

ООО Нижневолжское Предприятие "РОСВОДОКАНАЛ"
МУП «Водоканал» гор. Волжский
ООО ТвинОксид Волгоград

О Т Ч Е Т

Гигиеническая оценка технологии обработки питьевой воды дезинфицирующим средством «ТвинОксид - 0,3% раствор диоксида хлора» (производства – «ТвинОксид Интернэшнл» Де Тонгелрееп 17, NL-5684, PZ Бест, Нидерланды) на стадии лабораторных испытаний на ВЗС МУП «Водоканал» гор. Волжский, Волгоградской области.

Руководитель испытаний: Кущев В.М.

Консультант: Аронов А.В.

Консультант- исполнитель: Фомичева Л.П.

Исполнитель: Булавинцева Т.А.

Волжский – 2010г.

СОДЕРЖАНИЕ:

1. ВВЕДЕНИЕ.

№	Тема	стр.
1.	Введение.	4
1.1	Теоретические основы использования диоксида хлора в практике водоподготовки.	5
1.1.1	Общая характеристика.	5
1.1.3	Реакции с органическими веществами.	7
1.1.4	Удаление побочных продуктов в результате окисления диоксидом хлора.	8
1.1.5	Запах и привкус диоксида хлора в питьевой воде.	8
1.1.6	Воздействие на бактерии.	8
1.1.7	Воздействие на вирусы.	9
1.1.8	Воздействие на водоросли.	9
1.2	Применение диоксида хлора.	9

2. СОБСТВЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ.

2	Собственные исследования	11
2.1	Определение концентрации диоксида хлора в дезинфицирующем средстве «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора» и изучение стабильности дезинфицирующего раствора.	12
2.2	Подбор методик для определения в воде диоксида хлора, хлоритов и хлоратов, с учетом их ПДК.	13
2.2.1	Определение в воде остаточного диоксида хлора.	13

2.2.2	Определение в воде хлоритов.	13
2.2.3	Определение в воде хлоратов.	13
2.2.4	Определение в воде хлоритов и хлоратов.	13
2.3	Изучение эффекта обеззараживания «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора» и динамики убыли диоксида хлора и содержание хлоритов в зависимости от степени органического и микробиологического загрязнения воды.	13
2.4	Уточнение влияния «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора» на общее микробное число (ОМЧ), общие колиформные бактерии (ОКБ) и термотолерантные (ТКБ).	15
2.5	Определение в обработанной воде продуктов распада «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора», и изучение влияний анализируемой воды на определение хлоритов и хлоратов.	16
2.6	Эффект снижения окисляемости и цветности при обработке «ТвинОксидом 0,3% раствор диоксида хлора» в зависимости от степени органического и микробиологического загрязнения воды.	17
2.7	Уточнение механизма воздействия «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора» на органические соединения и определение содержание хлорорганики в обработанной воде.	17
2.8	Уточнение пролонгирующего действия «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора» в обработанной воде.	18
2.9	Применение «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора», для постдизенфекции (вторичное обеззараживание), после предварительной обработки источника активным хлором.	19

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

3.1	Вывод	21
3.2	Рекомендации	22

ПРИЛОЖЕНИЯ:

- №1** Свидетельство о государственной регистрации.
- №2** Инструкция по применению «ТвинОксида 0,3% раствор диоксида хлора».
- №2** Методика определения в воде остаточного диоксида хлора колориметрическим методом с индикатором NN диэтил-р-фенилендиамином (DPD)- изложено в Инструкции по применению «ТвинОксида 0,3% раствор диоксида хлора».
- №3** Методика определения совместного содержания диоксида хлора и хлорит-иона колориметрическим методом с о-толидином, с последующим вычитанием из полученного результата содержания диоксида хлора».
- №4** Методика определения содержания хлорит-иона методом йодометрического титрования.
- №5** Методика определения в воде хлорат-иона титрометрическим методом с использованием мышьяка (III) и бромид-бромата.
- №6** Методика определения в воде хлорит-иона и хлорат-иона методом ионной хроматографии.

1. ВВЕДЕНИЕ

Для оценки эффективности и безопасности представлено дезинфицирующее средство «ТвинОксид - 0,3% раствор диоксида хлора» (производство – «ТвинОксид Интернэшнл» Де Тонгелрееп 17, NL-5684, PZ Бест, Нидерланды), гигиенический сертификат, представленный в приложении №1.

«ТвинОксид - 0,3% раствор диоксида хлора» обеспечивает выполнение обеззараживания питьевой воды в соответствии с Европейскими стандартами качества и СанПиН 2.1.4.1074-01.

Метод получения дезинфицирующего средства «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора» отличается от классических методов генерирования диоксида хлора. Средство производится по хлоритно-пероксидному методу. Действующим обеззараживающим веществом является диоксид хлора. Получаемый путем последовательного растворения в воде двух компонентов, которые после добавления в установленный объем воды вступают в реакцию с образованием раствора диоксида хлора.

Дезинфицирующее средство «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора», согласно инструкции (приложение №2.), приготавливают на месте использования: в ёмкость с водой добавляют компонент «А» - **хлорит натрия**, затем компонент «В» - **гидросульфат** натрия и ёмкость плотно закрывают: не встряхивая и не перемешивая раствор, выдерживают в течение указанного в таблице времени: по истечении времени реакции аккуратно перемешивают: раствор «ТвинОксид» готов к применению в течение около 30 суток: хранить раствор в прохладном темном месте.

Время хранения не смешанных компонентов А и В не ограничено. Гарантийный **срок хранения 5 лет** с даты изготовления.

В соответствии с Паспортом безопасности материала, дезинфицирующее средство «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора» - жидкий раствор бледно-желтого цвета с запахом хлора; удельная плотность - 1.15 г/л. Химическое наименование - диоксид хлора процентное содержание в составе дезинфицирующего средства – 0,3 г/100 мл.

Хранить дезинфицирующее средство «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора» в холодном и сухом месте: беречь от прямых солнечных лучей, обеспечить герметичность.

Дезинфицирующее средство «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора» не является взрывоопасным веществом на любой стадии транспортировки и применения.

Из представленной компанией «ТвинОксид Интернэшнл» документации следует, что компания является эксклюзивным и единственным обладателем лицензии на сбыт, распространение и производство. В соответствии с указанными действиями, компания зарегистрирована в Торгово-Промышленной Палате в Нидерландах Торгово-Промышленная Палата является правительственной организацией, которая осуществляет законотворчество в связи с регистрацией, лицензированием и т.д., выполняя одновременно функции правительственного инспектора. Для получения лицензии и сертификата для открытия производственных мощностей с целью производства химикатов, необходимо выполнять требования действующего законодательства по защите окружающей среды и безопасности людей.

Это означает, что на любой химикат, в том числе и дезинфицирующее средство «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора», произведенный в пределах Европейского Сообщества, распространяется действие строгих законодательных мер, соответствующих процедуре таких сертификатов как ISO.

Тот факт, что дезинфицирующее средство «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора» производится в промышленных масштабах, является автоматической гарантией того, что производственные мощности соответствуют законодательству и постановлениям правительственных и местных властей. Производственные мощности, так же как вещества и сырье, соответствуют DIN EN 12671. В связи с тем, что производственные мощности являются химической средой, на них распространяется действие ISO-9001/9002 или ISO-14001/14002.

1.1. Теоретические основы использования диоксида хлора в практике водоподготовки.

1.1.1. Общая характеристика

Надежное гарантированное обеззараживание питьевой воды и защита ее от биозагрязнений в распределительных сетях водопроводов остается актуальной проблемой для всех стран мира и в первую очередь структур, отвечающих за подготовку качественной питьевой воды.

В настоящее время хлор остается наиболее доступным, распространенным и адекватным обеззараживающим средством на крупных водопроводных станциях с производительностью более 3000 м³ в сутки. В то же время, известно, что обеззараживание воды хлором и хлорсодержащими препаратами приводит к образованию побочных опасных галогеносодержащих соединений (ГСС), многие из которых обладают мутагенной и канцерогенной активностью. Особенно большое количество ГСС может образовываться на стадиях предварительного хлорирования (перехлорирования, обычно дозами 3-5 мг/дм³ и выше) во всасывающих водоводах станции 1-го подъема воды из поверхностных водоисточников в паводковый период, при эпизодах цветения или при высокой цветности воды, при повышенном содержании в ней органических веществ, фито- и зоопланктона и бактериальном загрязнении. Это определяется высокими окислительными свойствами хлора. Этим достигается снижение цветности, интенсивности привкусов и запахов, а также бактерицидный и биоцидный эффект в отношении фито и зоопланктона. В то же время, как показывают научные исследования и практика, наряду с осветлением воды, хлорирование приводит к образованию больших, выше установленных нормативных количеств ГСС, что создает угрозу для здоровья населения.

