МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ

Н А К А З

30.07.2007 № 430

Про затвердження методичних рекомендацій "Санітарно-епідеміологічний нагляд за знезаражуванням води у системах централізованого господарсько-питного водопостачання діоксидом хлору"

Відповідно до статті 40 Закону України "Про забезпечення санітарного та епідеміологічного благополуччя населення", з метою науково-методичного забезпечення державного санітарно-епідеміологічного нагляду **НАКАЗУЮ:**

1. Затвердити методичні рекомендації "Санітарно-епідеміологічний нагляд за знезаражуванням води у системах централізованого господарсько-питного водопостачання діоксидом хлору" (додаються).

2. Департаменту державного санітарно-епідеміологічного нагляду (Пономаренко А.М.) ці методичні рекомендації довести до відома керівників установ і закладів державної санітарно-епідеміологічної служби, міністерств, інших центральних органів виконавчої влади в установленому порядку.

3. Контроль за виконанням наказу покласти на директора Департаменту державного санітарно-епідеміологічного нагляду Пономаренка А.М.

Перший заступник Міністра,
головний державний
санітарний лікар України С.П.Бережнов

ЗАТВЕРДЖЕНО

Наказ МОЗ України

30.07.2007 № 430

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

"Санітарно-епідеміологічний нагляд за знезаражуванням води у системах централізованого господарсько-питного водопостачання діоксидом хлору"

1. Загальні положення

1.1. Методичні рекомендації "Санітарно-епідеміологічний нагляд за знезаражуванням води у системах централізованого господарсько-питного водопостачання діоксидом хлору" (далі - методичні рекомендації) призначені для використання фахівцями державної санітарно-епідеміологічної служби при здійсненні державного санітарно-епідеміологічного нагляду за експлуатацією систем централізованого господарсько-питного водопостачання, а також можуть використовуватись іншими суб'єктами відносин у сфері питної води та питного водопостачання.

1.2. Проблема забезпечення населення України доброякісною питною водою надзвичайно гостра і зумовлена, насамперед, такими чинниками, як низьке питоме водозабезпечення територій, еколого-гігієнічні проблеми джерел питного водопостачання, відсутність сучасних технологій водопідготовки та відповідної нормативно-методичної документації.

Протягом останнього 10-річчя (1995-2004 роки) в Україні було офіційно зареєстровано 61 спалах гострих кишкових інфекцій, пов'язаних з водним фактором передачі збудника. Постраждало 8083 осіб, у тому числі - 50,2% діти. За інтенсивністю епідемічного процесу найбільш масовими були спалахи ротавірусної інфекції - 40,5% (3353 особи) від загальної кількості постраждалих та вірусного гепатиту А (далі - ВГА) - 34,8% (2814 особи). Спалахи реєструвались на 17 адміністративних територіях усіх регіонів України. За 10 років кількість зареєстрованих випадків ВГА сягнула 550 тисяч осіб. Сумарні збитки тільки за цією патологією оцінюються у 3,19 млрд. грн. [1].

Враховуючи викладене, в Державних санітарних правилах і нормах "Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання", затверджених наказом МОЗ від 23.12.96 № 383, зареєстрованим в Міністерстві юстиції України 15.04.97 за № 136/1940 (далі ДСанПіН № 383-96), у порівнянні з ГОСТ 2874-82 "Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством" (далі ГОСТ 2874-82) передбачено суттєве доповнення переліку епідемічних показників безпеки питної води, що, зокрема, регламентують відсутність в ній вірусів.

Всесвітньою організацією охорони здоров'я визнано, що ефективне знезаражування води - це першочерговий захід водопідготовки, тому що: "Инфекционные болезни, вызванные патогенными бактериями, вирусами, простейшими или паразитарными агентами, являются наиболее типичными и широко распространенными факторами риска для здоровья, связанными с питьевой водой" [2].

1.3. Для реалізації гігієнічних вимог до якості питної води необхідно впровадити в практику водопідготовки сучасні ефективні технології очистки та знезаражування води.

Сучасні гігієнічні критерії оцінки знезаражування питної води полягають у наступному:

- безумовна ефективність бактеріцидної дії по відношенню до вегетативних та спорових форм мікроорганізмів, вірусів, цист кишкових найпростіших тощо;

- наявність післядії, що визначає епідемічну надійність засобу (відсутність явища реактивації, ефективність знезаражування води по відношенню до вторинного мікробного забруднення);

- відсутність гігієнічно значущих змін фізико-хімічного складу та органолептичних властивостей обробленої води при збереженні показника її фізіологічної повноцінності;

- відсутність явищ деструкції та трансформації хімічного складу знезараженої води, її токсичної дії у найближчому та в далекому майбутньому на організм людини;

- наявність супровідних сприятливих ефектів (дезодорації, зниження каламутності, кольоровості, концентрації органічних та неорганічних забруднювачів та ін.) [3].

На сьогодні в Україні основним засобом знезаражування води централізованого господарсько-питного водопостачання є хлорування [4, 5, 6]. Результати наукових досліджень свідчать, що хлорування води, як метод знезаражування, має істотні недоліки, до яких, насамперед, відносять утворення токсичних хлорорганічних сполук, низьку віруліцидну та протозооцидну активність, формування хлоррезистентної мікрофлори [7-12].

