

<https://doi.org/10.31891/2307-5732-2023-317-1-294-299>

УДК 543.3:546.134

МОКІЄНКО Андрій

Одеський національний медичний університет

<https://orcid.org/0000-0002-4491-001X>

СПАСЬОНОВА Лариса

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

<https://orcid.org/0000-0002-7562-7241>

БОНДАРЧУК Олександр

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

АНАЛІЗ МЕТОДІВ ВИЗНАЧЕННЯ У ПИТНІЙ ВОДІ ДІОКСИДУ ХЛОРУ, ХЛОРИТ- І ХЛОРАТ-АНІОНІВ

Аналіз показує, що першочерговим заходом з очищення води для питних потреб є її надійне знезараження окиснювачами, якими є хлор та його сполуки, діоксид хлору, озон.

Метою статті є аналіз існуючих методів визначення у питній воді діоксиду хлору, хлорит-, гіпохлорит- і хлорат-аніонів.

Для аналізу концентрованих розчинів діоксиду хлору (контроль продуктивності генераторів) використовуються йодометричний метод (визначення концентрації діоксиду хлору, вільного хлору, хлорит- і хлорат-аніонів; відносна помилка $\leq 5\%$) та метод прямої абсорбції (визначення діоксиду хлору в діапазоні концентрацій 100-700 мг/дм³; відносна помилка $\leq 2\%$). Для аналізу залишкових концентрацій діоксиду хлору, хлорит- і гіпохлорит-аніонів при їх спільній присутності використовуються титриметричний і фотометричний методи з використанням N,N-діетил-1,4-фенилендіамінсульфатом (ДФД) (помилка визначення складає 0,05 мг/дм³) та йодометричний з фотометричним визначенням йоду при 350 нм в діапазоні концентрацій 0,01-0,5 мг/дм³. Для аналізу залишкових концентрацій діоксиду хлору (селективні методи) застосовують фотометричний метод з хлорфеноловим червоним в діапазоні концентрацій 0,02-0,7 мг/дм³; відносна помилка $\leq 5\%$; фотометричний з хромфіолетовою кислотою в діапазоні концентрацій 0,1-1,5 мг/дм³. Для аналізу залишкових концентрацій хлорит- і хлорат-аніонів використовують метод іонної хроматографії.

Зважаючи на необхідність гармонізації вітчизняних нормативно-методичних документів із європейськими слід вважати за необхідне контроль хлоритів і хлоратів у питній воді проводити методом іонної хроматографії.

Є доцільним проведення досліджень щодо апробації методу іонної хроматографії для одночасного визначення хлоритів і хлоратів у зразках води після її знезараження різними окиснювачами (гіпохлоритом натрію, озоном, діоксидом хлору).

Ключові слова: питна вода, методи визначення, діоксид хлору, хлорити, хлорати.

MOKIENKO Andrii

Odessa National Medical University

SPASONOVA Larysa, BONDARCHUK Oleksandr

National Technical University of Ukraine «Sikorsky polytechnical Institute»

ANALYSIS OF METHODS FOR DETERMINATION OF CHLORINE DIOXIDE, CHLORITE AND CHLORATE ANIONS IN DRINKING WATER

The analysis shows that the primary measure for the purification of drinking water is its reliable disinfection with oxidants, which are chlorine and its compounds, chlorine dioxide, ozone.

The aim of the article is to analyze the existing methods for determination of chlorine dioxide, chlorite, hypochlorite and chlorate anions in drinking water.

To analyze the chlorine dioxide strength solutions (to control the generator performance) the iodometric method (determination of chlorine dioxide concentration, concentration of free chlorine, chlorite and chlorate anions; relative error $\leq 5\%$) and the method of direct absorption at 445 nm (determination of chlorine dioxide concentration in the range of concentrations of 100-700 mg / l; relative error $\leq 2\%$) were used. To analyze the residual concentrations of chlorine dioxide, chlorite and hypochlorite anions in their joint presence the titrimetric and photometric methods with N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine sulfate (DFD) (error of determination is of 0.05 mg/l) were used as well as iodometric method with photometric determination of iodine at 350 nm in the concentration range 0.01-0.5 mg/l. To analyze the residual concentrations of chlorine dioxide (selective methods), such methods were used: the photometric method with chlorophenol red in the concentration range of 0.02-0.7 mg/l; relative error $\leq 5\%$; photometric method with chromic violet acid in the concentration range of 0.1-1.5 mg/l. The method of ion chromatography was used to analyze the residual concentrations of chlorite and chlorate anions.