Хлорирование является традиционным средством борьбы с биологическим загрязнением, попадающим в воду, имеет ряд существенных недостатков. Постоянная опасность транспортировки и хранения жидкого хлора, а также образование ГСС, заставляют искать ученых и практиков эффективные, альтернативные методы обеззараживания питьевой воды.

Из существующих средств обеззараживания воды, применяемых в практике централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения, в последние годы повышенное внимание уделяется диоксиду хлора. Это соединение хлора, в отличие от наиболее распространенного на водопроводных станциях жидкого и газообразного

хлора, обладает более эффективным бактерицидным, вирулицидным и протозооцидным действием и отличается отсутствием образования опасных ГСС.

Диоксид хлора на стадии предварительной обработки забираемой воды окисляет коллоидные вещества, улучшая процесс коагуляции. Кроме того, реагент может использоваться для удаления железа, марганца, запахов, снижения цветности.

Кроме того, существенным преимуществом диоксида хлора по сравнению с озоном и ультрафиолетовым облучением является эффект последействия (постдезинфекция), что принципиально важно при несоответствии водораспределительных сетей санитарно-техническим требованиям.

На стадии постдезинфекции, диоксид хлора оказывает двойное действие, бактерицидное и вирулицидное в форме ClO_2 бактериостатическое и слабое бактерицидное в форме хлорит-аниона ClO_2^- . Как бактерицидный агент он может оставаться активным в течение 48 часов и его эффективность гарантируется в течение более длительных периодов, чем у хлора.

По данным ВОЗ рекомендуемая концентрация диоксида хлора в питьевой воде не устанавливается в связи с его быстрым распадом и переходом в хлорит и хлорат-ионы. Пороговая концентрация хлорит-иона по привкусу и запаху составляет $0,4 \text{ мг/дм}^3$. ВОЗ рекомендует временную величину хлорита в воде - $0,7 \text{ мг/дм}^3$. ПДК для хлорат-аниона составляет 20 мг/дм^3 . Хлорит натрия ранее был отнесен к 3 группе по классификации МАИР. Однако в последние годы МАИ пришел к заключению, что хлорит не классифицируется как канцероген для человека.

В России приняты ПДК в питьевой воде:

- $0,2 \text{ мг/дм}^3$ диоксида хлора;
- $0,2 \text{ мг/дм}^3$ хлоритов;
- $20,0 \text{ мг/дм}^3$ хлоратов.

Современная технология **ТвинОксид Интернэшнл** позволяет получать на месте применения диоксида хлора без генератора. Способ - производства диоксида хлора по хлоритно-проксидному методу. Исходное средство поставляется в качестве порошкового набора, состоящего из двух компонентов (порошок, содержащий хлорит натрия и порошок, содержащий моногидрат бисульфата натрия) которые при добавлении определенного количества воды вступают в реакцию с образованием 99.9% раствора диоксида хлора.

Диоксид хлора действует как высокоселективный окислитель благодаря механизму, при котором происходит передача одного электрона и восстановление диоксида хлора до хлорит-иона (ClO_2^-):



В отличие от хлора, диоксид хлора не вступает в реакции замещения (хлорирования) с примесями, содержащимися в воде и поэтому не образует хлорорганических соединений. Доминирующий продукт реакции в обработанной воде - хлорит-ион, также является окислителем. Диоксид хлора является бактерицидным агентом широкого спектра действия, чья эффективность доказана для различных классов микроорганизмов. Известно, что диоксид хлора не менее эффективен, чем хлор в отношении бактерий и более эффективен для инактивации простейших и вирусов.

Существенным преимуществом перед традиционным хлорированием является также и то, что обеззараживающее действие диоксида хлора не зависит от величины pH обрабатываемой воды.

Обладея длительным бактерицидным и бактериостатическим действием, диоксид хлора предотвращает вторичное микробное загрязнение воды в распределительных сетях.

При введении диоксида хлора в обрабатываемую воду может происходить ряд реакций восстановления его в хлорит-анион, хлорат-анион, хлорид-анион. Реакция восстановления представляется следующим образом:



и является основной при использовании диоксида хлора с образованием хлорит-аниона в качестве побочного продукта. При избытке свободного хлора, если хлор используется в технологической схеме обработки воды, образовавшийся хлорит-анион может быть окислен в хлорат-анион.

В нейтральной и кислой средах диоксид хлора образует хлораты.

На свету диоксид хлора подвергается фотохимическому распаду, образуя хлорат и хлорид.

Таким образом, имеется ряд возможных реакций, которые могут завершаться образованием хлорит-аниона и хлорат-аниона в обрабатываемой воде. В большинстве случаев, преобладают реакции, которые приводят к образованию хлорит-аниона.

1.1.2. Реакции с железом и марганцем.

При обработке воды на водопроводных станциях диоксид хлора может использоваться для перевода растворенного железа и марганца в осадок, который удаляется седиментацией с последующей фильтрацией.

Диоксид хлора окисляет марганец (II) до марганца (IV), с выпадением в осадок оксида марганца.

Этой реакции также способствует нейтральная и слабощелочная среда.

1.1.3. Реакции с органическими веществами.

Реакции диоксида хлора с органическими соединениями обычно чисто окислительные без замещения хлора. Побочными продуктами являются преимущественно соединения, не содержащие хлор - окисленные разновидности органических веществ, такие как альдегиды.

Фенольные соединения легко вступают в реакцию с диоксидом хлора, когда они присутствуют как феноксид-анионы (т.е., как депротонированное соединение). Так как депротонированное соединение часто реагирует легче, то скорость реакции в значительной степени зависит от увеличения значений pH, т.е. чем выше значение pH, тем выше скорость реакции. Эта реактивность диоксида хлора по отношению к фенолам позволяет улучшать органолептические свойства воды, в отличие от хлорирования, сопровождающегося образованием хлорфенолов, придающим воде специфический запах.

Чистый диоксид хлора не образует тригалогенметаны (ТГМ) в реакциях с гуминовыми соединениями, но они могут образовываться, если в дозируемом растворе диоксида хлора присутствует хлор. Сравнительные данные, характеризующие образование хлорорганических соединений при обработке воды хлором и диоксидом хлора приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Образование хлорорганических соединений под воздействием окислителей: хлора и диоксида – хлора

Наименование окислителя	Тригалогенметаны мкг/дм ³
Хлор	195
Диоксид хлора	< 1

1.1.4. Удаление побочных продуктов в результате окисления диоксидом хлора.

Хлорит-анион может быть удален из воды химическим способом с использованием ионов железа. Технология с применением ионов железа является более предпочтительной, чем технология с использованием серосодержащих реагентов, трудности применения которых связаны либо с уменьшением pH, либо с образованием хлората.

Концентрации хлорит-аниона в распределительных сетях могут снижаться, особенно там, где присутствует свободный остаточный хлор, который будет окислять хлорит анион до хлорат аниона и, возможно, хлорид аниона благодаря реакции с железом трубопровода.

1. 1. 5. Запах и привкус диоксида хлора в питьевой воде.

Диоксид хлора обладает запахом, похожим на запах хлора, отличный, однако, только опытными одораторами.

Диоксид хлора в питьевой воде в концентрации до 0,2 мг/дм³ не имеет никакого заметного запаха.

При исследовании кинетики реакции диоксида хлора с широким спектром веществ установлено, что он:

а) вступает в реакцию с нитритом, перекисью водорода, озоном, йодидом, железом, марганцем и в щелочной нейтральной или слабокислой среде, с фенолами (и фенольными веществами) тритичными аминами и тиолами;

б) маловероятна реакция с бромидом, аммиаком, веществами с двойной связью углерод-углерод (алкенами), ароматическими углеводородами, первичными и вторичными аминами, альдегидами, кетонами и карбогидратами (органическими кислотами и сложными эфирами).

1.1.6. Воздействие на бактерии.

Результаты исследований показали, что в инаktivации бактерий диоксид хлора был столь же эффективен как хлор и поскольку на его действие изменения pH не влияли, он был определенно эффективнее хлора при щелочном pH. Это происходит из-за того что свободный хлор при щелочном pH присутствует преимущественно как ион гипохлорита (ОСГ), который является относительно слабым дезинфектантом по сравнению с хлорноватистой кислотой (НОС1), которая преобладает при pH ниже 7,5 и является более эффективной.

1.1.7. Воздействие на вирусы.

В ряде исследований сообщается об эффективности диоксида хлора против вирусов. Активный хлор, диоксид хлора или их смесь эффективны против polivirus при условии присутствия свободного хлора или диоксида хлора и эта инаktivация казалось, зависела от окислительно-восстановительного потенциала. Вообще, в ситуациях с низкой потребностью в дезинфектанте, было обнаружено, что диоксид хлора был столь же эффективен, как и свободный хлор.

Инаktivация бактериофага 12 *Escherichia coli*. используемого в качестве вирусного образца, были проведены тесты с использованием диоксида хлора, хлорита и хлората, при этом наиболее эффективным дезинфицирующим воздействием из них проявил только диоксид хлора. Инаktivация бактериофага f2 проводилась в кислой, нейтральной и щелочной области pH. При высоких значениях pH наблюдалось увеличение скорости инаktivации.