Згідно з положеннями Закону України "Про питну воду та питне водопостачання" від 10.01.2002 № 2918-III одним із принципів державної політики у сфері питної води та питного водопостачання є: "Наближення вимог державних стандартів на питну воду, технологій виробництва питної води, а також засобів вимірювання і методів оцінки до відповідних стандартів, технологій, засобів і методів, прийнятих у Європейському Союзі".

Альтернативою хлору є діоксид хлору, який широко застосовують у країнах Європейського Союзу, США тощо. Знезаражена діоксидом вода відповідає сучасним гігієнічним вимогам [9-12].

1.4. В СРСР та в Україні, з метою підвищення ефективності знезараження та попередження утворення специфічних запахів у воді, використання діоксиду хлору рекомендовано "Инструкцией по контролю за обеззараживанием хозяйственно-питьевой воды и за дезинфекцией водопроводных сооружений хлором при централизованном и местном водоснабжении", затвердженою заступником головного

державного санітарного лікаря СРСР 25.11.1967. На сьогодні цей спосіб знезараження води знаходить все більше застосування в практиці водопідготовки, що викликає необхідність посилення державного санітарно-епідеміологічного нагляду за його впровадженням.

1.5. Методичні рекомендації щодо проведення державного санітарно-епідеміологічного нагляду за знезаражуванням води у системах централізованого господарсько-питного водопостачання діоксидом хлору розроблені в Україні вперше.

2. Фізико-хімічні властивості та токсикологічна характеристика діоксиду хлору

Діоксид хлору, оксид хлору (IV), двоокис хлору - ClO_2,

молярна маса 67,457 г/моль, при нормальних умовах - газ

жовто-зеленого кольору, з різким запахом; температура кипіння

+11 град. С, густина газу відносно повітря 2,326,

окислювально-відновлювальний потенціал (ОВП) - 1,5 Вт; розчинність

у воді при 25 град. С - 81,6 г/куб.дм [12, 14].

Діоксид хлору при розчиненні у воді не гідролізується, залишається як молекулярно розчинений газ у інтервалі pH = 6-9, характерному для питної води, а у лужному середовищі (pH >= 11) протікає реакція окислювально-відновного диспропорціювання з утворенням хлоритів та хлоратів [12, 14].

Діоксид хлору - відносно нестійкий газ, його неможливо стиснути і перетворити в рідину, при об'ємній концентраціїї у повітрі >= 10% може вибухнути.

Розчини діоксиду хлору з концентраціями 20-30 г/куб.дм нестабільні; розбавлені розчини (до 1 г/куб.дм) відносно стійкі. Фактори, що впливають на стабільність цих розчинів - pH, висока температура та дія світла [11, 12, 14].

На відміну від хлору діоксид хлору окислює органічні речовини з утворенням органічних сполук, що містять кисень (спирти, кетони, альдегіди та ін.), не утворює хлорорганічні речовини (ТГМ, хлорфеноли тощо), не реагує з аміаком та солями амонію з утворенням хлорамінів; не реагує з бромідами з утворенням броматів на відміну від озону [12, 14].

У процесі окислення та знезаражування діоксид хлору

- -

відновлюється до хлорит-аніону (ClO_2^-) та хлорид-аніону (Cl^-);

-

можливе утворення незначної кількості хлорат-аніону (ClO_3^-) та

гіпохлорит-аніону (ClO^-) [12, 14].

За даними ВООЗ рекомендована концентрація діоксиду хлору в питній воді не встановлена у зв'язку з його швидким розпадом. Тимчасово рекомендована величина для хлоритів (0,2 мг/куб.дм) забезпечує достатній захист від потенційної токсичності діоксиду хлору: "Эта величина рассматривается как временная, поскольку применение диоксида хлора в качестве обеззараживающего средства может приводить к превышению ориентировочной величины для хлорита, но трудности, связанные с соблюдением рекомендуемой величины, никогда не должны ставить под угрозу необходимое обеззараживание" [4].

Установлено, що пороговою концентрацією діоксиду хлору за впливом на запах води є 0,45-0,40 мг/куб.дм. Присмак інтенсивністю 1-2 бали виявляється при більш високих концентраціях цієї сполуки у воді [12].

В Україні для води об'єктів господарсько-питного та культурно-побутового водокористування гранично-допустима концентрація (далі - ГДК) хлорит-аніонів складає 0,2 мг/куб.дм, хлорат-аніонів - 20 мг/куб.дм [24].

Хлорит-аніони, що потрапляють із стічними водами до природних водоймищ, швидко відновлюються до хлорид-аніонів і тому безпечні для довкілля [12, 21].

За нормативами США (IBWA, FDA, EPA) для питної води концентрація залишкового діоксиду хлору та хлорит-аніону не повинна перевищувати 1,0 та 0,8 мг/куб.дм відповідно [12, 25].

За рекомендаціями ВООЗ (2004 р.) [26] залишкові концентраціїї хлорит-аніону та хлорат-аніону не повинні перевищувати 0,7 мг/куб.дм.

Діоксид хлору (газ) - сполука 1-го класу небезпечності, ГДК у повітрі робочої зони складає 0,1 мг/куб.м [7, 16].