Given the necessity for harmonization of domestic regulatory and guidance documentation with European one, it should be considered as necessary to control chlorites and chlorates in drinking water by method of ion chromatography.

It is appropriate to conduct research on the approbation of ion chromatography method for the simultaneous determination of chlorites and chlorates in samples of water after its disinfection by various oxidants (sodium hypochlorite, ozone, chlorine dioxide).

Key words: drinking water, methods of determination, chlorine dioxide, chlorites, chlorates.

Постановка проблеми у загальному вигляді

та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями

Стан джерел водопостачання та якість питної води безпосередньо впливають на здоров'я населення. Так, за даними ВООЗ, 25 % населення постійно ризикує захворіти на хвороби, пов'язані зі споживанням недоброякісної питної води. У країнах, що розвиваються, кожний третій мешканець страждає через брак

питної води та необхідних санітарних умов – основних вимог для здорового і гідного життя. У цих країнах приблизно 80 % всіх хвороб та одна третина смертельних випадків спричинені споживанням забрудненої води.

Незадовільний стан водних ресурсів – одна із основних і найбільш гострих еколого-водно-господарчих проблем нашої країни. Згідно інформації Департаменту гідрометеослужби і моніторингу Мінприроди України в даний час в Україні практично не залишилося водних об'єктів, які за екологічним станом відносяться до 1 категорії. Тому, першочерговим заходом з очищення води для питних потреб є її надійне знезараження окиснювачами, якими є хлор та його сполуки, діоксид хлору, озон.

Впровадження діоксиду хлору для знезараження питної води в Україні є перспективним напрямом для реалізації сучасних гігієнічних вимог до якості питної води.

Аналіз досліджень та публікацій

Одним із важливих аспектів застосування діоксиду хлору в технологіях підготовки питної води є аналіз у воді залишкових концентрацій діоксиду хлору і його побічних продуктів - хлорит-, гіпохлорит-, хлорат-аніонів. При обробці води діоксидом хлору протікають окиснювально-відновні реакції цього окисника з речовинами, присутніми у воді, внаслідок чого діоксид хлору може відновлюватися до хлорит-, гіпохлорит- і хлорид-аніонів.

За літературними даними, хлорат-аніон може з'являтися в обробленій воді в результаті реакції диспропорціонування в лужному середовищі в кількості, що не перевищує 1 % від введеного діоксиду хлору при рН води ≤ 9 [1]. Особливістю аналізу є спільна присутність у воді вказаних вище кисневмісних сполук хлору, а аналітичні методи ґрунтуються на різних окиснювальних властивостях цих сполук.

Невирішеною частиною наукової проблеми є обмеженість узагальнюючих робіт щодо аналітичних підходів до визначення у питній воді діоксиду хлору і його похідних (хлоритів і хлоратів).

Формулювання цілей статті

Метою статті є аналіз існуючих методів визначення у воді діоксиду хлору, хлорит-, гіпохлорит- і хлорат-аніонів.

Виклад основного матеріалу

Терміни і визначення [1].

Вільний хлор – хлор, присутній у воді у вигляді хлорноватистої кислоти (HClO), гіпохлорит-аніону (ClO⁻) і розчиненого молекулярного хлору (Cl₂).

Зв'язаний хлор – частина загального хлору, присутня у воді у вигляді неорганічних і органічних хлорамінів.

Загальний хлор – хлор, присутній у воді у вигляді вільного і зв'язаного хлору.

Неорганічні хлораміни – монохлорамін (NH₂Cl), дихлорамін (NHCl₂), трихлорид азоту (NCl₃).

Органічні хлораміни – хлорпохідні органічних амінів (NR₃, NHR₂, NH₂R).

Діоксид хлору – ClO₂, є присутнім у воді у вигляді молекулярно розчиненого газу.

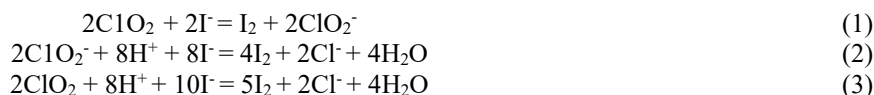
Хлорит-аніон – ClO₂⁻ – аніон хлористої кислоти HClO₂.

Хлорат-аніон – ClO₃⁻ – аніон хлорноватистої кислоти HClO₃.

