

Основа безопасности персонала объектов по уничтожению химического оружия – автоматические средства контроля отравляющих веществ на уровне санитарно-гигиенических требований

© 2011. И. В. Коваленко¹, к.т.н., с.н.с., А. Н. Комиссаров¹, с.н.с.,
В. Д. Назаров¹, д.т.н., с.н.с., И. Б. Лурье, к.т.н., директор,
Н. П. Кесельман², нач. лаборатории,
А. В. Лебедев², к.х.н., нач. лаборатории,

¹Научно-исследовательский центр Федерального управления
по безопасному хранению и уничтожению химического оружия,
²Закрытое акционерное общество «Спецприбор»,
e-mail: fubhuho@yandex.ru, specinstr@tula.net

Приведён обзор основных газоаналитических приборов для контроля воздуха рабочей зоны на объектах по уничтожению химического оружия. Обсуждены достоинства и недостатки созданных приборов. Оценены возможности совершенствования и расширения области их применения.

The basic gas-analytic devices controlling the air in chemical weapon storage and destruction plants are under survey. The strong and weak points of these devices are discussed. The ability of their modification and diversification are estimated.

Ключевые слова: газоаналитические приборы,
производственный контроль воздуха, химическое оружие

Key words: gas-analytic devices,
production air control, chemical weapon

Одним из важных направлений обеспечения безопасности процесса уничтожения химического оружия (ХО) является обеспечение безопасности персонала объектов по уничтожению ХО. Для этих целей созданы разветвлённые системы мониторинга и контроля.

В целях обеспечения безопасности персонала наиболее значимой является система производственного контроля безопасности, главная задача которой – непрерывный контроль содержания отравляющих веществ (ОВ) в воздухе рабочей зоны на уровне предельно допустимых концентраций (ПДК_{р.з.}), установленных санитарно-гигиеническими нормативами (ГН 2.2.5.1371-03).

В настоящее время контроль воздуха рабочей зоны на объектах по уничтожению ХО организуется в соответствии с требованиями ряда ГОСТов, санитарных правил, гигиенических нормативов и нормативно-методических указаний Федерального медико-биологического агентства. Непрерывный контроль ОВ в воздухе рабочей зоны на уровне ПДК_{р.з.} являет-

ся наиболее важным и одновременно наиболее сложным как с технической, так и с методической стороны. Первая и главная техническая проблема создания автоматических средств контроля ОВ на уровне санитарно-гигиенических требований – невозможность определения ОВ с использованием только одного биохимического метода, спектрометрии ионной подвижности или молекулярных ядер конденсации, реализованного в одном приборе.

Вторая техническая проблема – достижение требуемого уровня чувствительности и специфичности функционирования приборов. Эта проблема обусловлена тем, что требования по содержанию ОВ в воздухе рабочей зоны, установленные гигиеническими нормативами, находятся на пределе возможности аналитических методов, положенных в основу создаваемых приборов.

Необходимо отметить, что в Российской Федерации предъявляются самые жёсткие требования по содержанию в воздухе рабочей зоны ОВ, подлежащим уничтожению. Втабли-

Таблица 1

Стандарты безопасности по содержанию отравляющих веществ, установленные и действующие в Российской Федерации и США

РФ	США	РФ		США	
Наименование вещества		ПДК	ПДК	TWA	TWA
		в воздухе рабочей зоны, мг/м ³	в атмосферном воздухе (расчётные), мг/м ³	Work Place Limit, мг/м ³	General Populatic Limit, мг/м ³
Зарин	GB	2×10 ⁻⁵	2×10 ⁻⁷	1×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁶
Зоман	GD	1×10 ⁻⁵	1×10 ⁻⁷	2×10 ⁻⁵	3×10 ⁻⁶
ОВ типа Vx	Vx	5×10 ⁻⁶	5×10 ⁻⁸	1×10 ⁻⁵	3×10 ⁻⁶
Иприт	HD	2×10 ⁻⁴	2×10 ⁻⁶	3×10 ⁻³	1×10 ⁻⁴
Люзит	L	2×10 ⁻⁴	4×10 ⁻⁶	3×10 ⁻³	3×10 ⁻³

це 1 приведены стандарты безопасности по содержанию ОВ, установленные и действующие в Российской Федерации и США [8].

