

МОНИТОРИНГ остаточного АКТИВНОГО ХЛОРА В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ

Применение хлора для обеззараживания питьевой воды позволило предотвратить распространение опасных инфекций и спасти множество жизней. Если вспомнить, что потребность в обеззараживании воды возникла на том этапе развития цивилизации, когда стали возникать крупные города и потребовалась защита их жителей от распространения инфекций с питьевой водой, то можно утверждать, что хлорирование воды обусловило путь развития нашей цивилизации на определённом этапе. За прошедшие сто лет технология обеззараживания питьевой воды стала совершеннее, появились новые виды реагентов, которые безопаснее в использовании, а по эффективности действия в некоторых случаях даже превосходят газообразный хлор. Более высокая стоимость реагентов, а также строгие требования санитарных норм к питьевой воде диктуют необходимость обеспечения оптимального дозирования реагентов с обязательным on-line мониторингом остаточных количеств активного хлора. Измерительные приборы, пригодные для решения этой задачи, рассмотрены в предлагаемой статье.

Введение

Планомерные поиски наиболее эффективного способа обеззараживания воды были начаты после того, как на Международном гигиеническом конгрессе, прошедшем в Вене в 1888 г. было признано, что заразные болезни, в том числе холера, могут распространяться с питьевой водой. К тому времени было установлено, что хлорная вода, образуемая при взаимодействии газообразного хлора с водой, обладает дезинфицирующим действием. Это и определило то обстоятельство, что, когда в больших городах появился водопровод, газообразный хлор нашёл применение для обеззараживания питьевой воды. Впервые хлорирование стали использовать в 1895 г. на водопроводе Нью-Йорка [1].

В России начало работ по обеззараживанию питьевой воды городского водопровода связано с именем талантливого ученого-гигиениста Симона-Леонарда Конрадовича

Держговского (1866-1928). В своей научной деятельности С.К. Держговский уделял много сил разработке методов обеззараживания, в том числе и методам обеззараживания питьевой водопроводной воды. Проводились опыты по использованию для этих целей хлора, озона и ультрафиолетового облучения. В 1905 г. на VII Водопроводном съезде в Москве С.К. Держговский доложил о способе обеззараживания воды в Царском селе, которая поступала в императорские дворцы [2].

В августе 1908 г. в Петербурге вспыхнула эпидемия «водной» холеры, продолжавшаяся почти 2 года. При этом большое количество возбудителей болезни было обнаружено не только в водах Невы, но даже в водопроводной воде. Это стимулировало поиск вариантов решения проблемы, и в 1909 г. впервые в России были проведены опыты по хлорированию водопроводной сети целого города. Работы выполнялись в Кронштадте, под руководством С.К. Держговского. Несмотря на то, что сам процесс был кратковременным, он показал, что в результате хлорирования возможно существенное улучшение качественных показателей воды, подаваемой в город. В результате, с 1910 г. использование хлора для обеззараживания воды в Санкт-Петербурге стало постоянным, а затем технология обеззараживания воды хлором была распространена и на другие крупные города страны. Таким образом, вослед за столетним юбилеем лабораторного дела на водоканалах [3], есть основания в 2010 г. отметить и столетие начала регулярного хлорирования водопроводной воды в России.

И по сей день для обеззараживания питьевой воды весьма часто используется хлорирование (имея в виду различные варианты) как наиболее экономичный и эффективный метод в сравнении с любыми другими известными методами. В России, как и в других странах, хлорированию подвергается до 99 % потребляемой питьевой воды [4]. Такая

Г.В. Ягов*,
к.ф.-м.н.,
ООО
«Информаналитика»

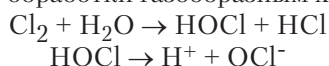
* Адрес для корреспонденции: yagov.gennady@gmail.com

популярность хлорирования связана с тем, что это единственный способ, который, благодаря эффекту последствия, обеспечивает микробиологическую безопасность воды в любой точке распределительной сети в любой момент времени. Этим обстоятельством и обусловлен тот факт, что за годы, прошедшие с начала использования его в водоснабжении, хлор стал практически универсальным средством для обеззараживания питьевой воды.