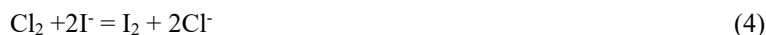
Аналітичні методи умовно розділяють на методи контролю концентрованих розчинів діоксиду хлору (> 200 мг/дм³) і методи контролю залишкових концентрацій окисників - діоксиду хлору, хлоритів, хлору, хлоратів, сумарна концентрація яких $\leq 0,07$ ммоль/дм³, а також класифікують за реагентами, які використовують для аналізу (таблиця за цитуванням [2-5]).

Йодометричний метод [5-7] частіше застосовується для аналізу водних розчинів з концентрацією ClO₂ > 200 мг/дм³, які отримують в генераторах діоксиду хлору в концентраціях 20-30 г/дм³ (контроль продуктивності генераторів діоксиду хлору). Принцип методу полягає в титруванні йоду, що виділився, при дії окисників (сполук хлору) на йодид калію при різних значеннях рН. Окиснення йодид-іону діоксидом хлору відбувається в нейтральному середовищі при рН 7 і приводить до виділення одного моля йоду на кожні 2 моля діоксиду хлору. Хлорити не реагують з йодидами в нейтральному середовищі.

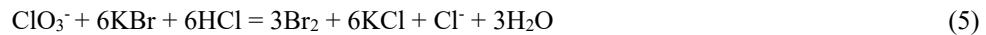
Такі реакції протікають тільки в кислому середовищі при рН 2:



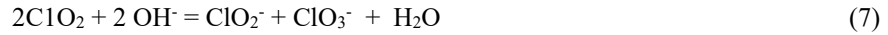
Йод, який утворюється в нейтральному розчині, знаходиться в співвідношенні 1: 5 з йодом, який утворюється в кислому середовищі (ClO₂ + 5e = Cl⁻). Окиснення йодиду хлором (Cl₂) протікає в нейтральному або кислому середовищі:



Окиснення йодиду хлорат-аніоном (ClO_3^-) протікає дуже повільно і тільки в сильно кислому середовищі і у присутності броміду калію як каталізатора:



Заздалегідь проводять розкладання діоксиду хлору в лужному середовищі:



Більше оперативним методом контролю вмісту діоксиду хлору в концентрованих розчинах є метод прямої абсорбції при довжині хвилі випромінювання 445 нм. Як показано раніше [2], значення оптичної щільності розчинів діоксиду хлору в діапазоні концентрацій 100-700 мг/дм³ при $\lambda = 445$ нм прямо пропорційні значенням концентрацій, тобто відповідають закону Бугера-Ламберта-Бера. Відносна помилка становить $\leq 2\%$.

Йодометричний метод (з різними модифікаціями) застосовують також для аналізу розбавлених розчинів діоксиду хлору [7-9].

У роботі [8] приведено визначення діоксиду хлору і хлорит-іонів у питній воді. Досліджені чутливість і специфічність методики фотометричного визначення ClO_2 і ClO_2^- , яка ґрунтується на утворенні забарвленого розчину йоду при реакції аніонів з йодидом. Реакція для визначення ClO_2 проводиться при рН 7 і 2,5, вимірювання оптичної щільності при 350 нм в кварcovій кюветі. При рН 7 визначенню ClO_2 не заважає ClO_2^- . Діапазон концентрацій, що визначаються, складає 0,01-0,5 мг/дм³. При рН 2,5 визначенню заважає ClO_2^- , тому ClO_2 відділяють продуванням азотом досліджуваного розчину з подальшим розчиненням його у воді або визначають його, екстрагуючи гексаном, при цьому чутливість методу підвищується. Хлорит-іони визначають в розчині при рН 2,5 після видалення ClO_2 . Діапазон концентрацій, що визначаються, складає 0,02-0,1 мг/дм³.

На думку авторів [2] доступні методи не забезпечують надійного визначення цих форм в очищеній воді. Так, стандартні методи [6] для визначення хлору, діоксиду хлору і хлориту передбачають, що при рН 12 діоксид хлору диспропорціонує на хлорити і хлорати впродовж 10 хв. Останні дослідження показують, що діоксид хлору при концентраціях 5-10 мг/л при рН 12 знаходиться в розчині як молекулярний газ впродовж терміну від 20 хвилин до 3 годин. Стандартний метод не включає процедуру для визначення залишкової концентрації хлорату в обробленій воді. Автори описують процедуру амперометричного або потенціометричного визначення йоду, який утворюється внаслідок окиснення йодид-іону діоксидом хлору, хлором, хлоритом і хлоратом, оксидом феніларсину або тіосульфатом натрію. Підготовка зразків і коригування рН використовуються, щоб диференціювати різні форми хлору.

