

ание зданий и сооружений бывших объектов по хранению и уничтожению ХО, рекультивация территорий. По результатам обсуждений уровень воздействия на окружающую среду был оценён как допустимый, а объём предусмотренных мероприятий по охране окружающей среды при проведении намечаемой деятельности – как достаточный [1].

Таким образом, опыт успешной эксплуатации объектов по уничтожению ХО всецело подтвердил достоверность прогнозных экологических оценок, выполненных на стадии проектирования, что позволяет говорить о высоком качестве проектных исследований. Реализация комплекса технических и технологических мероприятий, направленных на безопасное ведение процессов уничтожения ХО,

а также целевых мероприятий по охране окружающей среды и обеспечению санитарно-эпидемиологического благополучия населения позволит обеспечить требуемый уровень экологической безопасности в районе размещения объектов при выполнении Россией международных обязательств в сфере химического разоружения.

### Литература

1. Оценка воздействия на окружающую среду (ОВОС) намечаемой деятельности при проведении работ по ликвидации последствий деятельности объекта по уничтожению химического оружия в пос. Горный Саратовской области. Волгоград: Гипросинтез, 2009.

УДК 504.064:543.554.4:543.89

## Государственные стандартные образцы состава токсичных химикатов и продуктов их детоксикации в системе экологического контроля и мониторинга объектов по уничтожению химического оружия

© 2011. С. Н. Штыков<sup>1</sup>, д.х.н., профессор, С. Н. Кобцов<sup>2</sup>, м.н.с., И. Х. Ильясов<sup>2</sup>, к.х.н., с.н.с., И. Н. Исаев<sup>2</sup>, к.х.н., нач. лаборатории, Д. С. Дубровский<sup>2</sup>, м.н.с., С. В. Язынин<sup>2</sup>, нач. объекта,

<sup>1</sup>Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского,

<sup>2</sup>Объект по уничтожению химического оружия «Леонидовка»,

e-mail: stask@bk.ru

В статье рассмотрена роль государственных стандартных образцов состава токсичных химикатов и продуктов их детоксикации в системе экологического контроля и мониторинга объектов по уничтожению химического оружия. Приведены данные о существующих государственных стандартных образцах состава токсичных химикатов и продуктов их детоксикации и методиках измерений массовой доли основного вещества, применяемых при их аттестации. Рассмотрены современные и перспективные направления исследований в этой области.

The article deals with the importance of monitoring national certified reference materials composed of toxic chemicals and their destruction products in the system of ecological control and chemical weapons facilities monitoring. The paper gives the data on available national certified reference materials composed of toxic chemicals and their destruction products as well as the basic substance mass fraction measurement procedures used for their certification. The current and long-term tendencies of research in this field are considered.

**Ключевые слова:** стандартный образец, экологический контроль и мониторинг, токсичный химикат, уничтожение химического оружия

**Key words:** certified reference material, ecological control and monitoring, toxic chemical, chemical weapons destruction

Федеральная целевая программа «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации» устанавливает необходимость мониторинга загрязнителей окружа-

ющей среды, образующихся в процессе эксплуатации объектов по хранению и уничтожению химического оружия (ХО), а также разработку и утверждение экологических норма-

тивов выбросов и сбросов токсичных химикатов (ТХ) и отходов, образующихся в процессе уничтожения ХО, в окружающую среду. Программой также предусматривается проведение комплексной оценки фоновое состояния окружающей среды в местах хранения и строительства объектов по уничтожению ХО, динамический контроль его изменения. В целях обеспечения исполнения законодательства, соблюдения требований, в том числе нормативов и нормативных документов, а также обеспечения экологической безопасности органами федеральной государственной власти и субъектов Российской Федерации, органами местного самоуправления, юридическими и физическими лицами осуществляется контроль в области охраны окружающей среды (экологический контроль). В Российской Федерации в области охраны окружающей среды различают государственный, производственный и общественный контроль.

На объектах по хранению и уничтожению ХО для осуществления экологического контроля и мониторинга в соответствии с Федеральным законом «Об обеспечении единства измерений» создана отлаженная система метрологического сопровождения работ. Она продолжает совершенствоваться [1, 2].

Согласно указанному закону измерения, относящиеся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений (к ним относятся также измерения, связанные с уничтожением ХО), должны выполняться по аттестованным методикам измерений (МИ), за исключением МИ, предназначенных для прямых измерений, с применением средств измерений утвержденного типа, прошедших поверку, а результаты измерений должны быть выражены в единицах величин, допущенных к применению в Российской Федерации.

В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 если МИ предназначена для использования в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, то средства измерений, стандартные образцы и испытательное оборудование должны быть метрологически обеспечены в системе измерений Российской Федерации. Это означает, что все средства измерений должны быть поверены, стандартные образцы должны иметь статус государственных, а испытательное оборудование должно быть аттестовано.