Технической основой контроля ОВ в воздухе рабочей зоны на уровне ПДК_{р.з.} являются автоматические газосигнализаторы, разработкой которых занимался ряд отечественных предприятий: ФГУП «ГосНИИ-ОХТ», ЗАО «Спецприбор», ЗАО «АСТЭЖ», ОАО ЭНПО «Неорганика». Ниже приведено обобщение результатов наиболее успешных работ, направленных на создание автоматических средств контроля фосфорорганических ОВ (ФОВ) и ОВ кожно-нарывного действия на уровне санитарно-гигиенических требований.

К рассматриваемым средствам контроля отравляющих веществ (приборы), эксплуатируемым на объектах по уничтожению ХО, предъявляются повышенные метрологические требования. Пороговая чувствительность приборов должна соответствовать гигиеническим нормативам содержания ОВ в воздухе рабочей зоны. Прибор не должен давать ложных сигналов в присутствии мешающих примесей, концентрация которых (в интервале от сотых долей до десятков мг/м³) существенно превышает концентрацию анализируемых веществ. Максимальная длительность цикла анализа должна составлять не более 15 мин [1]. Указанные требования были реализованы разработчиками отечественных приборов с применением наиболее чувствительных аналитических методов: биохимического, спектрометрии ионной подвижности и молекулярных ядер конденсации [2].

Биохимический метод анализа, использующий холинэстеразную реакцию в сочетании с концентрированием на ленте, импрегнированной силикагелем, обеспечивает опреде-

ление фосфорсодержащих отравляющих веществ (ФОВ), наиболее опасного класса ОВ, на уровне ПДК. Существенным достоинством метода является высокая специфичность по отношению к ФОВ в присутствии других веществ. Это качество выгодно отличает биохимический метод от других методов анализа.

В ЗАО «Спецприбор» с применением биохимического метода созданы ленточные колориметрические газосигнализаторы ГСБ-М (в обычном исполнении) и ГСБ-МВ (во взрывозащищённом исполнении).

Длительность определения ФОВ на уровне ПДК_{р.з.} с помощью этих газосигнализаторов составляет не более 15 мин, время непрерывной работы приборов без переснаряжения комплекта индикаторных средств – 26 ч. В настоящее время газосигнализаторы ГСБ-М и ГСБ-МВ надёжно функционируют на объектах по уничтожению ХО в пос. Мирный Кировской области и в пос. Леонидовка Пензенской области.

Широкому распространению приборов, в которых реализованы биохимические методы, препятствуют довольно высокие эксплуатационные расходы, которые обусловлены высокой стоимостью комплекта индикаторных средств при его относительно частом переснаряжении.

Однако высокие чувствительность, специфичность и надёжность биохимических газосигнализаторов, подтверждённые их многолетней эксплуатацией в различных условиях, свидетельствуют в пользу выбора данных средств для оснащения объектов по уничтожению ХО.

Возможности совершенствования приборов на основе биохимического метода далеко не исчерпаны. Так, использование в этих приборах биосенсорных систем с флуоресцентной

регистрацией аналитического эффекта позволяет повысить чувствительность к ФОВ примерно ещё на порядок и достичь высокой скорости аналитического отклика.

К числу перспективных методов обнаружения ОВ относится спектрометрия ионной подвижности. Важное преимущество приборов, основанных на этом методе, заключается в незначительных затратах на эксплуатацию. Такие приборы обычно не требуют применения дополнительных вспомогательных средств и комплектов (индикаторных средств, реактивов, сжатых газов и т. п.). С помощью спектрометрии ионной подвижности можно обнаруживать все типы ОВ. Однако пороговая чувствительность к ФОВ почти на три порядка ниже установленных санитарно-гигиенических нормативов.