Аналітичний метод для визначення діоксиду хлору, хлору, хлориту і хлорату, описаний в цій статті, на думку авторів, можна застосовувати як для визначення продуктивності генератора діоксиду хлору, так і для вимірювання залишкових концентрацій в обробленій воді.

Межі виявлення у питній воді складають приблизно 0,05; 0,02; 0,02 і 0,25 мг/дм³ для діоксиду хлору, хлору, хлориту і хлорату відповідно.

В роботі [9] приведена методика йодометричного визначення діоксиду хлору, хлору і хлоритів при їх спільній присутності, в якій рекомендується продування проби води повітрям або азотом для видалення діоксиду хлору і хлор-газу перед визначенням хлоритів. Чутливість методу ≥ 2 мг/дм³.

Метод з використанням реактиву ДФД є міжнародним стандартним методом визначення концентрацій різних окисників у воді, стандартизовано в Україні [12].

Принцип методу полягає у взаємодії усіх форм хлору (вільного, зв'язаного хлору, діоксиду хлору, хлорит-аніону) з N, N- діетил-1,4-фенилендіамінсульфатом з утворенням при рН 6,2-6,5 сполук червоного кольору. ДФД-метод може бути використаний двома способами: титруванням з розчином солі Мору; фотометрично - вимірюванням оптичної щільності розчинів.

Даний метод застосовують для суми концентрацій усіх форм хлору від 0,0004 до 0,07 ммоль/дм³. Для більш високих концентрацій досліджувану воду необхідно розбавляти. За наявності в досліджуваній воді усіх форм хлору проводиться ступінчасте визначення кожної з форм.

Заважають визначенню сполуки, які здатні окиснювати ДФД: бром, йод, бромаміни, йодаміни, озон, перекис водню, хромат-, перманганат-, нітрат-аніони, катіони заліза (III) і міді (II). Для усунення впливу катіонів заліза і міді застосовують трилон Б.

Освоєний і вдосконалений [3, 4] ДФД-метод представлений в затвердженому нормативному документі [15]. Розбіжність між паралельними пробами складає 0,05 мг/дм³ для усіх форм хлору, які визначаються.

У країнах ЄС рекомендується визначати залишкові концентрації хлоритів і хлоратів методом іонної хроматографії. Цей метод стандартизовано в Україні [12].

Комітет дезінфекції ЕРА (США) [11, 15] приводить аналітичні методи визначення діоксиду хлору, хлоритів і хлоратів у водних розчинах. Для контролю залишкових концентрацій діоксиду хлору у воді

погоджені два методи (40 CFR §141.131(c): DPD(ДФД) Метод, 4500 - ClO₂ D і амперометрический метод II, 4500 - ClO₂ E.

Для контролю залишкових концентрацій хлорит-іону рекомендовано використовувати один з трьох методів (40 CFR §141.131(b): амперометричний метод II, 4500 - ClO₂ E; метод іонної хроматографії (Метод EPA 300.0) або метод іонної хроматографії (Метод EPA 300.1).

Інструкціями визначено, що амперометричне титрування може використовуватися для щоденного контролю хлориту в системах водорозподілу, а іонна хроматографія повинна використовуватися для щомісячного контролю хлориту і для додаткового контролю в системі розподілу.

Автори роботи [16] розділяють методи аналізу на 2 групи. Перша група базується на застосуванні відновників, таких як KI, оксид миш'яку або органічних барвників типу ДФД. Друга група - на застосуванні специфічних реагентів, зокрема, барвників, які при окисненні змінюють забарвлення. У роботі використані барвники: хромфіолетова кислота (ХФК), метилоранж, які специфічні тільки для ClO₂. Приведені умови визначення на УФ-спектрофотометрі «Hewlett Packard 8540 A». Проведено дослідження залежності оптичної щільності стандартних розчинів Cl₂ і ClO₂ для кожного з барвників при різному значенні рН.

У статті [17] обговорені питання утворення хлорит- і хлорат-іонів і аналітичні методи їх визначення. Зокрема, розглядаються в порівняльному аспекті метод амперометричного титрування і метод іонної хроматографії.