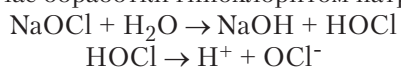
Все остальные методы обработки воды, включая промышленно применяемые в настоящее время озонирование и УФ-облучение, не обеспечивают обеззараживающего последствия и поэтому на заключительных стадиях водоподготовки всё равно требуется введение некоторого количества хлора или хлоробразующих реагентов. Таким образом, мировой опыт подтверждает, что хлорирование воды является наиболее надежным санитарно-гигиеническим методом, предотвращающим распространение эпидемий и гарантирующим безопасность питьевой воды. Внедрение новых технологий с использованием хлорсодержащих реагентов (гипохлорита, диоксида хлора и т.п.) позволило снизить риски, связанные с транспортировкой и хранением на городских территориях значительных количеств газообразного или сжиженного хлора и сделало процесс обеззараживания воды хлором более безопасным для обслуживающего персонала.

Если рассмотреть процессы, происходящие в результате взаимодействия с водой газообразного хлора или его заменителя – гипохлорита натрия, можно увидеть, что продукты реакции во многом совпадают.

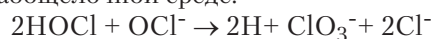
В случае обработки газообразным хлором:



В случае обработки гипохлоритом натрия:



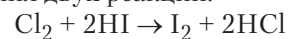
в слабощелочной среде:



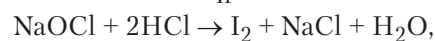
Таким образом, при любых исходных компонентах, в условиях установившегося равновесия в воде будут находиться такие продукты реакции, как хлор молекулярный, радикалы хлора, хлорноватистая кислота и гипохлорит-ион. Совокупность этих соединений характеризуется обобщённым показателем, называемым «активный хлор».

Активный хлор определяется как количество хлора, выделяющееся в свободном виде при взаимодействии данного вещества с соляной кислотой. Однако, поскольку окислить HCl до Cl₂ без потерь и проанализировать коли-

чество выделившегося хлора трудно, на практике определяют активный хлор иначе – как массу хлора, которая способна выделить из раствора HI такое же количество йода, что и 100 г анализируемого вещества. Например, из сравнения двух реакций:



и



видно, что 1 моль йода выделяется под действием либо 70,9 г Cl₂, либо 74,5 г NaOCl, поэтому (если принять условие, что в Cl₂ «содержится» 100% активного хлора) содержание активного хлора в NaOCl равно (70,9/74,5)×100 = 95,2 % [1].

Йодоводородная кислота окисляется легко и полностью, а образующийся йод очень просто определить количественно. На практике поступают так: навеску анализируемого вещества растворяют в воде и добавляют избыток подкисленного раствора KI, затем выделившийся йод (который хорошо растворяется в избытке раствора KI) титруют раствором тиосульфата известной концентрации. Этот метод определения активного хлора положен в основу лабораторных методик выполнения измерений.

В химической аналитике измерение активного хлора представляет скорее академический интерес, гораздо чаще выполняется определение так называемого «остаточного активного хлора», этот показатель характеризует долю активного хлора, которая остаётся в обеззараженной воде по окончании процесса обработки. Иногда этот показатель даже именуют «остаточный хлор», под-