1.1.8. Воздействие на водоросли.

В лабораторном исследовании сравнивались хлор ($1,9 - 3,9 \text{ мг/дм}^3$) и диоксид хлора ($0,3 - 1,4 \text{ мг/дм}^3$) при 30-минутном контакте для удаления культур *Scenedesmus quadricauda*, *Monoraphidium minutum*, *Chlorella minutissima*, *Chlamydomonas* sp., *Euglena gracilis* и *Cosmarium leave Distendum* (Стейнберг и др. 1996). Окислительная эффективность выражалась в сроках выживания морских водорослей через 24 часа после того, как прекратилось окисление, при условии, что морские водоросли были подвержены оптимальным условиям освещения и температуры. Диоксид хлора был в 2 - 10 раз более эффективнее хлора, в зависимости от разновидности водорослей, которые проявляли различную восприимчивость к альгицидному воздействию.

1.2. Применение диоксида хлора.

Ричардсон (1997) сообщил, что несколько тысяч станций по обработке питьевой воды по всему миру используют диоксид хлора, к ним относятся несколько больших станций в Европе (Массхелейн, 1991), Айета и Берг (1996) подсчитали, что на 300 - 400 станциях обработки в США установлено хлордиоксидное оборудование. Исследование (ААВС.1992) показало, что на многих водоочистных сооружениях стали применять диоксид хлора, чтобы соответствовать нормам, установленным в США для дезинфекции и побочных продуктов дезинфекции. Теперь, согласно самым последним имеющимся данным, в США существует примерно 500 хлордиоксидных станций (Ричардсон 1997).

В обзоре Дернат и др. (1995) по применению диоксида хлора в Европе, показано, что диоксид хлора, в основном, нашел свое применение в Бельгии, Франции, Германии, Италии, Швеции, Швейцарии и в некоторых других странах:

- **Во Франции** использование диоксида хлора для "предварительного окисления" имело тенденцию к снижению, особенно на тех станциях, где не применялся ГАУ для удаления хлорита. С другой стороны, возросло применение его как средства постдезинфекции ввиду устойчивости диоксида хлора в распределительных сетях.

• **В Германии** установлены строгие нормы по использованию окислителей и дезинфицирующих средств в питьевой воде: для диоксида хлора (разрешенного только для дезинфекции) максимальная доза – 0,4 мг/дм³ и остаточная концентрация в обрабатываемой воде должна быть, по крайней мере 0,05 мг/дм³ но не более 0,2 мг/дм³. Диоксид хлора используется в Германии как средство пост-дезинфекции для обработки более 70 % всей питьевой воды.

• **В Италии** диоксид хлор нашел наиболее широкое применение в обработке питьевой воды. При обработке поверхностных вод диоксид хлора используется и для "предварительного окисления" и для постдезинфекции. Большинство станций использует диоксид хлора в сочетании с флокуляцией и седиментацией. Если присутствует аммиак, используется хлорирование на выходе из фильтров-осветлителей. После песчаных фильтров дозируется диоксид хлора для постдезинфекции.

Из 51 хлордиоксидных установок, эксплуатируемых одной французской водопроводной компанией 16 % использовали процесс "кислота-хлорит" и 84% процесс "хлорит-хлор" (Лефебр 1996). Если практиковалось предварительное окисление (45 % станций), то оно проводилось, прежде всего, для окисления железа и марганца, но также и для борьбы с ростом морских водорослей (в одном случае - мидий). Дорэ и др. (1995) приводят отдельные примеры применения диоксида хлора во Франции для снижения вкуса и запаха, устранения железа и марганца, снижения ТГМ и применению диоксида хлора для постдезинфекции.

Недавнее исследование (М.Дернаг, Эльф Атокем) показывает, что во Франции питьевая вода для населения общей численностью 10,5 млн. человек обрабатывается с применением диоксида хлора (Таблица 2).

Таблица 2.

Особенности применения диоксида хлора во Франции.

Применение	Население (миллионы)	Средняя доза ClO_2 (мг/дм ³)	Число генераторов ClO_2
Только предварительное	1,3	1,15	28
Предварительная и постдезинфекция	1,9	1,56	334
Только постдезинфекция	7,3	0,41	40

2. СОБСТВЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ.

Цель настоящих исследований - оценка возможности применения дезинфицирующего средства «ТвинОксид - 0,3% раствор диоксида хлора» (производство – «ТвинОксид Интернэшнл». Де Тонгелрееп 17. NL-5684. PZ Бест, Нидерланды) предназначенного для обеззараживания питьевой воды на сооружениях ВЗС МУП «Водоканал» гор. Волжского.

Программа исследований включала в себя:

1. Определение концентрации диоксида хлора в дезинфицирующем средстве «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора» и изучение стабильности дезинфицирующего раствора.

2. Подбор методик для определения в воде диоксида хлора, хлоритов и хлоратов, с учетом их ПДК.

3. Изучение эффекта обеззараживания «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора» и динамики убыли диоксида хлора и содержание хлоритов в зависимости от степени органического и микробиологического загрязнения воды.

4. Уточнение влияния «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора» на общие колиформные бактерии (ОКБ) и термотолерантные (ТКБ).

5. Определение в обработанной воде продуктов распада «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора», и изучение влияний анализируемой воды на определение хлоритов и хлоратов.

6. Эффект снижения окисляемости и цветности при обработке «ТвинОксидом 0,3% раствор диоксида хлора» в зависимости от степени органического и микробиологического загрязнения воды.

7. Уточнение механизма воздействия «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора» на органические соединения и определение содержание хлорорганики в обработанной воде.

8. Уточнение пролонгирующего действия «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора» в обработанной воде.

9. Применение «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора», для постдезинфекции (вторичное обеззараживание), после предварительной обработки источника активным хлором.

Подготовка «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора»:

Основной раствор дезинфицирующего средства «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора» готовили из «ТвинОксид Компонента А» и «ТвинОксид

Компонента В» в соответствии с Инструкцией, разработанной Государственным учреждением: Научно-исследовательский институт экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н.Сысина РАМН, по приготовлению «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора» представленной «ТвинОксид Волгоград».

В 250 мл водопроводной воды вносили последовательно «Компонент А», затем «Компонент В». Время реакции составило не менее 3 часов при комнатной температуре, после завершения реакции раствор осторожно перемешали см. приложение №2.

Полученный раствор дезинфицирующего средства «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора» хранили в герметичной ёмкости, в которой готовили раствор, в холодильнике.

2.1. Определение концентрации диоксида хлора в дезинфицирующем средстве «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора» и изучение стабильности дезинфицирующего раствора.

Точную концентрацию раствора диоксида хлора проверяли методом йодометрического титрования.

Принцип йодометрического титрования:

-в коническую колбу вместимостью 250 мл помещают 2 г калия йодистого. Приливают 10 мл фосфатного буферного раствора и затем 50 мл рабочего раствора диоксида хлора. Выделившийся йод титруют 0.1 N раствором тиосульфата натрия до слабо желтого окрашивания, после чего прибавляют 1 мл 0,5%-ного раствора крахмала и титруют до исчезновения синей окраски индикатора.

Концентрацию основного раствора диоксида хлора вычисляют по формуле:

$$C = (aNK \times 67,5 \times 1000) / V$$

Где:

a - объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование, мл;

N - нормальность раствора тиосульфата:

K - поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата натрия к точной нормальности;

V - объем анализируемой пробы, мл

67,5 – кол-во диоксида хлора эквивалентное 1 мл 0.1 моль/л раствора тиосульфата натрия мг.

Результаты определения концентрации диоксида хлора в дезинфицирующем средстве «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора» методом йодометрического титрования:

- $C = 2987 \text{ мг/дм}^3$ (0,2987%).

Таким образом, полученная концентрация практически совпала с заявленной производителем.

Концентрация диоксида хлора в дезинфицирующем средстве «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора» через 2 недели - 2963 мг/дм^3 , что составляет 99.2% от исходного значения. Концентрация диоксида хлора в дезинфицирующем средстве «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора» через 1 месяц после приготовления

определена на уровне 2802 мг/дм³, что составляет 93,8% от исходного значения. Таким образом, дезинфицирующее средство «ТвинОксид 0,3% раствор диоксид хлора», стабилен в течение 1 месяца при хранении в холодильнике.

2.2. Подбор методик для определения в воде диоксида хлора, хлоритов и хлоратов, с учетом их ПДК.

2.2.1. Определение в воде остаточного диоксида хлора.

Определение в воде остаточного диоксида хлора проводили колориметрическим методом с индикатором NN диэтил-р- фенилендиамином (DPD) (приложение №2).

2.2.2. Определение в воде хлорит-иона.

Определение в воде хлорит-иона проводилось двумя методами:

а) определение совместного содержания диоксида хлора и хлорит-иона колориметрическим методом с о-толидином, с последующим вычитанием из полученного результата содержание диоксида хлора (приложение № 3).