Огляд основних методів визначення мікрограмових кількостей ClO₂, ClO₂⁻, Cl₂ і ClO₃⁻ представлений у роботі [18]. Розглянута роль подібних визначень для контролю хлорних виробництв, зокрема, синтезу ClO₂. Для кожної з перерахованих речовин приведені найбільш точні і селективні методи визначень. Для визначення ClO₂ запропоновані 3 методи: фотометричний з ХФК, амперометричний і хемілюмінісцентний. Для визначення ClO₂⁻ розглянуто 2 варіанти визначень: прямий і непрямий. Для 1-го варіанту рекомендовані полярографічний і вольтамперометричний методи. Непряме визначення ClO₃⁻ може бути здійснено шляхом визначення еквівалентних кількостей ClO₂, суми ClO⁻ + ClO₂ та ін. Для визначення ClO₃⁻ найбільш ефективний йодометричний метод. Приведено ряд методик для визначення усіх приведених форм хлору. Оцінена точність розглянутих методів.

У роботі [19] приведені методи безперервного визначення діоксиду хлору у воді. Для цієї мети можуть бути використані фотометрія і електрохімічні методи аналізу. Фотометричний аналіз здійснюється з реактивом ДФД при довжині хвилі 535 нм. Можливе створення безперервно працюючого фотоколориметра з чутливістю 1 мкг/дм³. В якості електрохімічних методів аналізу можуть бути застосовані амперометричні методи з відкритою 2-х електродною системою, з потенціостатуванням і з мембранною електрохімічною ячейкою. Усі вони базуються на вимірюванні щільності струму, що протікає через електрод, яка пропорційна концентрації діоксиду хлору. Найбільш перспективним вважається метод, в якому електроди відокремлені від розчину напівпроникною мембраною, через яку дифундує діоксид хлору. На підставі цієї схеми розроблено вимірювальну ячейку CDE 1,2 з областю вимірювання 5-500 мкг/дм³.

Фотометричний метод визначення діоксиду хлору з хлорфеноловим червоним (ХФЧ) дає можливість кількісно визначати концентрацію залишкового діоксиду хлору після обробки у воді у присутності хлоритів, хлоратів і гіпохлоритів [5].

Принцип методу базується на окиснювальній реакції діоксиду хлору з ХФЧ з розщеплюванням ароматичної сполуки і подальшим знебарвленням. 1 моль ХФЧ реагує з 2 молями ClO₂. Вимірюють оптичну щільність розчину після додавання ХФЧ на довжині хвилі 575 нм. Визначенню заважають нітрити, нітрати і інші сильні аніони в концентраціях більше ніж 1 г/дм³; галогенвмісні оксиданти (хлорати, бромати, хлорити, хлораміни у високих концентраціях; вільний хлор при рН 7 і гіпохлорит-аніон при рН 9), які реагують з ХФЧ, даючи блакитне забарвлення, проте реакція протікає повільніше на 5-10 хв.

Метод використовується для аналізу природної, питної води і тільки частково для стічних вод. Межа виявлення діоксиду хлору 0,05 мг/дм³. Для концентрацій, що перевищують 0,7 мг/дм³, проби розбавляють. Аналіз проводиться безпосередньо після відбору проб, оскільки концентрація ClO₂ зменшується з часом у присутності речовин, здатних окиснюватися, і під дією світла.

Згідно з даними [3, 4] значення оптичної щільності розчинів діоксиду хлору в діапазоні концентрацій 0,05-1,0 мг/дм³ прямо пропорційні значенням концентрацій, тобто відповідають закону Бугера-Ламберта -Бера. Залежність оптичної щільності (при вимірюванні в кюветі з товщиною оптичного шару 1 см) фотометричним методом з використанням ХФЧ при λ = 575 нм. Розбіжність між паралельними пробами ≤ 4%.

Принцип фотометричного методу з хромфіолетовою кислотою полягає в знебарвленні 1,5-біс-(4-метилфеніламіно-2-натрій сульфонат)-9,10-антрахінону (алізариновий фіолетовий 3R) при рН 8,1-8,4 [6, 21]. Чутливість методу - 0,04 - 2,5 мг/дм³ ClO₂, λ = 548-550 нм. Визначенню не заважає хлор (≤ 2 мг/дм³), хлораміни в тих же концентраціях, хлорити (≤ 3 мг/дм³), хлорати (≤ 2 мг/дм³). Межа виявлення 0,02 мг/дм³, стандартне відхилення 0,01 мг/дм³.