3. Технологічні регламенти застосування діоксиду хлору для знезаражування питної води

Стандартний процес підготовки питної води, що застосовується на більшості підприємств (водоканалів), що готують воду централізованого господарсько-питного водопостачання, складається з передокислення, реагентної обробки, коагуляції, осадження, фільтрації через піщаний фільтр та кінцевого знезаражування (постзнезаражування) [7].

Діоксид хлору використовують у технології підготовки питної води як на стадії передокислення, так і на стадії постзнезаражування.

На стадії передокислення природної води діоксид хлору застосовують у концентраціях 0,5-5,0 мг/куб.дм, що покращує процес коагуляції, видаляє залізо та марганець, запобігає росту водоростей, забезпечує деструкцію деяких токсичних органічних речовин, не призводить до утворення в питній воді тригалогенметанів та інших хлорорганічних сполук [12-14].

Можливий надлишок хлоритів видаляють при фільтруванні через активоване вугілля або відновленням його до хлоридів при дозуванні у воду сульфітів, солей двовалентного заліза та інших відновлювачів [12, 14].

Для знезаражування води, що пройшла очистку, застосовують концентрації 0,1-0,5 мг/куб.дм, при яких залишкові концентрації хлоритів відповідають гігієнічним нормативам [11-14].

При знезаражуванні води діоксидом хлору залишкова концентрація реагенту 0,05-0,1 мг/куб.дм після 15-30 хв. контакту забезпечує мікробіологічну якість води [12, 14].

Знезаражування води діоксидом хлору сприяє видаленню та запобігає утворенню біоплівок на внутрішній поверхні труб водорозподільних мереж значної довжини [17, 18], особливо враховуючи їх незадовільний санітарно-технічний стан [19, 20].

Для знезаражування води використовують комбіноване застосування діоксиду хлору з іншими окислювачами - озоном, хлором, що попереджує утворення хлоритів, тригалогенметанів, а також зменшує витрати реагентів [21-23].

Застосування діоксиду хлору для знезаражування води в технологічній схемі обробки води пов'язане з перевагами, які він має в порівнянні з газоподібним хлором [11, 12]:

- незалежність окислювально-відновлювального потенціалу від pH води;

- значно нижчі концентрації, необхідні для знезаражування води;

- висока біоцидна активність по відношенню до всіх форм мікроорганізмів, включаючи віруси, спори, цисти найпростіших, мікроводорості тощо;

- тривалий пролонгований бактеріцидний ефект у водопровідних мережах;

- запобігання утворенню біоплівок та їх видалення у водопровідних мережах;

- покращення органолептичних (присмак, запах, кольоровість, каламутність) властивостей води;

- відсутність утворення токсичних хлорорганічних сполук;

- відсутність реакції з аміаком та іонами амонію з утворенням хлорамінів;

- екологічна безпечність (хлорити як похідні діоксиду хлору в навколишньому середовищі відновлюються до хлоридів).

3. Генерування діоксиду хлору та дозування його у воду

Для обробки води діоксид хлору одержують на місці використання у вигляді водного розчину за допомогою спеціального обладнання, яке призначене для синтезу розчину діоксиду хлору, розбавлення в разі необхідності та дозування його в проточну водопровідну систему або до резервуару з водою.

До найбільш розповсюджених методів промислового одержання діоксиду хлору відносяться окислення хлоритів або відновлення хлоратів.

Метод отримання діоксиду хлору з хлориту натрію та соляної кислоти найчастіше використовується для знезаражування питної води. Цей метод відповідає вимогам до якості розчину, піддається автоматизації, контролю, безпечний в експлуатації [11, 12]. Хімізм даного процесу наступний:

$$5\ NaClO_2 + 4\ HCl = 4\ ClO_2 + 5\ NaCl + 2\ H_2O$$

Для повного перетворення хлорит-аніону у діоксид хлору застосовують 300% надлишок соляної кислоти у порівнянні зі стехіометричними кількостями. Водневий показник (pH) реакційного середовища повинен мати значення 0,5-1,0.

Складовою частиною обладнання є генератори для синтезу діоксиду хлору, де виробляється 2% розчин діоксиду хлору із розбавлених водних розчинів хлориту натрію (7,5%), соляної кислоти (9%) або концентрованих водних розчинів хлориту натрію (24,5%), соляної кислоти (30-38 %) та води, що залежить від продуктивності водоочисних споруд.

Генератори повністю автоматизовані і працюють за принципом пропорційного генерування та дозування залежно від потоку води, що обробляється, та дози діоксиду хлору, що необхідна для знезаражування.

Зразок технологічної схеми генерування діоксиду хлору, де використовують розбавлені реагенти, наведено на рисунку.

Реагенти (7,5% розчин хлориту натрію і 9% розчин соляної кислоти) з окремих ємностей (1) подаються дозуючими всмоктуючими насосами (3) до генератора діоксиду хлору (4), який знаходиться на стінній панелі (5). Отриманий діоксид хлору у вигляді 2% розчину розбавляється у байпасній лінії водою (6) до необхідної концентрації і надходить до пристрою (8) для вприскування у трубопровід дозування (12) і далі безпосередньо у водовід.