б) определение содержания хлорит-иона методом йодометрического титрования (приложение № 4).

2.2.3. Определение в воде хлорат-иона.

Определение в воде хлорат-иона проводилось титриметрическим методом с использованием мышьяка (III) и бромид-бромата (приложение № 5).

2.2.4. Определение концентрации хлорит- и хлорат-ионов.

Определение концентрации хлорит- и хлорат-ионов в воде питьевой методом ионной хроматографии. (приложение № 6).

2.3. Изучение эффекта обеззараживания «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора» и динамики убыли диоксида хлора и содержание хлоритов в зависимости от степени органического и микробиологического загрязнения воды.

С целью изучения эффекта обеззараживания «ТвинОксидом 0,3% раствор диоксида хлора» и динамики убыли диоксида хлора и содержание хлорит-иона, проводился эксперимент на воде из источника водоснабжения сооружения ВЗС МУП «Водоканал» гор. Волжский.

Пробы воды отбирались в период июль - август 2010г., принимая во внимание изменение качества воды по органическим и микробиологическим показателям.

Исследования проводились с различными дозами диоксида хлора. При этом об эффективности обеззараживания судили по определению бактериологических показателей (ОМЧ, ОКБ, ТКБ).

Определение остаточного количества диоксида хлора и хлорит-иона проводили вышеуказанными методами (п.2.2.).

Результаты проведенных исследований эффекта обеззараживания и динамики убыли диоксида хлора, содержание хлоритов представлены в таблице 3.

Таблица №3.

Обобщенные показатели содержания диоксида хлора, хлоритов и микробиологических показателей в воде обработанной различными дозами «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора».

дата	доза ClO ₂ мг/дм ³	остаточ. ClO ₂ мг/дм ³	остаточ. хлорит мг/дм ³	ОМЧ 1см ³	ОКБ 100см ³	ТКБ 100см ³	примечание
14.07	источник			170	4,3	4,3	
	0,3	0,067	0,1	111	1,3	1,3	
	0,4	0,073	0,11	99	2	2	
	0,6	0,079	0,14	77	1,3	1,3	
	0,8	0,085	0,16	61	1,3	1,3	
30.07	источник			120	9,9	9,9	
	0,6	0,089	0,13	60	2	2	
	0,8	0,091	0,13	46	2	2	
	1,0	0,094	0,13	20	0,7	н/о	
	1,2	0,105	0,13	2	н/о	н/о	
9.08	источник			105	3,9	3,9	
	1,0	0,108	0,11	5	н/о	н/о	
	1,2	0,112	0,11	2	н/о	н/о	

Результаты наших исследований по образованию хлоритов при обработке природной воды позволяют сделать вывод, что степень образования хлоритов зависит от следующих факторов:

- концентрации растворенных в воде органических веществ;
- загрязнения воды по микробиологическим показателям;
- введенной дозы диоксида хлора.

Результаты исследований показали, что с уменьшением уровня органического загрязнения воды увеличивается остаточное содержание диоксида хлора, а образование хлорит-иона уменьшается. При увеличении дозы диоксида хлора, увеличивается количество остаточного диоксида и хлорита.

2.4. Уточнение влияния «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора» на общее микробное число (ОМЧ), общие колиформные бактерии (ОКБ) и термотолерантные (ТКБ).

Цель микробиологического раздела работы - экспериментальное изучение действия диоксида хлора на общее микробное число (ОМЧ), общие колиформные бактерии (ОКБ) и термотолерантные колиформные бактерии (ТКБ).

Микробиологические показатели выбраны, исходя из отечественных и зарубежных требований к оценке качества питьевой воды. В соответствии с СанПиН 2.1.4.1074-01 определяли общее микробное число (ОМЧ) при температуре инкубации

37С°, общие колиформные бактерии (ОКБ) при температуре инкубации 37С°, и термотолерантные (ТКБ) при температуре инкубации 44С°.

Исследования проводились на воде из источника водоснабжения сооружения ВЗС МУП «Водоканал» гор. Волжский.

Отбор проб воды для микробиологического исследования производился в стерилизованные ёмкости.

В опытные образцы водоисточника вносили различные дозы диоксид хлора в концентрациях 0,6 - 1,2 мг/дм³. Микробиологические исследования проводились, после 60-минутного контакта с обеззараживающим реагентом.

Для определения концентрации микроорганизмов в воде использовали метод мембранной фильтрации для (ОКБ) и (ТКБ) и метод прямого посева для (ОМЧ). Посев производился на дифференциальные питательные среды и накопления в жидких питательных средах в соответствии с видовой принадлежностью. Исследования проводились по методикам МУК 4.2.101-01- «Санитарно-микробиологический анализ питьевой воды» и МУК 4.2.1-4-04 «Санитарно-микробиологический и санитарно-паразитологический анализ воды поверхностных водных объектов».

Результаты, полученные при изучении действия диоксида хлора на индикаторные микроорганизмы, представлены в таблице 4.

Таблица 4.

Влияние диоксида хлора на микробиологические показатели воды.

дата	доза ClO ₂ мг/дм ³	ОМЧ 1см ³	ОКБ 100см ³	ТКБ 100см ³	примечание
14.07	источник	170	4,3	4,3	контакт 60 минут
	0,6	77	1,3	1,3	
	0,8	61	1,3	1,3	
	1,0	4	н/о	н/о	
30.07	источник	120	9,9	9,9	контакт 60 минут
	0,8	46	2	2	
	1,0	20	0,7	н/о	
	1,2	2	н/о	н/о	
9.08	источник	105	3,9	3,9	контакт 60 минут
	1,0	5	н/о	н/о	
	1,2	2	н/о	н/о	

Результаты исследований показали, что при повышенном микробиологическом загрязнении водоема диоксид хлора в концентрации 0,6 - 0,8 мг/дм³ снижает содержание микроорганизмов, однако не достигает требований СанПиН 2.1.4.1074-01.

Анализ полученных данных показал, что доза диоксида хлора 1.0 -1,2 мг/дм³ оказалась эффективной в отношении индикаторных микроорганизмов, анализируемая вода обработанная диоксидом хлора в этой концентрации соответствуют требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01.

При этом наиболее эффективно диоксид хлора действует на (ОМЧ) и (ТКБ).

2.5. Определение в обработанной воде продуктов распада «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора», и изучение влияний анализируемой воды на определение хлоритов и хлоратов.

Исследования проводились на воде из источника водоснабжения сооружения ВЗС МУП «Водоканал» гор. Волжский.

Определение диоксида хлора, хлорит-иона и хлорат-иона проводились по методикам упомянутым в п. 2.2.

Результаты, полученные при изучении действия диоксида хлора на индикаторные микроорганизмы, представлены в таблице 5.

Таблица 5.

Показатели качества воды по содержанию хлоритов и хлоратов, при различных дозах диоксида хлора.

Дата	доза ClO_2 мг/дм ³	остаточ ClO_2 мг/дм ³	остаточ хлорит мг/дм ³	остаточ хлорат мг/дм ³	источник			
					ОМЧ в 1см ³	ОКБ в 100см ³	ТКБ в 100см ³	окисляемость перманганат мгО/дм ³
7.7	0,2	0,027	0,067	9,6	120	3,3	3,3	6,0
	0,3	0,031	0,085	10,4				
	0,4	0,035	0,089	10,6				
	0,5	0,039	0,111	10,6				
14.7	0,6	0,079	0,14	10,8	170	4,3	4,3	5,28
	0,8	0,085	0,16	11,6				
	1,0	0,09	0,18	11,8				
30.7	0,8	0,091	0,13	11,4	120	9,9	9,9	5,2
	1,0	0,094	0,13	11,6				
	1,2	0,105	0,13	11,8				

Результаты исследований показали, что с уменьшением уровня органического загрязнения воды увеличивается остаточное содержание диоксида хлора, а образование хлорит-иона уменьшается. При увеличении дозы диоксида хлора, увеличивается количество остаточного диоксида, хлоритов и хлоратов. Однако при указанных в таблице дозах диоксида хлора, все остаточные количества (диоксида, хлоритов и хлоратов) не превышают требуемых норм.

2.6. Эффект снижения окисляемости и цветности при обработке «ТвинОксидом 0,3% раствор диоксида хлора» в зависимости от степени органического и микробиологического загрязнения воды.

Исследования проводились на воде из источника водоснабжения сооружения ВЗС МУП «Водоканал» гор. Волжский.

Определение перманганатной окисляемости производилось по ПНД Ф 14.1:2:4.154-99 (изд. 2004г.). «Методика выполнения измерений перманганатной

окисляемости в пробах питьевых, природных и сточных вод титриметрическим методом.»

Определение цветности проводилось по ГОСТ Р 52769-2007 «Вода. Методы определения цветности».

Результаты, полученные при изучении действия диоксида хлора на индикаторные микроорганизмы, представлены в таблице 6.

Таблица 6.

Показатели окисляемости и цветности воды при обработке различными дозами диоксида хлора, в зависимости от степени загрязнения воды.