Для визначення діоксиду хлору у присутності хлору і хлоритів, що найбільш поширено в практиці водопостачання, пропонується не дуже чутливий тирозиновий метод, яким можна визначати ClO₂ з концентрацією ≥ 0,3 мг/дм³ [9]. Діоксид хлору реагує з тирозином при рН 4,6-4,8. Визначенню заважають вільний хлор, який маскують додаванням малонової кислоти. Хлорити не заважають визначенню.

Для визначення діоксиду хлору у присутності хлору (але не хлоритів) пропонується більш чутливий метод з о-толідіном. Цим методом можна визначати ClO_2 в концентраціях від 0,05 мг/дм³ і вище. Відносно точні результати отримують тільки при суворому дотриманні умов визначення, особливо тривалості між окремими операціями. Діоксид хлору утворює з о-толідіном при рН 1,9 комплекс жовтого забарвлення, інтенсивність якого пропорційна його вмісту. Визначенню заважають вільний хлор, який маскуєть малою кислотою. Хлорити реагують подібно до діоксиду хлору [9].

Вивчений метод хемілюмінесцентного аналізу ClO_2 у воді за допомогою проточної мембранної ячейки. Досліджений вплив рН реактиву і проб, швидкості потоку і температури. При рН 10 реактиву і проб усувається заважаючий вплив HClO і гіпохлорит- іонів. Чутливість методу в межах 0,05-1,50 мг/дм³ ClO_2 . Встановлено, що описаний метод дає можливість селективного вимірювання вмісту ClO_2 у присутності Cl_2 . Метод придатний для визначення ClO_2 у водопровідній, річковій і стічній водах [13].

Для безперервного контролю хлору і діоксиду хлору в розподільчій мережі рекомендовано використовувати метод 3-х електродної амперометрії з проточним датчиком [21].

При контролі виробництва діоксиду хлору застосована автоматизована система фірми Spectra Tes. (США) із вбудованими спектрофотометрами для вимірювання вмісту ClO_2 . Використовують прилад для визначення концентрації ClO_2 в процесі виробництва і в стічних водах [22]. Приведені методи аналітичного контролю діоксиду хлору, а також його похідних хлоритів і хлоратів в процесі обробки природних вод [23], а саме УФ-спектрометрія $\lambda=260$ і 359 нм з використанням модифікованих реактивів о-толідіну, Fe(II) -о-толідіну і HCl -о-толідіну. Контроль ClO_2 і його похідних в розчинах реагентів може бути здійснений йодометричним способом у поєднанні з УФ-фотометричним.

Фірма Procheck, Höganäs (Швеція) виготовила автоматизовану установку Procheck CLD для безперервного вимірювання концентрації реагентів при виробництві ClO_2 . Систему використовують для визначення вмісту H_2SO_4 , NaClO_3 і ClO_2 при виробництві ClO_2 за методом Mathieson на установці SVP – Lite [24].

Висновки з даного дослідження і перспективи подальших розвідок у даному напрямі

Зважаючи на необхідність гармонізації вітчизняних нормативно-методичних документів із європейськими слід вважати за необхідне контроль хлоритів і хлоратів у питній воді проводити методом іонної хроматографії.

Доцільним є проведення досліджень щодо апробації методу іонної хроматографії для одночасного визначення хлоритів і хлоратів у зразках води після її знезаражування різними окиснювачами (гіпохлоритом натрію, озоном, діоксидом хлору).