Усі технологічні операції знаходяться під контролем мікропроцесора управління (9), який регулює дозування реагентів всмоктуючими насосами (3) через датчики ємностей (2), контролює тиск води за даними ротаметра (7) та витратоміра (10), концентрацію діоксиду хлору у воді від датчика (11) і залежно від цих даних регулює відповідне генерування діоксиду хлору. Для надійності експлуатації передбачена комплектація резервним генератором, який автоматично вмикається при вилученні із експлуатації основного генератора.

Для синтезу діоксиду хлору з високими виходами використовують метод взаємодії концентрованих розчинів хлориту натрію з газоподібним хлором під вакуумом. Отримані розчини діоксиду хлору містять залишковий хлор < 5% від отриманого діоксиду хлору, але контроль за реакцією ускладнюється.

Процес хлорит/хлор, з одного боку, дає високі виходи діоксиду хлору та низькі концентрації залишкового хлору, з другого - значно ускладнює обладнання та підвищує ризик небезпеки експлуатації складної системи [12].

Рис. Принципова технологічна схема виробництва діоксиду хлору (ДХ)

5. Порядок впровадження технології знезаражування води діоксидом хлору

5.1. Для впровадження технології знезаражування води діоксидом хлору на підприємстві необхідним є проведення попередніх досліджень із залученням фахівців науково-дослідних установ, акредитованих та атестованих у системі державної санітарно-епідеміологічної служби Міністерства охорони здоров'я України.

5.2. На основі проведених досліджень фаховими проектними установами/організаціями відповідно до ТУ У 45.6-30778131-003:2007 "Водозабезпечення очисне за допомогою діоксиду хлору. Технічні умови" розробляються проект та технологічний регламент для підприємства (водоканалу, водоочисної станції тощо), як експлуатаційної організації. Проект та технологічний регламент узгоджуються відповідно до чинного законодавства, зокрема при здійсненні запобіжного державного санітарно-епідеміологічного нагляду.

5.3. Обладнання для генерування та дозування діоксиду хлору, а також вихідні реагенти (хлорит натрію, соляна кислота) повинні відповідати вимогам чинного законодавства, зокрема мати позитивні висновки державної санітарно-епідеміологічної експертизи та регламенти використання в галузі питного водопостачання.

5.4. Монтаж та запуск обладнання для генерування та дозування діоксиду хлору проводиться на основі вимог ТУ У 45.6-30778131-003:2007 "Водозабезпечення очисне за допомогою діоксиду хлору. Технічні умови".

6. Порядок здійснення поточного державного санітарно-епідеміологічного нагляду та лабораторно-виробничого контролю за якістю води, що знезаражена діоксидом хлору

6.1. Основною метою знезаражування діоксидом хлору води централізованого господарсько-питного водопостачання є епідемічна безпека, хімічна нешкідливість та сприятливі органолептичні властивості питної води.

6.2. Знезаражування діоксидом хлору води централізованого господарсько-питного водопостачання необхідно проводити, коли:

- вода джерел водопостачання є епідемічно небезпечною, тобто містить патогенні бактерії, віруси, цисти кишкових найпростіших тощо;

- вода джерел водопостачання має підвищений вміст органічних речовин (для попередження утворення хлорорганічних сполук);

- вода має лужне значення водневого показника;

- водорозподільна мережа знаходиться у незадовільному санітарно-технічному стані.

6.3. У загальному випадку доза діоксиду хлору, що вводиться в очищену воду (резервуар чистої води), не повинна перевищувати 0,5 мг/куб.дм.

6.4. Доза діоксиду хлору, що вводиться на стадії передокислення, визначається експериментально, залежно від якості природної води.

6.5. У загальному випадку залишкові концентрації:

- діоксиду хлору у воді після 15-30 хв. контакту повинні мати значення не менше 0,1 мг/куб.дм;

- діоксиду хлору у всіх точках водорозподільних мереж повинні бути не менше 0,05 мг/куб.дм;

- хлоритів у воді, що надходить до споживачів, не повинні перевищувати 0,2 мг/куб.дм.

6.6. При здійсненні поточного санітарно-епідеміологічного нагляду та лабораторно-виробничого контролю за якістю води, що знезаражена діоксидом хлору, необхідно дотримуватись вимог відповідних нормативних документів - ГОСТ 2874-82, ДСанПіН № 383.

6.7. Доза діоксиду хлору, що вводиться для знезаражування та залишкова концентрація його в воді після резервуару чистої води перед подачею в водопровідну мережу визначаються автоматичними аналізаторами та реєструються в спеціальному журналі за визначеним інтервалом часу.

6.8. При проведенні лабораторно-виробничого контролю залишкові концентрації діоксиду хлору та хлоритів визначають за методикою, наведеною в додатку 1.

6.9. При знезаражуванні води діоксидом хлору в дозах, які зазначені в пункті 6.5, утворення хлоратів у концентраціях, що перевищують ГДК (20 мг/куб.дм), неможливе. Отже, їх визначення необов'язкове.

6.10. У процесі експлуатації обладнання для генерування та дозування діоксиду хлору обов'язковим є виконання заходів безпеки.

