLETTENES KLORINNHOLD OG THIOSOLUBLETTENES THIOSULFAT-INNHOLD.

I en blanding av 1 oppløst kloraminsolublett og 1 oppløst thiosolublett i 250 ml dest. vann kunne vi ikke påvise klor. Natriumthiosulfatinnholdet i blandingen var i ett tilfelle 0,3 mg Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O i overskudd. Dette betyr at klormengde og thiosulfatmengde ekvivalerer i reaksjonskinetisk henseende.

I litteraturen er det oppgitt at Chloramin-T inneholder 23 - 26% tilgjengelig klor i bra overensstemmelse med hva vi har funnet. Chloramin-T reagerer med vann etter følgende likevektslikning:



Likevektens høyre side representerer fremstillingen av Chloramin-T, mens venstre side viser hydrolysen av Chloramin-T i vann. Natriumhypokloritt antar vi er fremstilt ut fra følgende likevektslikning:

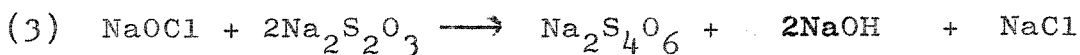


Her representerer venstre side fremstillingen av natriumhypokloritt, mens høyre side viser hydrolysen av natriumhypokloritt. Dette betyr at vår natriumhypokloritt fra hydrolysen av Chloramin-T (1) omsetter seg med vann og natriumklorid til natronlut + fritt klor (2). Teoretisk kan vi derfor beregne utfra (1) at 0,14 g Chloramin-T (som iflg. litteraturen krystalliserer med 3H<sub>2</sub>O) gir 38 mg NaOCl som igjen tilsvarer 35 mg klor i overensstemmelse med hva vi har funnet.

Ved deklorering med natriumthiosulfattabletter stiger vannets pH ifølge dette skjemaet:

		pH
(1)	Dest.vann (pH 5,5) (250 ml)+1 kloraminsolublett	6,96
(2)	" " " " +1 thiosolublett	6,55
(1) + (2)		10,42

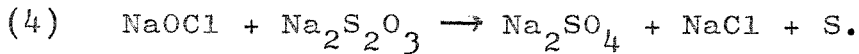
Stigningen i pH etter deklorering kan forklares ut fra følgende reaksjonslikning:



natrium-	natrium-	natrium-	natrium-	natrium-
hypokloritt	thiosulfat	tetra-	hydroksyd	klorid
		thionat		

Vi har utført forsøk med rene NaOCl- og Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-oppløsninger og funnet at det medgår ca. 3,3 ganger så meget Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O som NaOCl ved reduksjonen. Beregnet ut fra 38 mg NaOCl trengs det altså 126 mg Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for dekloreringen. Vi fant at thiosulfat-solublettene inneholdt 153 mg Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O d: ca. 21% i overskudd av beregnet mengde (126 mg). Overskuddet er nødvendig i praksis for å få dekloreringen til å gå glatt. Det er rimelig overensstemmelse mellom resultatene for teoretisk, beregnet mengde Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O og det vi har funnet i praksis. Resultatene tyder imidlertid på at 1 mol NaOCl trenger ca. 1 mol Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for dekloreringen. Dette er i uoverensstemmelse med (3), hvor det medgår

2 mol  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  for hvert mol  $\text{NaOCl}$ . Hvis reaksjonen mellom  $\text{NaOCl}$  og  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  går mol for mol, kan likningen for reaksjonen eksempelvis skrives slik:



For å forklare molforholdene og pH-økningen etter dekloreringen må vi anta at det foregår bireaksjoner, og hverken (3) eller (4) beskriver i virkeligheten fullstendig hva som skjer. I litteraturen er det angitt en rekke alternative reaksjonslikninger for deklorering av  $\text{NaOCl}$  med  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , og forholdet mellom  $\text{NaOCl}$  og  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  varierer fra 1 til 7 i mg/l, alt etter vanntype m.v.

Figur 1 viser skjematisk hvor meget natriumthiosulfat som er tilbake når en viss prosentdel klor er forbrukt i desinfeksjonen. Her i landet fins ikke forskrifter for hver meget natriumthiosulfat som kan tillates i drikkevann. Tyske forskrifter av 1959 angir 0,7 mg  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ /l som øvre, tillatelige grense. Figur 1 viser at selv i rent vann med lite klorforbruk vil denne grense overskrides.

Ved siden av natriumthiosulfat vil det med Chloramin-T som desinfeksjonsmiddel teoretisk foreligge ca. 85 mg p-toluen-sulfonamid pr. tablett dosering.

## 5. SAMMENDRAG OG KONKLUSJON.

1. Både kloraminsolublettene og thiosulfatsolublettene er laget 10 ganger så sterke som etter engelske forskrifter. Klor-doseringen blir derfor langt større enn det som er vanlig for **drikkevannsdeseinfeksjon**. Vi vil derfor anbefale at man for fremtiden lager solubletter med aktivt klorinnhold i overensstemmelse med engelske forskrifter.
2. Aritmetisk middel av samtlige klorbestemmelser viste at kloraminsolublettens innhold av aktivt klor er 36,3 pr. tablett, i overensstemmelse med hva som teoretisk kan beregnes ut fra dissosiasjonen av Chloramin-T.
3. Aritmetisk middel av samtlige natriumthiosulfatbestemmelser viste at thiosulfatsolublettens innhold av natriumthiosulfat

er 153 mg  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  pr. tablett (97,6 mg  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  pr. tablett), eller ca. 21% i overskudd i forhold til det som teoretisk trengs for deklorering. Våre resultater ligger betydelig lavere enn det vi har fått oppgitt for natriumthiosulfattablettene (193 mg  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  pr. tablett).

4. Kloraminmengde og thiosulfatmengde i tablettene er avpasset slik at 1 stk. thiosulfatsolublett i dest. vann deklorerer 1 stk. kloraminsolublett uten at restklor kan påvises etterpå. Overskudd av natriumthiosulfat var også lavt: i ett forsøk ble det påvist 0,3 mg  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  i overskudd. Figur 1 viser natriumthiosulfatinnholdet etter at en bestemt mengde klor er forbrukt ved desinfeksjon. Selv ved lavt klorforbruk vil resten av tilstedeværende thiosulfat overstige 0,7 mg  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/1$  som er foreslått som øvre grenseverdier i tyske drikkevannsforskrifter av 1959. I et forsøk med deklorering av klorert dest. vann var pH etter deklorering 10,4. Forholdet skyldes sannsynligvis at det ved dekloreringen dannes natriumhydroksyd ved siden av p-toluen-sulfonamid. Det har ikke vært mulig å finne opplysninger i litteraturen om giftigheten av p-toluen-sulfonamid.
5. Helsemyndighetene må ta standpunkt til om de konsentrasjoner av natriumthiosulfat, p-toluen-sulfonamid, natriumhydroksyd og andre tenkelige reaksjonsprodukter som her opptrer vil være helsefarlige.