доза ClO ₂	остаточный ClO ₂	окисляемость перманганат мг/дм ³	цветность град.	ОМЧ в 1см ³	ОКБ в 100см ³	ТКБ в 100см ³
источник		5,28	46	170	4,3	4,3
0,4	0,073	5,2	44,3	99	2	2
0,6	0,079	5,11	43,6	77	1,3	1,3
0,8	0,095	5,11	43,4	61	1,3	1,3
1,0	0,098	4,78	43,0	4,2	0,7	н/о

Результаты исследований показали, что наблюдается незначительное снижение цветности и перманганатной окисляемости.

2.7. Уточнение механизма воздействия «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора» на органические соединения и определение содержания хлорорганики в обработанной воде.

Исследования проводились на воде из источника водоснабжения сооружения ВЗС МУП «Водоканал» гор. Волжский. Обработка воды проводилась различными дозами диоксида хлора.

Определение хлорорганики (хлороформа) в воде, проводилось методом газожидкостной хроматографии по ГОСТ Р 51392-99 (Вода питьевая. Определение содержания летучих галогенорганических соединений газожидкостной хроматографии.).

Результаты анализов воды водоисточника и питьевой воды обработанной активным хлором представлены в таблице 7. Отбор пробы воды, обработанной активным хлором, производился из крана лаборатории.

Таблица 7.

Показатели содержания хлороформа в воде после обработки водоисточника активным хлором.

Исследуемая вода	ОМЧ в 1см ³	ОКБ в 100см ³	ТКБ в 100см ³	ПО мгО/дм ³	ост. актив. хлор мг/дм ³	хлороформ мг/дм ³
---------------------	---------------------------	-----------------------------	-----------------------------	---------------------------	---	---------------------------------

источник	120	3,3	3,3	6,0	-	-
кран лаб.	-	-	-	-	0,57	0,1

Результаты анализов воды обработанной различными дозами диоксида хлора представлены в таблице 8.

Таблица 8.

Показатели содержания хлороформа в воде после обработки водисточника диоксидом хлора.

доза ClO_2	остаточный ClO_2 мг/дм ³		хлороформ мг/дм ³	
	показатель	ПДК	показатель	ПДК
0,2	0,027	0,2	<0,01	0,1
0,3	0,031		<0,01	
0,4	0,035		<0,01	
0,5	0,039		<0,01	
0,8	0,091		<0,01	
1,0	0,094		<0,01	
1,2	0,105		<0,01	

Как видно из таблицы №7 хлорорганические соединения (хлороформ) в случае обработки активным хлором, находятся на пределе ПДК= 0,1 мг/дм³.

В случае обработки воды источника водоснабжения с теми же показателями различными дозами диоксида хлора, содержание хлороформа на порядок ниже ПДК, даже при малых дозах диоксида хлора как видно из таблицы №8.

Это объясняется различными механизмами воздействия на органические соединения применяемых обеззараживающих реагентов.

В случае применения диоксида хлора происходит разрушение органических соединений а не образование хлорорганики, как в случае применения активного хлора.

2.8. Уточнение пролонгирующего действия «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора» в обработанной воде.

Существенным преимуществом диоксида хлора является эффект последействия (постдезинфекция), что принципиально важно при несоответствии водораспределительных сетей санитарно-техническим требованиям.

На стадии постдезинфекции, диоксид хлора оказывает двойное действие, бактерицидное и вирулицидное в форме ClO_2 , бактериостатическое и слабое бактерицидное в форме хлорит-аниона ClO_2^- . Как бактерицидный агент он может оставаться активным в течение 48 часов и его эффективность гарантируются в течение более длительных периодов, чем у хлора.

С целью изучения пролонгирующего действия «ТвинОксидом 0,3% раствор диоксида хлора» эксперимент проводился на воде из источника водоснабжения сооружения ВЗС МУП «Водоканал» гор. Волжский.

В наших исследованиях проводилось уточнение пролонгирующего действия диоксида хлора в течении 24 часов.

Результаты исследований представлены в таблице №9 и №10.

Таблица 9.

Пролонгирующее действие «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора» в обработанной воде при различных дозах диоксида хлора по химическим показателям.

доза ClO ₂ мг/дм ³	остаточ. ClO ₂ мг/дм ³		остаточ. хлорит мг/дм ³		остаточ. хлорат мг/дм ³	
	1 час	24 часа	1 час	24 часа	1 час	24 часа
0,8	0,091	0,072	0,13	0,11	11,4	11,8
1,0	0,094	0,079	0,13	0,11	11,6	11,8
1,2	0,105	0,088	0,13	0,11	11,8	11,8

Таблица 10.

Пролонгирующее действие «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора» в обработанной воде при различных дозах диоксида хлора по микробиологическим показателям.

доза ClO ₂ мг/дм ³	ОМЧ в 1см ³		ОКБ в 100см ³		ТКБ в 100см ³		примечание
	1 час	24 часа	1 час	24 часа	1 час	24 часа	
0,8	46	48	2	1,3	2	1,3	источник: ОМЧ=120 ОКБ=9,9 ТКБ=9,9
1,0	20	30	0,7	0,3	н/о	н/о	
1,2	2,0	15	н/о	н/о	н/о	н/о	

Результаты исследований показали, что пролонгирующее действие диоксида хлора в течении суток сохраняется.

2.9. Применение «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора», для постдезинфекции (вторичное обеззараживание), после предварительной обработки источника активным хлором.

Исследования проводились на воде из источника водоснабжения сооружения ВЗС МУП «Водоканал» гор. Волжский.

Пробы воды подвергались предварительному обеззараживанию активным хлором. После обработки содержание остаточного активного хлора составляло 1,3мг/дм³.

Результаты исследования воды обработанной активным хлором приведены в таблице № 11.

Таблица 11.

Показатели качества воды при обработке жидким хлором.

дата	остаточный активный хлор мг/дм ³	хлороформ мг/дм ³	ОМЧ в 1см ³	ОКБ в 100см ³	ТКБ в 100см ³	примечание
19.09	1,3	0,1365	4,0	н/о	н/о	определение хлорорганики проводилось через 1 час.

Как видно из таблицы №11, содержание хлороформа превышает ПДК (0,1 мг/дм³).

Обработанная активным хлором вода через 30 минут подвергалась дехлорированию. Дехлорированная вода обрабатывалась различными дозами диоксида хлора. Через 1 час определялось содержание хлорорганики. При этом обнаружилось, что на образовавшийся хлороформ диоксид хлора не оказывает никакого влияния, его содержание остается прежним.

Если давать дозу активного хлора для первичной обработки воды источника, такую чтобы остаточный активный хлор составлял менее 0,1 мг/дм³, а затем проводить обработку диоксидом хлора, то содержание хлорорганических соединений минимально.

Показатели качества воды подвергнутой первичному хлорированию с последующей обработкой различными дозами диоксида хлора представлены в таблице №12.

Таблица 12.

Показатели качества воды при обработке ее после первичного хлорирования различными дозами диоксида хлора.

дата	доза ClO ₂ мг/дм ³	ост. акт. хлор мг/дм ³	хлороформ мг/дм ³	ост. ClO ₂ мг/дм ³	ост. хлорит мг/дм ³	ост. хлорат мг/дм ³	ОМЧ в 1см ³	ОКБ в 100см ³	ТКБ в 100см ³	примечание
19.09	0,2	0,05	0,057	0,064	0,015	7,8	2,0	н/о	н/о	источник: ОМЧ=112 ОКБ=10,9 ТКБ=10,9
	0,3	0,05	0,056	0,067	0,023	7,8				
	0,4	0,05	0,055	0,069	0,025	7,8				

Результаты исследований показали, что после первичного хлорирования даже низкие дозы диоксида хлора (0,2 мг/дм³), дают положительные результаты по содержанию хлорорганики и микробиологическим показателям.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

3.1. Вывод

Результаты экспертной оценки представленной заявителем «ТвинОксид Волгоград» технической документации: -Отчет по изучению эффективности и безопасности дезинфицирующего средства «ТвинОксид - 0,3% раствор диоксида хлора» (производство – «ТвинОксид Интернэшнл». Де Тонгелрееп 17. NL-5684. PZ Бест, Нидерланды), инструкции по его применению, разработанными

Государственным учреждением Научно-исследовательский институт экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н.Сысина РАМН, собственных санитарно-химических и микробиологических исследований дезинфицирующего средства "ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора" (производство – «ТвинОксид Интернэшнл». Де Тонгелрееп 17. NL-5684. PZ Бест, Нидерланды) - позволили сделать следующие выводы:

3.1.1. При смешивании «ТвинОксид Компонента А» и «ТвинОксид Компонента В» в соответствии с Инструкцией по получению дезинфицирующего средства «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора» концентрация диоксида хлора в водном растворе соответствует заявленной - 0,3%.

3.1.2. Дезинфицирующее средство «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора», при хранении в прохладном месте стабилен не менее 30 дней.