7. Заходи безпеки при експлуатації обладнання

До введення обладнання в експлуатацію необхідно провести санітарно-епідеміологічну оцінку щодо відповідності виробничих приміщень та умов праці вимогам ГОСТ 12.3.002-75 "ССБТ. Процессы производственные. Общие требования безопасности", ГОСТ 12.2.003-91 "ССБТ. Оборудование производственное. Общие требования безопасности", ГОСТ 12.1.007-76 "ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности", ДСН 3.3.6.037-99 "Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку", ДСН № 3.3.6.039-99 "Державні санітарні норми виробничої загальної та локальної вібрації", СанПіН 236-96 "Державні санітарні норми і правила захисту населення від впливу електромагнітного випромінення", ДСН 3.3.6.042-99 "Державні санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень", ДБН В.2.5.-28-2006 "Інженерне обладнання будинків і споруд. Природне і штучне освітлення".

З метою захисту працюючих від впливу хімічних речовин, які можуть виділятися в повітря робочої зони при застосуванні обладнання, необхідно додержуватися вимог ГОСТ 12.1.005-88 "ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны", ГОСТ 12.4.011-78 "ССБТ. Смеси взрывоопасные. Классификация и методы испытаний".

8. Характеристика реагентів та заходи безпеки при їх використанні

8.1. Діоксид хлору (ClO_2).

8.1.1. ГДК діоксиду хлору в повітрі робочої зони складає 0,1 мг/куб.м. Поява діоксиду хлору в повітрі робочої зони можлива тільки в тих виняткових випадках, коли відбувається одночасний розлив та змішування обох вихідних реагентів. Для попередження цих ситуацій необхидно зберігати реагенти в окремих складських приміщеннях згідно відповідних вимог для зберігання хімічних реагентів.

8.1.2. 2%-ий водний розчин діоксиду хлору, що отримують у генераторах, є безпечним для обслуговуючого персоналу.

8.1.3. Всі генератори діоксиду хлору мають системи дозування реагентів і діоксиду хлору, які автоматчино припиняють роботу генератора при аварійних або інших (нестача реагентів) ситуаціях.

8.1.4. Окремі приміщення, де розташовані генератор діоксиду хлору і склад реагентів, повинні бути обладнані примусовою витяжною вентиляцією з кратністю обміну повітря 1 : 6.

8.1.5. Ємності з розчинами реагентів повинні бути герметично закриті.

8.1.6. Під кожною із ємностей з робочими реагентами повинні бути піддони для попередження випадкового розливання реагенту/реагентів на підлогу.

8.1.7. При випадковому розливанні реагенту/реагентів на підлогу необхідно забезпечити умови для його ліквідації (пп. 8.2.5., 8.3.3.).

8.1.8. Засобом захисту дихальних шляхів при появі запаху діоксиду хлору у повітрі робочої зони є протигаз з активованим вугіллям.

8.2. Хлорит натрію ($NACl_2O$).

8.2.1. Для синтезу діоксиду хлору використовують водний розчин хлориту натрію з концентрацією 24,5% (300 г/куб.дм +- 10 г/куб.дм) або 7,5%. Це рідина практично без кольору, без запаху та осадку, має лужну реакцію та проявляє окислювальні властивості.

8.2.2. Клас небезпеки:

- при інгаляційному впливі - 2 (згідно з ГОСТ 12.1.005-88);

- при введенні до шлунку - 3 (згідно з ГОСТ 12.1.007-76);

- при нанесенні на шкіру - не визначено.

8.2.3. Затверджені в установленому порядку ГДК:

- у повітрі робочої зони - 1 мг/куб.м;

- в атмосферному повітрі населених місць - відсутній;

- у воді водоймищ - 0,2 мг/куб.дм.

8.2.4. Умови безпечного транспортування та зберігання. Хлорит натрію повинен транспортуватися в герметичній, корозійностійкій тарі з безпечними кришками, де і зберігається окремо від горючих сумішей та кислот. Тара повинна бути промаркована. Не допускається пряме попадання сонячних променів, підвищення температури, охолодження нижче 0 град. С.

8.2.5. При випадковому розливанні розчину хлориту натрію на підлогу нейтралізувати 10% - ним розчином сульфіту натрію та змити водою.

8.2.6. Не допускати попадання в очі, на шкіру, одяг.

8.3. Соляна кислота (HCl)

8.3.1. Соляна кислота є водним розчином хлористого водню, сильною кислотою, дегазує з виділенням хлористого водню. Для синтезу діоксиду хлору використовують концентрований (30-38%) або розбавлений (9%) розчини.

8.3.2. Для хлористого водню затверджені в установленому порядку ГДК:

- у повітрі робочої зони - 5 мг/куб.м;

- в атмосферному повітрі населених місць: разова - 0,05 мг/куб.м; середньодобова - 0,015 мг/куб.м.

8.3.3. При розливанні розчину соляної кислоти на підлогу нейтралізувати 10% - ним розчином гідрокарбонату натрію та змити водою.

8.3.4. Не допускати попадання в очі, на шкіру, одяг.