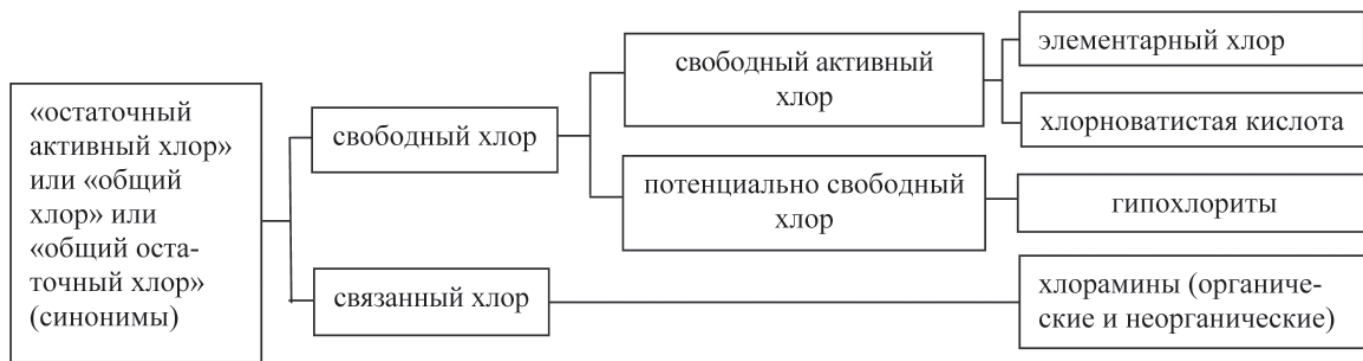


Рис.1. Компоненты показателя «остаточный активный хлор».

разумевая, что речь идёт всё же об активном хлоре, а не о хлоре, как элементе, входящем в состав химических соединений.

В отечественной аналитике используется термин «остаточный активный хлор», за рубежом этот же показатель именуется «общий хлор», или «общий остаточный хлор». В свою очередь, этот показатель может подразделяться на «свободный», «потенциально свободный» и «связанный» хлор. Для сопоставления результатов измерений, выполненных приборами, градуированными по различным стандартам, необходимо понимание взаимосвязи этих понятий, что иллюстрируется схемой, представленной на рис. 1.

Контроль содержания остаточного активного хлора имеет важное значение для управления процессом обеззараживания питьевой воды, кроме того, события последнего времени показывают, что существует также проблема оперативного автоматического контроля содержания остаточных количеств

хлора и его соединений в воде плавательных бассейнов и аквапарков, поскольку реагенты, используемые для дезинфекции воды в бассейнах, содержат хлор в качестве активного действующего вещества.

Рассмотрим характеристики некоторых автоматических анализаторов, предназначенных для непрерывного контроля содержания остаточного хлора в потоке воды и методы измерения, положенные в основу их работы [5].

Видно, что в автоматических анализаторах используются, главным образом, четыре метода измерения: оптические (фотометрия и колориметрия), йодометрия, хемилюминесценция и электрохимический метод в различных вариантах (амперометрия, кондуктометрия и т.п.).

В анализаторе гипохлорита «АГХ-3», как можно судить по описанию этого прибора, производится прямое фотометрирование технологических растворов гипохлорита, при этом по результатам измерения опти-

Таблица 1

Автоматические анализаторы остаточного хлора в воде

Наименование анализатора хлора	Диапазон измерений, мг/дм ³	Метод измерения	Аналог методики выполнения измерений
АГХ-3	20-200 г/дм ³	фотометрия	–
ВАКХ-2000 С	0,1-3,0	йодометрия	ГОСТ 18190-72, ISO 7393-3
Флюорат-АС-2	0,1-5,0	хемилюминесценция	МУК 4.1.965-99
CL-17	0,05-5,0	колориметрия с DPD	ISO 7393-2
РСА 300АС/D	0-5,0	колориметрия с DPD	ISO 7393-2
РСА 301АС/D	0-5,0	колориметрия с DPD	ISO 7393-2
АСХВ/М1031	0-1,0 0-2,0	электрохимия	–
АХВ-М3	0-2,5 0-5,0	электрохимия	–
КХВ-2	0-5,0	электрохимия	–
Chloromat 9184	0-5,0	электрохимия	–
Depolox 3 plus	0-0,2 0-20	электрохимия	–
MICRO/2000	0,01-5,0	электрохимия	–