3.1.3. При внесении в воду диоксида хлора образование хлоритов зависит от следующих факторов: концентрации растворенных в воде органических веществ рН воды, введенной дозы диоксида хлора. С уменьшением уровня органического загрязнения рН воды и дозы диоксида хлора уменьшается концентрация образующихся хлоритов.

3.1.4. Применение диоксида хлора для обеззараживания питьевой воды не приводит к образованию опасных ГСС, а также вызывает окисление органических веществ, в том числе ГСС, что приводит к снижению их концентрации в воде;

3.1.5. Диоксид хлора в концентрации 1.0 – 1,2 мг/дм³ (при высоком микробиологическом загрязнении источника) является эффективным средством для обеззараживания воды питьевого назначения. При этом остаточные количества диоксида хлора, хлоритов и хлоратов не превышают ПДК.

Следует отметить что наиболее эффективно диоксид хлора действует на (ОМЧ) и (ТКБ).

3.1.6. Разрушение органических соединений происходит даже при малых дозах диоксида хлора 0,2 мг/дм³, при этом наблюдается резкое снижение хлорорганических веществ, на порядок и два ниже ПДК.

3.1.7. Показатели по цветности, окисляемости при обработке воды диоксидом хлора несколько снижаются, однако большого эффекта не наблюдается.

3.1.8. Пролонгирующее действие диоксида хлора сохраняется не менее 24 часов.

3.1.9. Исходя из лабораторных испытаний, применение диоксида хлора для вторичного обеззараживания, эффективно даже при низких дозах (0,2 -0,4 мг/дм³).

3.2. Рекомендации

3.2.1. Дезинфицирующее средство «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора" (производство – «ТвинОксид Интернэшнл». Де Тонгелрееп 17. NL-5684. PZ Бест, Нидерланды) является более эффективным и безопасным по сравнению с препаратами хлора средством для обеззараживания питьевой воды. Дезинфицирующее средство «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора" (производство ТвинОксид Интернэшнл. Нидерланды) рекомендуется для обеззараживания воды питьевого назначения на сооружениях ВЗС МУП «Водоканал» гор. Волжского.

3.2.2. Для перехода на новые технологии обеззараживания питьевой воды рекомендуется провести промышленные испытания дезинфицирующего средства «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора» на сооружениях ВЗС МУП «Водоканал» гор. Волжского.

3.2.3. На основании результатов исследований рекомендуется применение дезинфицирующего средства «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора» при обязательном выполнении следующих условий:

3.2.3.1. Применение дезинфицирующего «ТвинОксид - 0,3% раствор диоксида хлора», для обеззараживания воды, должно осуществляться в строгом соответствии с инструкцией по применению «ТвинОксида 0,3% раствор диоксида хлора» разработанной Государственным учреждением Научно-исследовательским институтом экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н.Сысина РАМН и технологическим регламентом (приложение №2).

3.2.3.2. Для установления оптимальной дозы диоксида хлора для подготовки воды, необходимо проводить эмпирические исследования эффективности и дезинфицирующего средства для обеспечения качества воды, соответствующего требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01 по микробиологическим показателям и содержанию хлоритов (не более 0.2 мг/дм³).

3.2.3.3. Контроль за качеством обеззараженной воды должен проводиться в соответствии СанПиН 2.1.4.1074-01.

3.2.3.4. Для контроля остаточных количеств диоксида хлора, хлоритов и хлоратов необходимо использовать аттестованные методики. Для определения хлоритов и хлоратов рекомендуется метод ионной хроматографии (приложение №6). Для этих целей рекомендуется приобрести ионный хроматограф.

3.2.4. В заключение следует отметить, «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора» (производство – «ТвинОксид Интернэшнл». Де Тонгелрееп 17. NL-5684. PZ Бест, Нидерланды) является более эффективным и безопасным по сравнению с препаратами хлора средством для обеззараживания питьевой воды. Однако в каждой конкретной ситуации при выборе, что лучше использовать: диоксид хлора или хлор следует помнить, что кроме биоцидной эффективности могут быть другие факторы, более важные для принятия решения:

- здоровье нации и повышение продолжительности жизни граждан России;
- экономический эффект: диоксид хлора- а) отсутствие станций дохлорирования (продолжающее действие диоксида хлора); б) увеличение срока службы насосов, дозаторов, трубопроводов и прочего оборудования, в связи с меньшим агрессивным действием диоксида хлора по сравнению с препаратами хлора;
- безопасность;
- экология и т.д.

ЛИТЕРАТУРА:

- | | |
|---|---|
| № | |
| 1 | ГОСТ Р 52769-2007 «Вода. Методы определения цветности» |
| 2 | ГОСТ 18190-72 Вода питьевая. «Методы определения содержания остаточного активного хлора.» п.2 «Йодометрический метод». |
| 3 | СанПиН 2.1.5.980-00 «Гигиенические требования к охране поверхностных вод». |

- 4 **СанПиН 2.1.4.1074-01** «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества».
- 5 **ПНД Ф 14.1:2:4.154-99 (изд. 2004г.).** «Методика выполнения измерений перманганатной окисляемости в пробах питьевых, природных и сточных вод титриметрическим методом».
- 6 **НДП 10.1:2.67-00** Методика выполнения измерений анионов хлоритов и хлоратов методом ионной хроматографии в питьевых и природных водах методом ионной хроматографии.
- 7 **ФР.1.31.2005.017737** Методика выполнения массовой концентрации хлорит- и хлорат-ионов в воде питьевой, методом ионной хроматографии.
- 8 Инструкции по применению «ТвинОксида 0,3% раствор диоксида хлора». Государственное учреждение Научно-исследовательский институт экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н.Сысина РАМН (ГУ НИИ ЭЧ и ГОС им. А.Н.Сысина РАМН)
- 9 Отчет: «Изучение эффективности и безопасности дезинфицирующего средства «ТвинОксид 0,3% раствор диоксида хлора» (производство ТвинОксид Интернэшнл, Де Тонгелрееп 17, NL-5684 PZ Бест, Нидерланды), предназначенного для обеззараживания питьевой и сточных вод». (протокол испытаний № 3/42-08 от 04.05.08 г.) Государственное учреждение Научно-исследовательский институт экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н.Сысина РАМН (ГУ НИИ ЭЧ и ГОС им. А.Н.Сысина РАМН)
- 10 Отчет: «Оценка безопасности продуктов «ТвинОксид Компонент А» и «ТвинОксид Компонент В» (производство ТвинОксид Интернэшнл, Де Тонгелрееп 17, NL-5684 PZ Бест, Нидерланды), предназначенного для обеззараживания питьевой и сточных вод». (протокол испытаний № 3/42-08 от 04.05.08 г.) Государственное учреждение Научно-исследовательский институт экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н.Сысина РАМН (ГУ НИИ ЭЧ и ГОС им. А.Н.Сысина РАМН)
- 11 «Унифицированные методы анализа вод.» Ю.Ю. Лурье. Изд. «Химия», М.
- 12 «Определение анионов» У. Дж. Уильямс. Изд. «Химия», М.
- 13 «Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды». Л.А. Кульский.
- 14 «Химический анализ производственных сточных вод» Ю.Ю. Лурье. Изд. «Химия», М.
- 15 «Аналитическая химия промышленных сточных вод» Ю.Ю. Лурье. Изд.

«Химия», М.

- 16 Окружающая среда и здоровье. Опыт сотрудничества стран-членов СЭВ в области гигиены воды. М. 1985.- С. 33-69.
- 17 Г.П. Зарубин. Ю. В. Новиков, Современные методы очистки и обеззараживания питьевой воды. М. "Медицина", 1976.- с.190.
- 18 Г.Н.Красновский и др. Методические рекомендации по гигиенической оценке галогенсодержащих органических соединений, в частности алифатических и тригалометанов (ТГМ) в питьевой воде. В кн. Гигиеническая оценка вредных веществ в воде. М.. 1987. - С.81-115.
- 19 Отчет «Гигиеническая оценка технологии совместной обработки питьевой воды диоксидом хлора и хлором на стадии опытно-промышленных испытаний МУП «Водоканал» г. Нижнего Тагила». 2004 г.
- 20 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования» ГН 2.1.5.2280-07 и «Ориентировочные допустимые уровни (ОДУ) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования» ГН 2.1.5.1316-03.
- 21 Окружающая среда и здоровье. Опыт сотрудничества стран-членов СЭВ в области гигиены воды. М. 1985.- С. 33-69.
- 22 Г.П. Зарубин. Ю. В. Новиков, Современные методы очистки и обеззараживания питьевой воды. М. "Медицина", 1976.- с.190.
- 23 Г.Н.Красновский и др. Методические рекомендации по гигиенической оценке галогенсодержащих органических соединений, в частности алифатических и тригалометанов (ТГМ) в питьевой воде. В кн. Гигиеническая оценка вредных веществ в воде. М.. 1987. - С.81-115.
- 24 Отчет «Гигиеническая оценка технологии совместной обработки питьевой воды диоксидом хлора и хлором на стадии опытно-промышленных испытаний МУП «Водоканал» г. Нижнего Тагила». 2004 г.
- 25 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования» ГН 2.1.5.2280-07 и «Ориентировочные допустимые уровни (ОДУ) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования» ГН 2.1.5.1316-03.
- 26 Гигиеническая оценка материалов реагентов оборудования, технологий, используемых в системах водоснабжения. Методические указания 2.1.4.783-99. МЗ РФ М.- 1999.