Таким образом, одним из приоритетных проблемных вопросов метрологического сопровождения является создание и совершен-

ствование его технической основы, которую в области уничтожения ХО составляют [3, 4]:

- совокупность эталонов и поверочных средств, обеспечивающих воспроизведение, хранение и передачу размера величины содержания основного компонента ТХ рабочим эталонам и средствам измерения;
- система передачи величины содержания основного компонента ТХ от рабочих эталонов к средствам измерения;
- средства измерения содержания ТХ, типы которых утверждены Госстандартом России и внесены в Государственный реестр средств измерений;
- аттестованные и включенные в раздел «1-ХО» Федерального реестра методик измерений;
- стандартизированные справочные данные о физических константах и свойствах веществ и материалов.

Вышеуказанное свидетельствует о большом значении метрологического сопровождения уничтожения ХО и, в частности, государственных стандартных образцов (ГСО) состава ТХ и продуктов их детоксикации, которые являются средством передачи единицы количества вещества.

В соответствии с ГОСТ 8.315-97 стандартные образцы должны обеспечивать возможность их использования для воспроизведения, хранения и передачи характеристик состава или свойств веществ (материалов), выраженных в значениях единиц величин, допущенных к применению в Российской Федерации. Согласно Закону «Об обеспечении единства измерений» в практической работе должны применяться стандартные образцы утвержденных типов.

### **Характеристики выпускаемых ГСО состава ТХ и продуктов их детоксикации**

В настоящее время научно-исследовательская лаборатория (аналитического контроля и моделирования процессов уничтожения химического оружия) объекта по уничтожению химического оружия «Леонидовка» (пос. Леонидовка, Пензенская область) аккредитована на выпуск ГСО состава ТХ и продуктов их детоксикации, перечень которых представлен в таблице 1.

Аттестованное значение ГСО состава ТХ и продуктов их детоксикации устанавливается по результатам титриметрических МИ, представленных в таблице 2. Данные МИ являются аттестованными и внесены в раздел «1-ХО» Федерального реестра методик измерений.

## Общая характеристика стандартных образцов состава ТХ и продуктов их детоксикации

Наименование ГСО состава	Номер ГСО	Интервал аттестованного значения СО (массовая доля основного вещества), % масс.	Погрешность определения аттестованного значения (P=0,95), %	Документ, утверждающий тип ГСО	Срок годности экземпляра ГСО или периодичность контроля, мес.
ОВ типа Vx (О-изобутил-S-2-(N,N-диэтиламино)-этилметилтиофосфонат)	8249-2004	91,0-95,0	1,00	Свидетельство № 0712/1	6
Зарин (О-изопропилметилфторфосфонат)	8246-2003	91,0-95,0	1,00	Сертификат № 2522/1	3
Зоман (О-пинаколилметилфторфосфонат)	8247-2003	91,0-95,0	1,00	Сертификат № 2523/1	3
Иприт (бис(2-хлорэтил)сульфид)	8248-2003	91,0-98,0	1,00	Сертификат № 2524/1	6
Люизит (2-хлорвинилдихлорарсин)	8645-2003	91,0-98,0	1,00	Сертификат № 2521/1	6
Метилфосфоновая кислота	8810-2006	91,0-98,0	1,00	Сертификат № 3416/1	6
О-изопропилметилфосфонат	8812-2006	91,0-98,0	1,00	Сертификат № 3418/1	6
О-изобутилметилфосфонат	8811-2006	91,0-98,0	1,00	Сертификат № 3417/1	6
О-пинаколилметилфосфонат	8813-2006	91,0-98,0	1,00	Сертификат № 3419/1	6
О-метил-О'-изобутилметилфосфонат	8765-2006	91,0-98,0	1,00	Сертификат № 3339/1	6
О,О'-диизобутилметилфосфонат	8250-2004	91,0-99,0	1,00	Свидетельство № 0713/1	6
Диизобутилдиметилпирофосфонат	8907-2007	91,0-99,0	1,00	Сертификат № 3523/1	6
Тиодигликоль (2,2'-диоксидиэтилсульфид)	8814-2006	91,0-98,0	1,00	Сертификат № 3420/1	6
Оксид люизита (2-хлорвиниларсиноксид)	8674-2005	91,0-97,0	1,00	Свидетельство № 1533/1	6
β-хлорвиниларсоновая кислота	8675-2005	91,0-98,0	1,00	Свидетельство № 1534/1	6
N,N-диэтиламиноэтилмеркаптан	8908-2007	91,0-99,0	1,00	Сертификат № 3524/1	6

Таблица 2

Общая характеристика МИ, предназначенных для аттестации ГСО состава ТХ и продуктов их детоксикации