Література

1. Aieta E.M., Roberts P.V., Hernandez M. Determination of Chlorine Dioxide, Chlorine, Chlorite and Chlorate in Water//J.AWWA.-1984.-V.76, № 7.-P.64-74.
2. Petrenko N.F., Mokienko A.V. Chlorine Dioxide: Application in Water Treatment Technologies: Monograph. - Odesa: Optimum pub, 2005. - 486 p.
3. Петренко Н.Ф., Дервянко Т.О., Кизлова М.И. Аналитические методы определения в воде диоксида хлора, хлорит- и хлорат-анионов// Актуальні проблеми транспортної медицини. - 2008. - №4(14). - С. 95-102.
4. Mokienko A.V., Petrenko N.F., Gozhenko A.I. Water Disinfection. Hygienic and Health-Environmental Aspects. V. 2. Chlorine Dioxide. – Odesa: TES pub(l), 2012. - 604 p.
5. Mokienko A.V. Chlorine Dioxide: Usage in Water Treatment Technologies. 2nd E. revised and completed. - Odesa: Feniks pub(l). - 2021. - 336 p.
6. Standart Methods for the Examination of Water and Wasterwater, APHA, AWWA and WPCF. - Washington, D.C.(14th Ed., 1976).
7. Duchesne D., Lafrance P. Méthodes d'analyses du bi-oxyde de chlore// Sci. et techn. Eau. - 1986. – V.19(1), №73-74, P. 77-78.
8. Härtung G., Quentin K.-E. Bestimmung von Chlordioxid und Chlorit im Trinkwasser. Z. Wasser- und Abwasser-Forsch. - 1984. – V.17(2). - P. 50-62.
9. Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа вод. Том 1. Основные методы. - М.: СЭВ,1987. - 830 с.
10. ДСТУ ISO 7393-1-2003 Якість води. Визначення нез'язаного хлору та загального хлору. Частина 1. Титрометричний метод із застосуванням N,N-діетил-1,4-фенілендіаміну.
11. Standart Methods for the Examination of Water and Westewater, APHA, AWWA and WEF, Washington, D.C.(20th Ed., 1998).
12. ДСТУ ISO 10304-4-2003 Якість води. Визначення розчинених аніонів методом рідинного іонного хроматографування. Частина 4. Визначення хлорату, хлориду і хлориту у воді з низьким рівнем забрудненості.
13. Saksa D. J., Smart R. B. Chemiluminescent analysis of chlorine dioxide with a membrane flow cell// Environ Sci and Technol. - 1985. - V.19(5). - P. 450-454.

14. Санітарно-епідеміологічний нагляд за знезараженням води у системах централізованого господарсько-питного водопостачання діоксидом хлору: методичні рекомендації МР 2.2.4-147-2007. - Київ, 2007. - 23 с.
15. Committee Report - Disinfection at Large and Medium-Size Systems. AWWA Water Quality Division Disinfection Systems Committee// J. AWWA. - 2000. - V. 92(1). - P. 32-43.
16. Chiswell B., O'Hailoran K.R., Rauchle G. P. Analysis of oxychlorine species of potable water. Austral. Water and Wastewater Assoc./ 13th Fed Conv., Canberra. Prep. Pap. Barton, 1989. - V. 1,2. - P. 465-469.
17. Gregory D. Dealing With Chlorine Dioxide by-products. Option// AWWA. - 1998. - V.5. - P.6-7.
18. C.Madec, F.Quentel, J.Courtot-Coupez, M.Dore. Principales méthodes analytiques applicables au dosage de traces de chlore, de chlorite et de chlorate lors du traitement oes eaux douées par le dioxyde de chlore// Analisis. - 1987. - V. 15(2). - P. 69-76.
19. Reiß G. Kontinuierliches Meßverfahren zur Chlor-dioxidbestimmung in Wasser// Chem.-Techn. (BRD). - 1990. - V. 19(5). - P. 31-37.
20. W.J.Masschelein, G.Fransolet, P.Ge Lawj, R.Savoir. Determination of residual ozone or chlorine dioxide in water with ACVK-an update version// Ozone Sci. and Eng. - 1989. - V.11(2). - P. 209-215.
21. Kurz D. Kontinuierliche Chlor- und Chlordioxid-Überwachung im Verteilernetz// Gas - Wasser - Abwasser. - 1987. - V. 67(5). - P. 305-308.
22. New technology Instrumentation// Pulp. and Pap. Int. - 1995. - V.37(6). - P. 110.
23. Valente J. Chlorite et chlorate en tant que sous-produits de reaction résultant du traitement des eaux par le bioxyde de chlore et leur surveillance analytique// Water Supply. - 1986. - V.4(3). - P.141-166.
24. Big savings through improved chlorine dioxide analysis// Pulp and Pap. Int. - 1995. - V.37(6). - P.112.