- 27 Обоснование гигиенических нормативов химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. МУ 2.1.5.720-98 МЗ РФ. М.. 1998.
- 28 Обоснование гигиенических нормативов химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. МУ 2.1.5.720-98 МЗ РФ. М.. 1998.
- 29 Мокиенко А.В., Петренко Н.Ф., Гоженко А.И. Хлориты в питьевой воде (Обзор литературы и результатов собственных исследований)// Питьевая вода. - №6 2004. -С. 17-22.
- 30 Петренко Н.Ф., Мокиенко А.В. Диоксид хлора: применение в технологиях водоподготовки/ Монография. Одесса: Изд-во «Optimum», 2005. - С. 62-63.
- 31 Методические указания МУК 4.2.1018-01- «Санитарно-микробиологический анализ питьевой воды".
- 32 Методические указания МУК 4.2.1884-04 «Санитарно-микробиологический и санитарно-паразитологический анализ воды поверхностных водных объектов".

ПРИЛОЖЕНИЯ:

приложение № 1

Свидетельство о государственной регистрации.

Методика определения совместного содержания диоксида хлора и хлорит-иона колориметрическим методом с о-толидином, с последующим вычитанием из полученного результата содержания диоксида хлора».

Диоксид хлора дает с *o*-толидином при pH 1,9 желтую окраску, интенсивность которой пропорциональна содержанию ClO_2 . Чувствительность определения 0,05 мг/л.

Мешающие влияния:

Определению мешает свободный хлор, который удаляют щавелевой кислотой (вариант А) или малоновой кислотой (вариант Б). При значительном избытке хлора ни один из этих методов применить нельзя. Определению по варианту А мешает присутствие кальция в количествах превышающих 100 мг/л, так как он осаждается щавелевой кислотой. В таких случаях применяют вариант Б. Хлориты реагируют подобно двуокиси хлора.

Аппаратура:

Фотометр с фиолетовым светофильтром ($\lambda = 420$ нм).

Кюветы с толщиной слоя не менее 2 см.

Реактивы:

-*о*-толидин, 0,1%-ный раствор. Растирают в ступке 1 г *о*-толидина ч.д.а. с 5 см³ разбавленной (1:4) НСl ч.д.а. до состояния жидкой пасты. Добавляют 200 см³ дистиллированной воды, когда *о*-толидин растворится, переливают смесь в мерную колбу емкостью 1 л и разбавляют дистиллированной водой примерно до 450 см³. Добавляют 500 см³ разбавленной (1:4) соляной кислоты ч.д.а. и доводят объем метки дистиллированной водой. Раствор хранят в темной склянке.

-*Серная кислота* ч.д.а., разбавленная (1:9).

-*Щавелевая кислота*, насыщенный раствор (для варианта А). Раствор 10 г (COOH)₂ × 2H₂O ч.д.а. в 100 см³ дистиллированной водой.

-*Малоновая кислота*, 1%-ный раствор (для варианта Б). Растворяют 1 г малоновой кислоты в дистиллированной воде и разбавляют раствор до 100 см³.

-*Двуокись хлора*, стандартный раствор. Целесообразно иметь основной раствор - в 1 см³ которого содержится 0,01 мг ClO₂.

Градуировочная кривая.

В несколько колб отмеривают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 см³ рабочего стандартного раствора (или иные соответствующие количества, если в 1 см³ этого раствора содержится не точно 0,01 мг ClO₂) с таким расчетом, чтобы при дополнении содержимого колб дистиллированной водой до 100 см³ получить серию стандартных растворов с концентрацией 0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 см³ ClO₂ в 1 л. Эти стандартные растворы обрабатывают согласно варианту А или Б. Вычитают оптическую плотность холостого раствора (дистиллированная вода с реактивами) и строят график в координатах оптическая плотность – концентрация ClO₂.

Ход определения.

Вариант А (с использованием щавелевой кислоты). К 100 см³ прозрачной пробы (или к меньшему ее объему, дополненному до 100 см³ дистиллированной водой) добавляют 0,5 см³ разбавленной серной кислоты, 5 см³ насыщенного раствора щавелевой кислоты и через 10 мин приливают 1 см³ раствора о-толидина. Через 5-10 мин измеряют оптическую плотность. Вычитают из нее оптическую плотность холостого определения с дистиллированной водой и по градуировочному графику находят содержание ClO₂.

Вариант Б (с использованием малоновой кислоты). К 100 см³ прозрачной пробы (или к меньшему ее объему, дополненному до 100 см³ дистиллированной водой) добавляют 2 см³ раствора малоновой кислоты и через 3 мин – 1 см³ раствора о-толидина. Выждав еще точно 3 мин, измеряют оптическую плотность. Вычитают из нее оптическую плотность холостого раствора (дистиллированная вода с реактивами) и по калибровочному графику находят содержание ClO₂.

Расчет:

Содержание двуокиси хлора (x) в мг/дм³ вычисляют по формуле:

$$x = \frac{c \times 100}{V}$$

где:

c - содержание ClO₂, найденное по калибровочному графику, мг/дм³;

V - объем пробы, взятой для анализа, см³;

100 - объем, до которого разбавлена проба, см³.

Округление результатов:

Диапазон	мг/дм ³	0,05-1,0	1,0-2,0	2,0-5,0	5,0-10,0
Округление	мг/дм ³	0,05	0,1	0,2	0,5

Результат полученный этим методом дает нам сумму диоксида хлора и хлорит-иона. Содержание хлорит-ионов определяется по разнице содержания диоксида хлора методом с DPD и с о-ртотоледином.

Результаты полученные этими методами подтверждаются исследованиями шифрованных проб с добавкой стандартных образцов диоксида хлора и хлорита-иона.

Источник: «Унифицированные методы анализа вод.» Ю.Ю. Лурье.

приложение № 4

Методика определения содержания хлорит-иона методом йодометрического титрования.

В минерально-кислых растворах (и в уксуснокислых при достаточной продолжительности взаимодействия) хлориты и гипохлориты вытесняют йод из иодида калия.

Хлораты этой реакции не мешают.

При отсутствии гипохлорит-ионов определяются только хлорит-ионы. В случае присутствия гипохлорит-ионов их содержание вычитается из результатов определения.

Ход определения.

Определение проводят также, как и определение «активного хлора» в питьевой воде по ГОСТ 18190-72 Вода питьевая. «Методы определения содержания остаточного активного хлора.» п.2 «Йодометрический метод».

Расчет.

Содержание хлорит-ионов (x) в мг/дм³ вычисляют по формуле:

$$x = \frac{V_I K 0,1686 \times 1000}{V}$$

где:

V - объем пробы воды взятый для анализа;

V_I - объем 0,01н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного при последнем титровании (титруется выделившийся йод), мл;

K - поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата к точно 0,01 н.;

0,1686- число миллиграммов хлорит-ионов, эквивалентное 1 см³ 0,01 н. раствора тиосульфата.

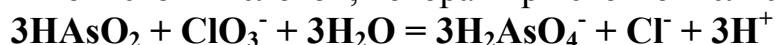
Источник: «Унифицированные методы анализа вод.» Ю.Ю. Лурье.

приложение № 5

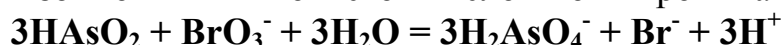
Методика определения в воде хлорат-иона титриметрическим методом с использованием мышьяка (III) и бромид-бромата.

Сущность метода.

Если к воде, содержащей хлораты, прибавить соляную кислоту и в избытке мышьяковистую, то все хлорат-ионы будут количественно восстановлены мышьяковистой кислотой, которая при этом окисляется до мышьяковой кислоты:



Избыток мышьяковистой кислоты оттитровывают броматом калия:



Как только вся мышьяковистая кислота окислится до мышьяковой, первая прибавленная капля раствора бромата калия вызовет выделение брома:



который обесцвечивает метиловый оранжевый, прибавленный в раствор в качестве индикатора. Исчезновение розовой окраски индикатора хорошо заметно.

Так как вместе с хлорат-ионами титруются гипохлорит- и хлорит-ионы, то на них при расчете результата анализа вводят соответствующую поправку, учитывая содержание этих ионов.