Наименование ГСО состава	МИ, используемая при аттестации ГСО	Диапазон измерений, % масс.
ОВ типа Vx (О-изобутил-S-2-(N,N-диэтиламино)этилметилтиофосфонат)	МИ массовой доли основного вещества в ОВ типа Vx титриметрическим методом	80,0-95,0
Зарин (О-изопропилметилфторфосфонат)	МИ массовой доли основного вещества в техническом продукте зарина титриметрическим методом	85,0-95,0
Зоман (О-пинаколилметилфторфосфонат)	МИ массовой доли основного вещества в техническом продукте зомана титриметрическим методом	80,0-95,0
Иприт (бис(2-хлорэтил)сульфид)	МИ массовой доли основного вещества в техническом иприте титриметрическим методом	80,0-98,0
Люизит (2-хлорвинилдихлорарсин)	МИ массовой доли основного вещества в люизите	60-95
Метилфосфоновая кислота	МИ массовой доли основного вещества в метилфосфоновой кислоте титриметрическим методом	91,0-98,0
О-изопропилметилфосфонат	МИ массовой доли основного вещества в О-изопропилметилфосфонате титриметрическим методом	91,0-99,5
О-изобутилметилфосфонат	МИ массовой доли основного вещества в О-изобутилметилфосфонате титриметрическим методом	91,0-99,5
О-пинаколилметилфосфонат	МИ массовой доли основного вещества в О-пинаколилметилфосфонате титриметрическим методом	91,0-99,0
О-метил-О'-изобутилметилфосфонат	МИ массовой доли основного вещества в О-метил-О'-изобутилметилфосфонате титриметрическим методом	90,0-98,0
О,О'-диизобутилметилфосфонат	МИ массовой доли основного вещества в О,О'-диизобутилметилфосфонате	90,0-100,0
Диизобутилдиметилпирофосфонат	МИ массовой доли основного вещества в диизобутилдиметилпирофосфонате титриметрическим методом	91,0-99,0
Тиодигликоль (2,2'-диоксидиэтилсульфид)	МИ массовой доли основного вещества в тиодигликоле титриметрическим методом	86,0-99,0
Оксид люизита (2-хлорвиниларсиноксид)	МИ массовой доли основного вещества 2-хлорвиниларсиноксида титриметрическим методом	90,0-99,9
β-хлорвиниларсоновая кислота	МИ массовой доли основного вещества 2-хлорвиниларсоновой кислоты титриметрическим методом	90,0-99,9
N,N-диэтиламиноэтилмеркаптан	МИ массовой доли основного вещества в N,N-диэтиламиноэтилмеркаптани титриметрическим методом	91,0-99,0

Следует отметить, что, прежде чем вещество будет представлено для определения массовой доли основного вещества с последующим применением в качестве ГСО, требуется проведение значительного объёма предварительных работ, в том числе синтез вещества, его очистка, определение качественного состава синтезированного продукта с целью предварительной оценки его соответствия и чистоты и определение его физико-химических характеристик в соответствии с методикой приготовления ГСО.

Особое внимание уделяется фасовке ГСО, которая осуществляется в хроматографические виалы в инертной атмосфере (аргон) для исключения влияния кислорода и примесей воздуха на их состав в процессе хранения ГСО. При соблюдении условий и сроков хранения, приведённых в сопроводительной документации к партии ГСО, производитель гарантирует сохранение аттестованного значения стандартного образца в заявленных пределах. Однако если виала с ГСО была вскрыта, то она должна быть обязательно использована в этот день, а остаток вещества в ней уничтожен.

## Совершенствование методик определения основного вещества ГСО

Титриметрический анализ, вследствие своей простоты и высокой точности определения, занимает ведущее место при формировании аттестованных значений стандартных образцов состава веществ – массовой доли основного вещества с указанием их погрешности (неопределённости). Это касается и стандартных образцов, необходимых для контроля безопасного хранения и уничтожения ХО. Известно, что все титриметрические методики определения ТХ и продуктов их детоксикации основываются на визуальном определении точки эквивалентности по переходу окраски химических индикаторов. В то же время оснащённость лабораторий по контролю ТХ и продуктов их детоксикации современным приборным парком, в частности системами автоматического титрования, требует замены визуального контроля окончания реакции на автоматический потенциометрический, позволяющий исключить влияние человеческого фактора, увеличить производительность труда и уменьшить погрешность определения.

В настоящее время в лаборатории ведутся разработки по внедрению автоматического потенциометрического титратора АТП-02 в

МВИ массовой доли основного вещества в ГСО состава ТХ и продуктов их детоксикации [5]. Проведены работы по оценке возможностей АТП-02; исследованию влияния параметров, вводимых в программу титрования, на процесс титрования и такие его характеристики, как продолжительность анализа и его точность.