References

1. Aieta E.M., Roberts P.V., Hernandez M. Determination of Chlorine Dioxide, Chlorine, Chlorite and Chlorate in Water//J.AWWA. - 1984. - V.76, № 7. - P.64-74.
2. Petrenko N.F., Mokienko A.V. Chlorine Dioxide: Application in Water Treatment Technologies: Monograph. - Odesa: Optimum pub, 2005. - 486 p.
3. Petrenko N.F., Derevianko T.O., Kyzlova M.I. Analytical Methods for Determination of Chlorine Dioxide, Chlorite and Chlorate Anions// Current Problems of Transport Medicine. - 2008. - №4(14). - P.95-102.
4. Mokienko A.V., Petrenko N.F., Gozhenko A.I. Water Disinfection. Hygienic and Health-Environmental Aspects. V. 2. Chlorine Dioxide. - Odesa: TES pub(1), 2012. - 604 p.
5. Mokienko A.V. Chlorine Dioxide: Usage in Water Treatment Technologies. 2nd E. revised and completed. - Odesa: Feniks pub(1). - 2021. - 336 p.
6. Standart Methods for the Examination of Water and Wasterwater, APHA, AWWA and WPCF. - Washington, D.C.(14th Ed., 1976).
7. Duchesne D., Lafrance P. Méthodes d'analyses du bi-oxyde de chlore. Sci. et techn. Eau. - 1986. - 19(1). - P. 73-74, 77-78.
8. Härtung G., Quentin K.-E. Bestimmung von Chlordioxid und Chlorit im Trinkwasser// Z. Wasser- und Abwasser-Forsch. - 1984. - 17(2). - P. 50-62.
9. Unified Methods of Water Quality Investigation. Part 1. Methods of Water Chemical Analysis. Volume 1. Basic Methods. - Moscow: SMEA, 1987. - 830 p.
10. DSTU ISO 7393-1-2003 Water quality — Determination of free chlorine and total chlorine — Part 1: Titrimetric method using N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine.
11. Standart Methods for the Examination of Water and Westewater, APHA, AWWA and WEF. - Washington, D.C.(20th Ed., 1998).
12. DSTU ISO 10304-4-2003 Water quality— Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions — Part 4: Determination of chlorate, chloride and chlorite in water with low contamination.
13. Saksa D. J., Smart R. B. Chemiluminescent analysis of chlorine dioxide with a membrane flow cell// Environ Sci and Technol. - 1985. - V.19(5). - P. 450-454.
14. Sanitary-Epidemiological Supervision over Water Disinfection with Chlorine Dioxide in Centralized Systems of Domestic Water Supply: Methodological Recommendations MR 2.2.4-147-2007. - Kyiv, 2007. - 23 p.
15. Committee Report - Disinfection at Large and Medium-Size Systems. AWWA Water Quality Division Disinfection Systems Committee// J. AWWA. - 2000. - V. 92(1). - P. 32-43.
16. Chiswell B., O'Hailoran K.R., Rauchle G. P. Analysis of oxychlorine species of potable water. Austral. Water and Wastewater Assoc./ 13th Fed Conv., Canberra. Prep. Pap. Barton. - 1989. - V. 1,2. - P. 465-469.
17. Gregory D. Dealing With Chlorine Dioxide by-products. Option// AWWA. - 1998. - V.5. - P.6-7.
18. C.Madec, F.Quentel, J.Courtot-Coupez, M.Dore. Principales méthodes analytiques applicables au dosage de traces de chlore, de chlorite et de chlorate lors du traitement oes eaux douées par le dioxyde de chlore// Analisis. - 1987. - V. 15(2). - P. 69-76.
19. Reiß G. Kontinuierliches Meßverfahren zur Chlor-dioxidbestimmung in Wasser// Chem.-Techn. (BRD). - 1990. - V. 19(5). - P. 31-37.
20. W.J.Masschelein, G.Fransolet, P.Ge Lawj, R.Savoir. Determination of residual ozone or chlorine dioxide in water with ACVK-an update version// Ozone Sci. and Eng. - 1989. - V.11(2). - P. 209-215.
21. Kurz D. Kontinuierliche Chlor- und Chlordioxid-Überwachung im Verteilernetz// Gas - Wasser - Abwasser. -1987. - V. 67(5). - P. 305-308.
22. New technology Instrumentation// Pulp. and Pap. Int. - 1995. - V.37(6). - P. 110.
23. Valente J. Chlorite et chlorate en tant que sous-produits de reaction résultant du traitement des eaux par le bioxyde de chlore et leur surveillance analytique// Water Supply. -1986. - V.4(3). - P.141-166.
24. Big savings through improved chlorine dioxide analysis// Pulp and Pap. Int. - 1995. - V.37(6). - P.112.