Реактивы:

-Арсенит натрия, 0,01 н. раствор,

-Бромат калия, 0,01 н. раствор. Навеску 0,2784 г KBrO_3 растворяют в дистиллированной воде и объем раствора доводят до 1 л. Титр этого раствора устанавливают по 0,01 н. раствору арсенита натрия следующим образом. В коническую колбу наливают из бюретки, точно отмеривая, 20 см³ 0,01 н. раствора NaAsO_2 , раствор сильно подкисляют соляной кислотой, нагревают до 60°C, прибавляют несколько капель метилового оранжевого и титруют раствором KBrO_3 до обесцвечивания. В конце титрования прибавляют KBrO_3 нужно очень медленно при постоянном помешивании.

В минерально-кислых растворах (и в уксуснокислых при достаточной продолжительности взаимодействия) хлориты и гипохлориты вытесняют йод из йодида калия.

Хлораты этой реакции не мешают.

-Бромид калия,

-Соляная кислота плотностью 1,19 г/см³,

-Метиловый оранжевый, 0,1%-ный раствор.

Ход определения.

Объем анализируемой воды (100 см³) переносят в коническую колбу, прибавляют 15,0 см³ раствора арсенита натрия 0,05 г бромид калия и 14 см³ концентрированной соляной кислоты. Раствор кипятят при слабом нагревании 15 мин, прикрыв колбу воронкой. После этого жидкость охлаждают до 60°C и прилив несколько капель раствора метилового оранжевого, медленно, при непрерывном перемешивании оттитровывают избыток мышьяковистой кислоты раствором бромата калия до исчезновения розовой окраски.

Расчет.

Содержание хлорат-ионов (x) в мг/дм³ вычисляют по формуле:

$$x = \frac{(15 - V_{IK}) 0,1391 \times 1000}{V}$$

где:

V_{IK} - объем 0,01н. раствора бромата калия, израсходованного на обратное титрование, см³;

K- поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора бромата калия к точно 0,01 н.;

V- объем пробы воды взятой для анализа;

0,1391- число миллиграммов хлорат-ионов, эквивалентное 1 см³ 0,01 н. раствора бромата.

Источник: «Химический анализ производственных сточных вод» Ю.Ю. Лурье. Изд. «Химия», г. Москва

приложение №6

Методика выполнения измерений массовой концентрации хлорит- и хлорат-ионов в воде питьевой методом ионной хроматографии.

Свидетельство №26-08 от 04.03.2008

ФР.1.31.2005.01737

1. Объекты исследования.

Настоящая методика выполнения измерений распространяется на воду питьевую централизованного водоснабжения, воду бутилированную и устанавливает определение массовой концентрации хлорит- и хлорат-ионов методом ионной хроматографии.

2. Диапазон измерений.

Метод обеспечивает получение результатов измерений массовой концентрации хлорит- и хлорат-ионов в воде питьевой центрального водоснабжения и воде питьевой бутилированной на уровне не менее ¼ ПДК. Значения ПДК ионов (СанПиН

2.1.4.1074-01) в воде питьевой централизованной системы водоснабжения представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Диапазоны измерения концентраций анализируемых ионов и их ПДК в соответствии с СанПиН 2.1.4.1074-01.

Анализируемый ион	Диапазон массовой доли	ПДК, мг/л
хлорит-ион, ClO_2	50 ÷ 200 ppb (мкг/л)	0,2
хлорат-ион, ClO_3	5,0 ÷ 20 ppm (мг/л)	20,0

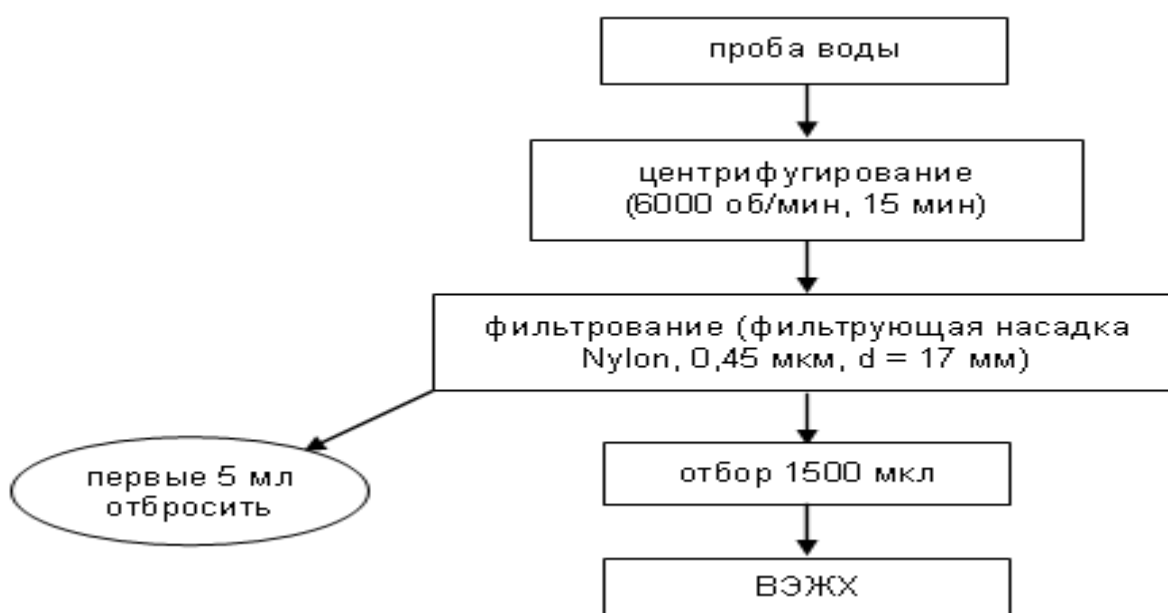
3. Пробоподготовка

Отбор и хранение проб воды питьевой центрального водоснабжения и воды питьевой бутилированной производятся в пластиковые емкости с плотными крышками. Для получения достоверных результатов анализа емкости предварительно ополаскивают не менее чем 5 полными объемами отбираемой пробы, затем наполняют пробой, не допуская свободного объема воздуха под крышкой. Рекомендуется для каждой точки пробоотбора использовать одну и ту же емкость.

Пробоподготовка для пробы воды состоит из этапов отбора пробы, центрифугирования (в случае визуального обнаружения взвешенных частиц или осадка в пробе), фильтрования супернатанта или отобранной пробы при помощи одноразового пластикового шприца с фильтрующей нейлоновой насадкой и последующего хроматографического разделения.

Хранение проб производят в пластиковых емкостях с плотными крышками.

Блок-схема процедуры пробоподготовки



4. Проведение хроматографического анализа

4.1. Оборудование и условия для проведения ВЭЖХ-анализа градуировочных растворов ионов, подготовленной пробы воды.

Метод основан на ионообменных процессах, приводящих к разделению ионов на разделительных ионообменных хроматографических колонках, заполненных ионообменником соответствующего типа.

Для хроматографического анализа хлорит- и хлорат-ионов необходимо использовать ионную хроматографическую систему (ионный хроматограф) с кондуктометрическим детектором и системой подавления фоновой электропроводности элюента для анионного анализа.

Для проведения анализа предварительно готовят градуировочные растворы (для приготовления градуировочных растворов целесообразно использовать стандартные сухие вещества); проводят пробоподготовку; подготавливают к работе прибор.

Перед проведением хроматографического анализа в прибор, собранный в соответствии с инструкцией по эксплуатации, должны быть установлены последовательно две аналитические колонки.

Оборудование:

- хроматограф ионный «Стайер» с кондуктометрическим детектором;
- персональный компьютер с установленным программным обеспечением «МультиХром для Windows XP» версии 1.5 или 2х.

Условия:

- изократический режим;
- две последовательно установленные колонки «Аквилайн А1.2» 150х4,6 мм;
- защитная колонка «Аквилайн А1.2» 8х3,0 мм;
- подвижная фаза: раствор натрия углекислого концентрации 1,8 ммоль/л и натрия углекислого кислого концентрации 1,7 ммоль/л;
- скорость потока: 1,1-1,3 мл/мин;
- объем петли: 500 мкл;
- детектирование: кондуктометрическое с подавлением фоновой электропроводности элюента.

Градуировку проводят по градуировочным растворам (во всем диапазоне определяемых концентраций) не реже 1 раза в квартал, а также при использовании новой партии реактивов, замене колонок и после ремонта хроматографа.

4.2. Определение количественного содержания ионов в пробе воды.

Для определения количественного содержания компонентов пробы (хлорит- и хлорат-ионов) проводят хроматографический анализ одного из градуировочных растворов и далее хроматографический анализ подготовленной пробы. Для достоверности измерений хроматографический анализ как градуировочного раствора, так и подготовленной пробы проводят не менее 2 раз подряд.

Используя установленное программное обеспечение – «МультиХром для Windows XP» в отчете или над пиком (в зависимости от установок опций «ВИД») по окончании измерения автоматически определяется результат в виде концентрации определяемых ионов.

Для получения результата необходимо провести как минимум два параллельных измерения (получить две хроматограммы).

За результат измерений принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений (см. текст МВИ).

приложение №2

Инструкция по применению «ТвинОксида 0,3% раствор диоксида хлора».