Директор Департаменту
державного
санітарно-епідеміологічного
нагляду А.М.Пономаренко

Додаток

до пункту 6.8

методичних рекомендацій

МЕТОД

визначення залишкових концентрацій діоксиду хлору та його похідних

Метод з використанням реактиву N,N-діетил-1,4-фенілендіамін сульфату (далі ДФД) є міжнародним стандартним методом визначення концентрацій різних окислювачів у воді [27]. Цей метод стандартизований на Україні - ДСТУ ISO 7393-1-2003 "Якість води. Визначення незв'язного хлору та загального хлору. Частина 1.

Титрометричний метод із застосуванням N,N-діетил-1,4-фенілендіаміну (ISO 7393-1:1985, IDT)".

Принцип методу полягає у взаємодії всіх форм хлору (вільного, зв'язаного, діоксиду хлору, хлорит-аніону) з ДФД з утворенням при pH <= 6,5 сполук червоного кольору.

Даний метод застосовують для визначення суми концентрацій усіх форм хлору від 0,0004 до 0,07 ммоль/куб.дм. Для визначення більш високих концентрацій воду, що досліджується, необхідно розбавляти.

При наявності у воді всіх форм хлору проводиться поступове визначення кожної із форм.

На точність визначення впливають сполуки, що здатні окислювати ДФД: бром, йод, бромаміни, йодаміни, озон, пероксид водню, хромат-, перманганат-, нітрат-аніони, катіони заліза (III) та міді (II). Для усунення впливу катіонів, що заважають, застосовують трилон Б.

ДФД-метод може бути використаний двома способами:

- титрометрично з розчином солі Мору;

- спектрофотометрично - виміром оптичної густини розчинів при довжині хвилі 515 нм.

1. Титрометричний метод.

Реактиви:

1) буферний розчин: розчиняють 24 г безводного Na HPO і 46 г

2 4

безводного KH_2PO_4 у 500 куб.см дистильованої води; додають 100 куб.см розчину трилону Б (800 мг на 100 куб.см дистильованої води); доводять розчин до 1 куб.дм дистильованою водою;

2) розчин сульфату N,N-діетил-пара-фенілендіаміна (ДФД): розчиняють 1,5 г п'ятиводневого ДФД-сульфату або 1,1 г безводного ДФД-сульфату у дистильованій воді; додають 8 куб.см 40% H_2SO_4 і доводять об'єм дистильованою водою до 1 куб.дм; зберігають без доступу світла, в посуді з темного скла;

3) розчин солі Мору: розчиняють 1,106 г $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 * 6 H_2O$ у дистильованій воді, що містить 1 куб.см 40% H_2SO_4; доводять об'єм дистильованою водою до 1 куб.дм; концентрацію цього розчину перевіряють титруванням стандартним розчином біхромату калію;

4) KI кристалічний;

5) розчин йодиду калію: розчиняють 500 мг кристалічного KI у 100 куб.см дистильованої води; зберігають в темній пляшці, у холодильнику;

6) розчин гліцину: розчиняють 10 г гліцину (амінооцтової кислоти) у 100 куб.см дистильованої води; розчин зберігають у холодильнику; при помутнінні необхідно приготувати свіжий розчин;

7) розчин сірчаної кислоти: розчиняють 5 куб.см

концентрованої H_2SO_4 у 100 куб.см дистильованої води;

8) розчин бікарбонату натрію: розчиняють 27,5 г $NaHCO_3$

у 500 куб.см дистильованої води;

9) безводний трилон Б.

Використовують реактиви кваліфікації "х.ч." або "ч.д.а".

1.1. Визначення діоксиду хлору (титрування 1). При додаванні

гліцину до води, що аналізується, усувається окислювальна дія

залишкового хлору на ДФД. Об'єм розчину солі Мору, витрачений на

це титрування, еквівалентний 1/5 вмісту діоксиду хлору у воді.

Протікає реакція відновлення діоксиду хлору до хлорит-аніону

$$ClO_2^- + e^- = ClO_2^- \quad (1).$$

До колби для титрування об'ємом 250 куб.см вносять 5 куб.см буферного розчину, 5 куб.см розчину ДФД та 200 мг сухого трилону Б, після чого туди додають 100 куб.см води, що аналізується, до якої попередньо додали 2 куб.см розчину гліцину та розмішали. Після цього швидко титрують розчином солі Мору до зникнення червоного забарвлення розчину (об'єм розчину солі Мору - V_1).

1.2. Визначення суми залишкового хлору та діоксиду хлору (титрування 2). При значеннях pH = 6,2-6,5 у присутності іодиду калію окислювальну дію на ДФД проявляють діоксид хлору, вільний та зв'язаний хлор. Протікають наступні реакції:

$$ClO_2^- + e^- = ClO_2^- \quad (1)$$

$$Cl^- + 2e^- = 2Cl^- \quad (2)$$

2

До колби для титрування об'ємом 250 куб.см вносять 5 куб.см буферного розчину, 5 куб.см розчину ДФД, додають 1 г кристалічного KI, потім 100 куб.см води, що аналізується, перемішують, залишають на 2 хв. Титрують розчином солі Мору до зникнення червоного забарвлення розчину. Об'єм розчину солі Мору V еквівалентний

2

вмісту залишкового хлору та 1/5 вмісту діоксиду хлору.