Ключевые слова:
питьевое
водоснабжение,
хлорирование,
гипохлориты,
остаточный активный
хлор, анализатор
хлора

примесей, помимо активного хлора. Эти примеси оказывают влияние на интенсивность хемилюминесценции, а стало быть, и на результат измерения. Автоматический анализатор «Флюорат-АС-2» использует хемилюминесцентное излучение, возникающее в результате прямого окисления люминола свободным хлором для определения содержания свободного хлора в потоке воды. Градуировку анализаторов «Флюорат-АС-2» рекомендуется выполнять с использованием свежеприготовленных растворов гипохлорита натрия, концентрация активного хлора в которых предварительно устанавливается при помощи лабораторной йодометрической методики по ГОСТ 18190-72. Таким образом, для обеспечения работоспособности автоматических анализаторов типа «Флюорат-АС-2» предприятие должно иметь в своём составе химико-аналитическую лабораторию, поскольку приготовленные растворы гипохлорита неустойчивы и не могут сохранять аттестованное значение концентрации остаточного активного хлора в течение длительного времени.

Несмотря на то, что варианты электрохимических методов (табл. 1), используемые для индикации различных форм содержания хлора в воде, могут быть различны (кондуктометрия, амперометрия и т.п.), все они удобны для автоматизации, поскольку электрический сигнал формируется непосредственно в измерительной ячейке. Приборы, реализующие электрохимические методы, достаточно простые, отличаются невысокой стоимостью, не требуют для своей работы каких-либо химических реагентов. Однако этот метод весьма неселективен, пригоден для измерения вариации содержания активного хлора только в растворах с постоянным химическим составом и требует периодической валидации, выполняемой традиционны-

ческой плотности судят о концентрации гипохлорита, растворённого в воде. Метод прост в реализации, позволяет определять содержание в воде высоких концентраций гипохлорита (от 20 г/дм³ до 200 г/дм³); к некоторым неудобствам данного метода следует отнести его неселективность; в результате, при переходе от одной партии гипохлорита к другой для настройки анализатора требуется проведение дополнительных исследований в аналитической лаборатории.

Колориметрия с использованием реакции образования окраски в результате взаимодействия общего хлора с N`N-диэтил-1,4-фенилендиамином (N`N-diethyl-1,4-phenylenediamine, DPD), описанная в ISO 7393-2, использована в ряде зарубежных анализаторов (табл. 1), однако этот метод не получил широкого распространения ни в отечественной лабораторной аналитической практике, ни в отечественных разработках автоматических приборов. Причина этого может заключаться в сложности получения аттестованных растворов для калибровки, т.к. в настоящее время отсутствует воспроизводимый эталон (стандартный образец) массовой концентрации остаточного активного хлора в воде, а использование имитатора (в виде ГСО йодистого калия) в данном случае невозможно.

Метод, основанный на хемилюминесценции люминола при воздействии на него активного хлора в щелочной среде, описанный в МУК 4.1.965-99, теоретически может обладать наибольшей чувствительностью среди всех рассматриваемых методов. На практике же чувствительность метода ограничивается качеством используемых химреактивов, а также присутствием в пробе воды других