Для достижения порогов чувствительности, соответствующих требованиям санитарно-гигиенических нормативов, в приборах на основе спектрометрии ионной подвижности осуществляется адсорбционное концентрирование (обычно на полимерных пористых сорбентах типа Тенакс) с последующей термодесорбцией. Для повышения специфичности необходимо хроматографическое разделение анализируемой пробы, причём наилучший эффект достигается на поликапиллярных колонках. Эти колонки оптимально сочетаются с детекторами на основе спектрометрии ионной подвижности.

Указанные приёмы были реализованы в газосигнализаторе «Терминатор ФОВ-1» (разработчик ЗАО «АСТЭК»).

Газосигнализатор «Терминатор ФОВ-1» позволяет проводить санитарно-гигиенический контроль ФОВ на уровне ПДК_{ра} с длительностью цикла анализа 15 мин. Существенное достоинство прибора – отсутствие необходимости его обслуживания в ходе эксплуатации. Этот газосигнализатор в настоящее время используется на объекте по уничтожению ХО в г. Щучье Курганской области. Кроме того, приборы данного типа имеют перспективу использования на предприятиях химической промышленности.

Вместе с тем прибор «Терминатор ФОВ-1» имеет ряд недостатков. Один из них связан с операцией адсорбционного концентрирования: накопление наряду с ФОВ примесей, концентрация которых может превысить концентрацию ФОВ на 3–6 порядков, вызывает маскирующее их влияние вплоть до подавления полезного сигнала за счёт конкурентной сорбции и (или) реакций на поверхности сорбента.

Кроме того, для приборов, основанных на спектрометрии ионной подвижности, проблематична однозначность идентификации ОВ типа Vx. Это вещество содержит ряд летучих примесей, поэтому отклик прибора может быть обусловлен парами этих примесей (в том числе и малотоксичными). Существует также проблема, связанная с термодесорбцией ОВ типа Vx, потому что оно количественно не термодесорбируется с сорбента Тенакс ТА. Ещё раз подчеркнём, что приборы, основанные на биохимическом методе, однозначно определяют ОВ типа Vx, причём без необходимости десорбции анализируемого вещества, накопленного на ленте.

Для определения иприта и люизита на уровне санитарно-гигиенических нормативов более перспективными по сравнению с приборами на основе спектрометрии ионной подвижности признаны приборы с детектором МоЯК, обладающие более высокой чувствительностью [3]. Метод молекулярных ядер конденсации (МоЯК) – уникальный метод газового анализа. Пределы обнаружения ряда веществ с помощью детектора МоЯК приближаются к уровню счёта отдельных молекул. Можно определять практически все типы соединений с быстроедействием не более 1 с. К тому же детекторы МоЯК относительно недороги, конструктивно просты и не требуют использования вакуума и инертных газов. Для достижения необходимого уровня специфичности детекторы МоЯК в газоаналитических приборах используются чаще всего в качестве хроматографических детекторов.

Именно с использованием высокочувствительных детекторов МоЯК удалось создать наиболее эффективные приборы для санитарно-гигиенического контроля иприта и люизита в воздухе рабочей зоны объектов по уничтожению ХО. Это разработанные ОАО ЭНПО «Неорганика» автоматические газоанализаторы «Каскад-5» и «Каскад-Г».

Газоанализатор «Каскад-5» предназначен для обнаружения паров иприта. Диапазон измерения прибора составляет от 1 до 100 ПДК_{ра} при времени анализа 14 мин.

Газоанализатор «Каскад-Г» предназначен для обнаружения паров люизита. Диапазон измерения прибора составляет от 1 до 100 ПДК_{ра} при времени анализа 10 мин.

Приборы «Каскад-5» и «Каскад-Г» успешно эксплуатировались на объектах по уничтожению ХО в пос. Горный Саратовской области, в г. Камбарка Удмуртской Республики и в пос. Мирный Кировской области.

Особо следует отметить успешное техническое решение прибора для санитарно-гигиенического контроля люизита, который необратимо сорбируется «практически на всех материалах» и поэтому не поддается хроматографическому выделению. Задачу удалось решить без применения хроматографического метода разделения: проба накапливается на проволочном сорбенте с последующей термодесорбцией.