1.3. Визначення діоксиду хлору та хлоритів (титрування 3). При значеннях pH = 2-3 окислювальну дію на ДФД проявляють хлорит-аніони, що містяться у воді, яка аналізується, та утворені при попередньому титруванні. Протікає реакція

$$ClO_2^- + 4H^+ + 4e^- = Cl^- + 2H_2O \qquad (3)$$

До відтитрованого розчину (титрування 2) додають 2 куб.см H_2SO_4, через 2 хв. додають 5 куб.см розчину бікарбонату натрію.

Продовжують титрування розчином солі Мору до зникнення червоного

забарвлення розчину. Об'єм розчину солі Мору - V еквівалентний

3

вмісту хлорит-аніонів та 4/5 вмісту діоксиду хлору у воді, що

аналізується.

Таблиця 1

Розрахунок залишкових концентрацій сполук хлору (мг/куб.дм)

Окислювач	Формула розрахунку	Молярна еквівалентна маса (M e), мг/ммоль
Діоксид хлору (ClO_2)	$\frac{5}{1} V_{солі\ Мору} \times N_e \times M_e \times 10$	13,5

|сума залишкового|(V - V) x N x M x 10 | 35,5 |

|хлору | 2 1 солі Мору е | |

|----------+----------+----------|

| - |(V - 4 V) x N x M x 10| 16,86 |

|Хлорити (ClO) | 3 1 солі Мору е | |

| 2 | | |

Похибка вимірювань +- 5%.

2. Колориметричний метод. Виміри проводять при довжині хвилі 515 нм і товщині кювети 1 см. Для цього необхідно калібрувати розчини відомих титрів сполук хлору в межах 0,05-4,0 мг/куб.дм розбавленням розчинів, що містять 100 мг/куб.дм сполук хлору.

Нижче наведена інформація щодо інших методів визначення в воді діоксиду хлору та його побічних продуктів (табл. 2).

Таблиця 2

Аналітичні методи контролю діоксиду хлору та його побічних продуктів

| Назва методу | ClO | - | - | Cl | Основне | Примітки, |

| | 2 | ClO | ClO | 2 |застосування| посилання |

| | | 2 | 3 | | | |

Контроль продуктивності генераторів (концентровані розчини)						
Йодометричний	так, > 200 мг/куб.дм	так	так	так	всі	[10, 12]
Абсорбція при 445 нм	так, 200-700 мг/куб.дм	ні	ні	ні	всі	селективний метод [10, 12]
Контроль залишкових концентрацій окислювачів (розбавлені розчини)						
Фотометричний з хлорфеноловим червоним	так, 0,02-0,7 мг/куб.дм	ні	ні	ні	Питна вода, стічна	Немає перешкод при звичайних концентраціях [10, 12]
Фотометричний з хромфіолетовою	так, 0,1-1,5 мг/куб.дм	ні	ні	ні	Питна вода, стічна	Немає перешкод при звичайних

|кислотою | | | | | |концентраціях |

|---+---+---+---+---+---+---|

|Титрометричний з ДФД|так, 0,05-1,0 мг/куб.дм| так | ні | так | Питна вода,|[10, 12, 27] |

| | | | | | стічна | |

| | | | | | | |

|---+---+---+---+---+---+---|

|Фотометричний з ДФД | так, 0,1-1,0 мг/куб.дм| так | ні | так | Питна вода,|[10, 12, 27] |

| | | | | | стічна | |

|---+---+---+---+---+---+---|

|Амперометричний |так, 0,05-1,0 мг/куб.дм| ні | ні | так | Питна вода |Cl + 1/5 ClO |

|при pH = 7 | | | | | | 2 2 |

| | | | | | |[10, 12] |

|---+---+---+---+---+---+---|

|Іонна хроматографія | ні | > 0,01 | > 0,03 | ні | Питна вода,|Більш достовірний |

| | |мг/куб.дм|мг/куб.дм| | стічна |метод після |

| | | | | | |дегазації ClO [28]|

| | | | | | | 2 |

|---+---+---+---+---+---+---|

|Фотометричний |так, 0,05-1,0 мг/куб.дм| так | ні | так | Питна вода,|У присутності |

|з ортотолідином | | | | | стічна |хлоритів |

| | | | | | | |не застосовується |

| | | | | | | |[29] |

|---+---+---+---+---+---+---|

|Фотометричний |так, 0,2-10 мг/куб.дм | ні | ні | так | Питна вода,|[29] |

|з тирозином | | | | | стічна | |

ЛІТЕРАТУРА

1. Світа В. Вода як фактор передачі збудників інфекційних захворювань // СЕС профілактична медицина. - 2005. - № 3. - С. 48-50.

2. ГОСТ 2874-82. "Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством". - М.: ИПК Изд-во стандартов, 1998. - С. 3-9.

3. ДСаПіН № 383-96 "Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання". - Київ: МОЗ України - 1996. - 21 с.

4. Руководство по контролю качества питьевой воды // 2-е изд. - Том 1. Рекомендации. - Женева: Изд-во ВОЗ. - 1994. - 258 с.