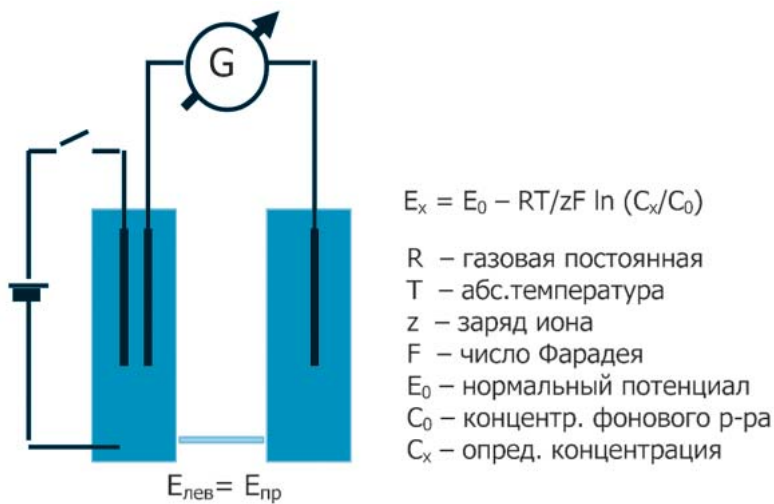


Рис. 2. Цепи измерений анализатора ВАКХ-2000С.

ми лабораторными методиками, основанными на йодометрическом методе. В связи с этими особенностями приборов, использующих электрохимические методы, могут служить индикаторами содержания активного хлора преимущественно в технологических растворах, состав которых поддерживается постоянным. Использование электрохимических методов для контроля потоков питьевой воды или очищенных сточных вод, химический состав которых может варьироваться, вероятнее всего приведёт к получению ошибочного результата.

Результаты работы и их обсуждение

Рассмотрим подробнее принцип действия анализатора «ВАКХ-2000С», в котором реализован йодометрический метод измерения концентрации активного хлора. Метод измерения аналогичен тому, что положен в основу широко известных лабораторных методик выполнения измерений, утверждённых в качестве ГОСТ 18190-72 и ISO 7393-3.

Измерительная ячейка анализатора «ВАКХ-2000С» состоит из двух сообщающихся между собой сосудов (рис. 2).

В каждый из них помещён электрод, соединённый с гальванометром. Таким образом, создаётся замкнутая измерительная цепь, состоящая из правого электрода, электролита в правой части ячейки, электролитического мостика, электролита в левой части ячейки, левого электрода и гальванометра. Разумеется, в качестве гальванометра используется современное электронное устройство, обеспечивающее получение электрического сигнала.

Если обе части измерительной ячейки заполнить раствором фонового электролита и

ввести равные количества анализируемой пробы, то в соответствии с формулой Нернста на электродах правой и левой части измерительной ячейки установится некоторый потенциал.

При этом, если материал электродов и состав жидкости в правой и левой части одинаковый, то и потенциалы электродов будут равны:

$$E_{1лев.} = E_{1пр.}$$

Если ввести пробу с другим содержанием активного хлора, то и в этом случае также установятся одинаковые потенциалы правого и левого электродов:

$$E_{2лев.} = E_{2пр.}$$

но они будут отличаться от первого случая:

$$E_{1лев.} \neq E_{2лев.}$$

При этом, поскольку потенциалы правой и левой части равны, ток в цепи не течёт. Каким же образом можно было бы определить