Существенный недостаток приборов с применением детекторов МоЯК заключается в коротком периоде времени непрерывной работы (8 ч). Это время определяется временем непрерывной работы конденсационных устройств без переснаряжения. Однако возможности значительного увеличения этого показателя имеются. Ранее уже сообщалось о создании конденсационного устройства с возвратом конденсата, продолжительность работы которого без переснаряжения увеличена до одного года.

Что касается аналитических возможностей детектора МоЯК определять ФОВ, то они также весьма высокие. Минимально измеряемые концентрации фосфорорганических соединений детектором МоЯК находятся на уровне 10^{-5} мг/м³, что позволяет выполнить заданные требования по санитарно-гигиеническому контролю без концентрирования и вытекающих из него недостатков. Этот детектор может стать серьезной альтернативой биохимическим приборам и приборам на основе спектрометрии ионной подвижности.

Учитывая высокую значимость санитарно-гигиенического контроля, вопросы метрологического обеспечения являются крайне важными при изготовлении и испытаниях приборов [4 – 8]. Испытания проводятся только на базе аккредитованной испытательной лаборатории, входящей в состав ГЦИ СИ ОАО ФНТЦ «Инверсия», с использованием государственных стандартных образцов ОВ и аттестованных методик измерения.

Все приборы подвергаются обязательному виду испытаний об утверждении типа средств измерений с выдачей свидетельства и регистрацией данного средства в Государственном реестре средств измерений, допущенных к применению в Российской Федерации.

Для создания семейства новых средств контроля ОВ, отвечающих санитарно-гигиеническим требованиям, в период с 1993-го по 2004 г. был проведен ряд опытно-конструкторских работ по разработке опытных образцов газосигнализаторов и газоанализаторов, в результате которых были созданы:

– газоанализатор «Каскад-Г», созданный в ОАО ЭНПО «Неорганика». В процессе эксплуатации прибор был усовершенствован в части повышения надёжности работы и уменьшения массогабаритных характеристик;

– газоанализатор «Каскад-5» (разработчик ОАО ЭНПО «Неорганика»). По опыту эксплуатации тоже был модернизирован в целях повышения надёжности;

– газосигнализатор ГСБ «Ветерок» (разработчики ФГУП «ГосНИИОХТ» и ЗАО «Спецприбор»). По опыту эксплуатации ГСБ «Ветерок» усилиями специалистов ЗАО «Спецприбор» был значительно модернизирован и унифицирован и получил обозначение ГСБ-М и ГСБ-МВ.

– газосигнализатор «Терминатор ФОВ-1» (разработчик ЗАО «АСТЭК») является самостоятельной разработкой предприятия. По состоянию на 2005 год это был один из лучших приборов, основанный на методе спектрометрии ионной подвижности.

Таким образом, в Российской Федерации созданы необходимые и надёжные автоматические средства контроля, обеспечивающие определение отравляющих веществ на уровне санитарно-гигиенических требований.

Литература

1. Концепция метрологического обеспечения уничтожения химического оружия и его бывших производств в Российской Федерации. М.: Госстандарт России, 2001.
2. Лебедев А.В., Лурье И.Б., Кесельман Н.П. и др. Газоаналитические приборы для контроля рабочей зоны и вентиляционных выбросов на объектах по уничтожению химического оружия // Рос. хим. ж. 2010. Т. LIV. №4.
3. Кянджециан Р.А., Кателевский В.Я., Валюхов В.П. и др. // Рос. хим. ж. 2002. Т. 46. № 6.
4. ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2000. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. М.: Изд-во стандартов, 2000.
5. ГОСТ Р 51000.4-96. ГСИ. Система аккредитации в Российской Федерации. Общие требования к аккредитации испытательных лабораторий. М.: Изд-во стандартов, 1996.
6. ПР 50.2.011-94. ГСИ. Порядок проведения испытаний и утверждения типа средств измерений. М.: Изд-во стандартов, 1994.
7. Система аккредитации аналитических лабораторий (центров). М.: Госстандарт России, 1993.
8. МИ 2146-95. Рекомендации. ГСИ. Порядок разработки и содержание программ испытаний средств измерений для целей утверждения их типа. М.: ВНИИМС, 1996.