5. Авчинников А.В., Жук Е.Г., Рахманин Ю.А., Михайлова Р.И. Методика комплексной гигиенической оценки комбинированных физико-химических способов обеззараживания воды // Тез. докл. IV Междунар. конгресса "Вода: экология и технология" (ЭКВАТЭК-2000). - М.: Сибико Инт. - 2000. - С. 735-736.

6. Руководство по гигиене водоснабжения / Под ред. С.Н. Черкинского. - М.: Медицина, 1975. - 328 с.

7. Кульский Л.А. Основы химии и технологии воды. - Киев: Наукова думка, 1991. - 568 с.

8. СНиП 2.04.02-84 Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. - Государственный комитет СССР по делам строительства. - Москва, 1985. - С. 39-42

9. Гончарук В.В., Потапченко Н.Г. Современное состояние проблемы обеззараживания воды // Химия и технология воды. - 1998. - Т. 20, № 2. - С. 190-213.

10. Гончарук В.В., Клименко Н.А., Савчина Л.А. и др. Современные проблемы технологии подготовки питьевой воды // Химия и технология воды. - 2006. - Т. 28, № 1. - С. 3-95.

11. Петренко Н.Ф. Гігієнічне обґрунтування застосування діоксиду хлору у технологіях водопідготовки. - Дис. ... канд. біол. наук. - 14.02.01 - гігієна (біологічні науки). - Інститут гігієни та медичної екології ім. О.М. Марзєєва АМН України, Київ, 2002.

12. Петренко Н.Ф., Мокиенко А.В. Диоксид хлора: применение в технологиях водоподготовки: Монография // Одесса: Изд-во "Optimum", 2005. - 486 с.

13. Прокопов В.А., Толстопятова Г.В., Мактаз Э.Д. Гигиенические аспекты применения диоксида хлора в питьевом водоснабжении // Химия и технология воды. - 1997. - Т. 19, № 3. - С. 275-288.

14. Chlorine dioxide Monograph.- Industrie Chimiche Caffaro. - 1997. - 92 p.

15. Инструкция по контролю за обеззараживанием хозяйственно-питьевой воды и за дезинфекцией водопроводных сооружений хлором при централизованном и местном водоснабжении: № 723а-67: Утв. зам. Главного санитарного врача 25.11.1967 / МЗ СССР. - М., 1969. - 17 с.

16. ГОСТ 12.1.005-88 "ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны".

17. Mayack L.A., Soracco R.J., Wilde E.W., Pope D.H. Comparative effectiveness of chlorine and chlorine dioxide biocide regimes for biofouling control // Water Res.- 1984. - V.18, № 5. - P. 593-599.

18. Gagnon G.A., Rand J.L., O'Leary K.C. et al. Disinfectant efficacy of chlorite and chlorine dioxide in drinking water biofilms // Water Res. - 2005 - V. 39, № 9. - P. 1809-1817.

19. Петросов В.А. Безопасность питьевого водоснабжения // Збірка доповідей Міжнародного конгресу "ЕТЕВК-2005". - 24-27 травня, м. Ялта, 2005 р. - С. 94-99.

20. Lehtola M.J., Miettinen I.T., Lampola T. et al. Pipeline materials modify the effectiveness of disinfectants in drinking water distribution systems // Water Res. - 2005. - V. 39, № 10. - P. 1962-1971.

21. Lykins B.W., Goodrich J.A., Hoff J.C. Concerns with using chlorine dioxide disinfection in the USA // Aqua. - 1990. - V. 39, № 6. - P. 376-386.

22. Bergeon Th., Cleret D., Zagoury J. et al. Postdesinfection de l'eau potable au dioxide de chlore. Qualire de l'eau distribuee et sous-produits d'oxydation // Eau. ind. nuisances. - 1997. - № 158. - P. 82-89.

23. Barbeau B., Desjardins R., Mysore C., Prevost M. Impacts of water quality on chlorine and chlorine dioxide efficacy in natural waters // Water Res. - 2005. - V. 39, № 10. - P. 2024-2033.

24. Предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочно безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. - № 2932-83. - М.: МЗ СССР. - 1983. - 61 с.

25. Зуев Е.Т., Фомин Г.С.. Питьевая и минеральная вода. Требования мировых и европейских стандартов к качеству и безопасности. - Москва: "Протектор", 2003. - 320 с.

26. Guidelines for drinking water quality. - The 3nd ed. - Vol. 1. Recommendations. - World Health Organisation. - Geneva. - 2004. - 495 p.

27. ДСТУ ISO 7393-1-2003 "Якість води. Визначення незв'язного хлору та загального хлору. Частина 1. Титрометричний метод із застосуванням N,N-діетил-1,4-фенілендіаміну (ISO 7393-1:1985, IDT)". - Каталог нормативних документів 2007. Том 1. Держспоживстандарт України.

28. 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 забрудненності (ISO 10304-4:1997, IDT)". - Каталог нормативних документів 2007. Том 1. Держспоживстандарт України.

29. Унифицированные методы исследования качества вод. СЭВ. Часть 1 // Методы химического анализа вод. - М., 1987. - 830 с.

Источник: Про затвердження методичних рекомендацій "Санітарно-епідеміологічний нагляд за знезаражуванням води у системах централізованого господарсько-питного водопостачання діоксидом хлору"