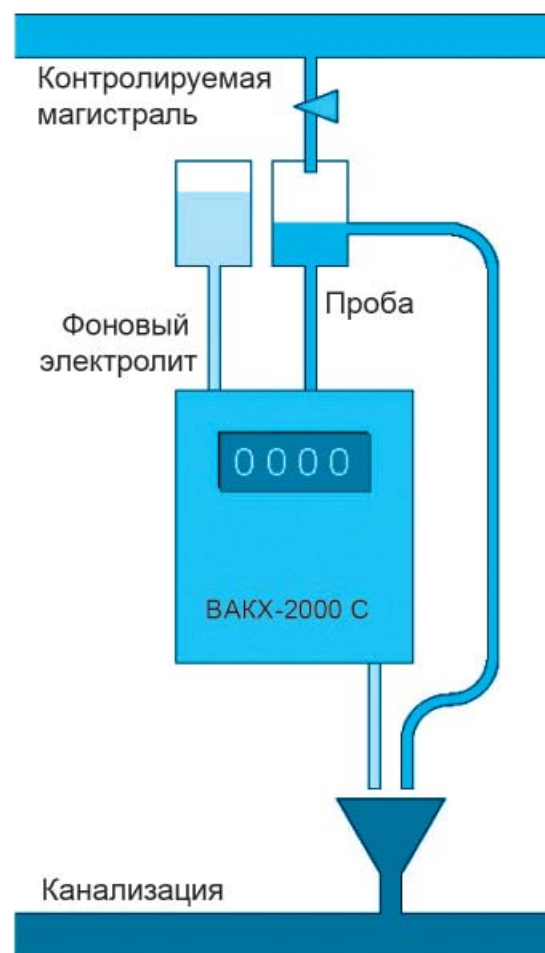


Рис. 3. Схема подключения ВАКХ-2000С к контролируемой магистрали.

значение потенциалов и, соответственно, концентрацию активного хлора? Здесь используются свойства нелинейной (логарифмической) зависимости установившегося потенциала от концентрации анализируемого вещества. Нелинейный характер зависимости позволяет, используя метод добавки одинаковых количеств йода, вносимых в левую часть измерительной ячейки, определить местонахождение точки установившегося потенциала и рассчитать по градуировочной кривой исходную концентрацию остаточного активного хлора в исследуемой пробе воды [5]. Генерирование добавки йода происходит путём пропускания строго определённого и одинакового во всех случаях количества электричества по вспомогательной цепи, изображенной в левой части измерительной ячейки. Отклик системы на одинаковую добавку йода различен и определяется местоположением исходной точки. Таким образом, предварительно отградуировав систему с использованием имитатора остаточного активного хлора, в дальнейшем можно производить измерения реальных проб.

Анализатор «ВАКХ-2000С» выпускается в двух модификациях: полуавтоматической, с ручным вводом пробы и автоматической, подключаемой к контролируемому потоку воды. Процесс измерения и в том, и в другом случае производится автоматически: промывка, ввод фонового раствора, дозирование пробы и расчёт измеренной концентрации остаточного активного хлора. Этим анализатор «ВАКХ-2000С» существенно отличается от предшествующей модификации «ВАКХ-2000», при работе с которой оператору (химику-аналитику) приходилось выполнять ряд манипуляций вручную и следить за правильным ходом определения.

Обе модификации анализатора «ВАКХ-2000С», производятся в пылебрызгонепроницаемом корпусе, имеют разъёмы для подключения внешних коммуникаций и интерфейс RS-232 для подключения компьютера. Автоматический анализатор «ВАКХ-2000С» оснащён устройством, которое обеспечивает поддержание концентрации активного хлора в заданном диапазоне.

В качестве метрологического обеспечения эксплуатации этого типа анализаторов возможно использование ГСО 7104-94 - 7106-94 (йодат калия, имитатор остаточного активного хлора). При выполнении процедур калибровки прибора в его измерительный тракт вводятся растворы с известными концентрациями йодата калия, приготовленные на основе ГСО 7104-94 - 7106-94 путём разбавления водой по процедуре приготовления калибровочных растворов; процедура изме-



рения в этом случае выполняется аналогично измерениям массовых концентраций остаточного активного хлора в пробах воды.

Схема подключения автоматического анализатора «ВАКХ-2000С» к контролируемой магистрали представлена на *рис. 3*.

В верхней части прибора размещены два штуцера, к которым подключается ёмкость с раствором фонового электролита и устройство непрерывной подачи пробы. Контролируемая вода поступает из магистрали через вентиль, которым устанавливается такой поток жидкости, чтобы обеспечить сброс части пробы через байпас и не допустить перелива воды через край стакана.

Слив отработанных растворов и слив байпаса осуществляется в канализацию с обязательным обеспечением разрыва струи.

Цикл работы задаётся программно, оператору остаётся лишь контролировать уровень фонового электролита и своевременно пополнять его.

В случае необходимости автоматический анализатор может быть подключён к компьютеру для архивирования результатов измерений, а пороговые реле верхнего и нижнего значения концентрации остаточного хлора позволяют организовать управление устройствами, дозирующими подачу газообразного хлора или хлорсодержащих реагентов.