Федеральный закон от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений, заменяющий Закон Российской Федерации от 27 апреля 1993 г. № 4871-1 «Об обеспечении единства измерений» помимо замены понятия «государственный метрологический контроль и надзор» на понятие «сфера государственного регулирования обеспечения единства измерений» также вводит ряд новых метрологических терминов и операций анализа, позволяющих повысить надёжность производимых измерений, в частности термин «прослеживаемость». Прослеживаемость определяется как свойство эталона единицы величины или средства измерений, заключающееся в документально подтверждённом установлении их связи с государственным первичным эталоном соответствующей единицы величины посредством сличения эталонов единиц величин, поверки, калибровки средств измерений [6, 7]. Возможность «проследить» результат измерения к эталону единицы, дословно, его метрологическая прослеживаемость, является фундаментальным свойством измерений, обеспечивающим сопоставимость их результатов, полученных в разных лабораториях и в разное время.

В литературе и нормативных документах в последнее время также появился термин «неопределённость», который трактуется как «параметр, связанный с результатом измерения и характеризующий рассеяние значений, которые могли бы быть приписаны измеряемой величине» [8]. С появлением международного Руководства [9], получившего в 1999 году статус европейского стандарта, неопределённость измерений, наряду с метрологической прослеживаемостью, стала центральным понятием, определяющим содержание метрологии как науки. В настоящее время, когда обеспечение достоверности результатов анализа в таких областях, как химия, медицина, биотехнология, всё более опирается на метрологические принципы и рассматривается как актуальная задача метрологии, усилия специалистов – аналитиков и метрологов – должны быть направлены на установление метрологической прослеживаемости и оценивание неопределённости измерений [8].

В связи с этим внутрилабораторная стандартизация титрантов, применяемых при титриметрических определениях массовой доли основного вещества в ГСО состава ТХ и продуктов их детоксикации, должна обязательно предполагать применение первичных стандартов (установочных веществ). Это позволяет легко установить прослеживаемость проводимых измерений и, следовательно, прослеживаемость аттестованного значения самого ГСО, а также рассчитать неопределённость этого значения по вкладу каждого влияющего фактора.

Таким образом, предпринимаемая разработка новых МИ определения массовой доли основного вещества ТХ и продуктов их детоксикации методом автоматического потенциометрического титрования с учётом указанных новых метрологических процедур и параметров является современным и перспективным направлением развития метрологического сопровождения работ на объектах по хранению и уничтожению ХО и как следствие повышает качество функционирования системы экологического контроля и мониторинга этих объектов.

### Литература

1. Экологический мониторинг опасных производственных объектов: опыт создания и перспективы развития (на примере систем экологического контроля и мониторинга объектов по уничтожению химического оружия) / Под общей редакцией проф. В. Н. Чуписа. М.: Научная книга, 2010. 526 с.

2. Ашихмина Т.Я. Комплексный экологический мониторинг объектов хранения и уничтожения химического оружия. Киров: Вятка, 2002. 544 с.

3. Капашин В.П., Пункевич Б.С., Загребин Е.М., Памфилов С.О. Разработка и использование в системах химико-аналитического контроля объектов по уничтожению химического оружия государственных стандартных образцов токсичных химикатов и продуктов их деструкции // Рос. хим. ж. 2007. Т. 51. № 2. С. 118–121.

4. Денисов С.Н., Дружинин А.А., Денисов Н.С., Егоров И.В., Кузейкина Э.В., Куранов Г.Н., Цехмистер В.И. Система стандартных образцов состава и свойств отравляющих веществ в рамках химико-аналитического контроля при уничтожении химического оружия // Сборник научных трудов. Выпуск 6. Саратов: СВРХБЗ. 2006. С. 5–8.

5. Патент RU 2354661 С1 МПК С07А 9/40, G01N 31/16, G01N 27/26.

6. МИ 3174-2009. Установление прослеживаемости аттестованных значений стандартных образцов. Екатеринбург. 2009. 39 с.

7. EURACHEM/CITAC Guide Traceability in Chemical Measurement. A guide to achieving comparable results in chemical measurement (Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК Прослеживаемость в химических измерениях. Руководство по достижению сопоставимых результатов химического анализа. Пер. с англ./ Под ред. Л.А. Конопелько. СПб.: ВНИИМ, 2005).

8. Налобин Д.П., Осинцева Е.В. Способы установления прослеживаемости аттестованных значений стандартных образцов (продолжение) // Стандартные образцы. 2008. № 3. С. 10–15.

9. Кадис Р.Л. Метрологический и статистический смысл понятия «точность» в химическом анализе. ИСО 5725, показатели точности и неопределённость измерений // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 2. С. 53–60.