Полуавтоматический лабораторный анализатор «ВАКХ-2000С» отличается тем, что в этом случае нет необходимости в защите от перелива пробы. Заранее отобранная проба заливается в приёмную воронку анализатора, оператору остаётся вручную нажать кнопку «Пуск» и через 4 мин. считать на дисплее результат измерений, а в случае необходимости результаты можно архивировать при помощи внешнего компьютера.

Заключение

Применение хлора для обеззараживания питьевой воды позволило предотвратить распространение опасных инфекций и спасти множество жизней. Можно вспомнить, что потребность в обеззараживании воды возникла на том этапе развития цивилизации, когда стали возникать крупные города, и потребовалась защита их жителей от распространения инфекций с питьевой водой. Таким образом, если признать, что цивилизация наша главным образом урбанистическая, то можно утверждать, что хлорирование воды обусловило путь развития нашей цивилизации на определённом этапе.

За прошедшие сто лет технология обеззараживания питьевой воды стала совершеннее, появились новые виды реагентов, которые безопаснее в использовании, а по эффективности действия в некоторых случаях даже превосходят газообразный хлор. Изготовление хлорсодержащих обеззараживающих реагентов нового поколения, безусловно, обходится дороже, чем газообразного хлора (энергозатраты, производственные площади и т.п.).

Более высокая стоимость реагентов, а также строгие требования санитарных норм к питьевой воде диктуют необходимость обеспечения оптимального дозирования реагентов с обязательным on-line мониторингом остаточных количеств активного хлора. Измерительные приборы, пригодные для решения этой задачи, рассмотрены в данной статье. При выборе метода контроля и соответствующего анализатора необходимо обра-

щать внимание на то, чтобы выполнялись требования ФЗ «Об обеспечении единства измерений» [6], особенно в части прослеживаемости результатов измерений.

Литература

1. Леенсон Илья. Хлор активный // Онлайн энциклопедия «Кругосвет». Электронный ресурс: http://www.krugosvet.ru/enc/nauka_i_tehnika/himiya/HLOR_AKTIVNI.html
2. Дзержговский С.К. О результатах опытной биологической очистки сточных вод в Царском Селе // Доклад VII Русскому водопроводному съезду в Москве 1905. М., 1907
3. Ягов Г.В. К 100-летию организации первой лаборатории Водоканала. Очерк истории // Вода: химия и экология, 2009. № 11. С. 40-42
4. Ягуд Б.Ю. Хлор как дезинфектант – безопасность при применении и проблемы замены на альтернативные продукты // 5-й Международный конгресс ЭКВАТЭК-2002 Вода: экология и технология. 4-7 июня 2002 г.
5. Ягов Г.В. Анализ остаточного активного хлора автоматическими приборами контроля // Вода и экология. Проблемы и решения. 2009. № 1. С. 3-9
6. Федеральный закон Российской Федерации от 26 июня 2008 года N 102-ФЗ Об обеспечении единства измерений. Опубликовано 2 июля 2008 г. Принят Государственной Думой 11 июня 2008 года Одобрен Советом Федерации 18 июня 2008 года



G.V. Yagov

TOTAL RESIDUAL CHLORINE MONITORING OF DRINKING WATER

Chlorination is a widely used method for drinking water disinfection. When megapolises appeared, the problem of sanitation and spread of infections by water had blown up. Water chlorination stipulated the development of our civilization on a certain stage.

The last century saw a considerable rise of water disinfection, new reagents appeared to be more safe and in some cases more effective than gaseous chlorine. Because of costly reagents and high requirements to sanitation there is necessity of reagent balancing with on-line

residual chlorine monitoring. Measuring equipment is observed in this article.

Key words: drinking water supply, chlorination, hypochlorites, total residual chlorine, chlorine analyzer