

Химико-аналитический контроль содержания отравляющих веществ в почвах. Метрологический аспект

© 2011. Б. С. Пункевич, д.ф.-м.н., ген. директор,
С. В. Садовников, к.х.н., нач. отдела,
М. А. Землякова, нач. сектора, К. С. Лось, аспирант,
Федеральный научно-технический центр метрологии систем
экологического контроля «Инверсия»,
e-mail: inversiyaDIR@yandex.ru

В соответствии с Программой национальной стандартизации в ОАО ФНТЦ «Инверсия» разработан национальный стандарт ГОСТ Р 8.713-2010 «Государственная система обеспечения единства измерений. Метрологическое обеспечение уничтожения химического оружия. Общие требования к методикам измерений содержания отравляющих веществ и продуктов их деструкции в почвах». ГОСТ Р 8.713-2010 рекомендуется для количественного определения отравляющих веществ и продуктов их деструкции в почвах не только при функционировании объектов химического разоружения, но и при дальнейшем их перепрофилировании после окончания работ.

Under the Program of national standardization JSC STC «Inversion» the All-Union State Standard P 8.713-2010 «State system of measurements uniformity guarantee support. Metrological provision of chemical weapon destruction process. General requirements to measurement methods of detecting chemical agents and their destruction products concentration in soils» has been developed. All-Union State Standard P 8.713-2010 is to be applied for quantitative measurement of chemical agents and their destruction products concentration in soils both during the period of the chemical disarmament plants' operating and after their further conversion.

Ключевые слова: химическое оружие, отравляющие вещества, методика измерений, почва
Key words: chemical weapon, chemical agents, measurement methods, soil

Контроль безопасности функционирования объектов по хранению и уничтожению химического оружия (ХО) на протяжении всего жизненного цикла от ввода объектов в эксплуатацию до полной ликвидации последствий их деятельности является одним из приоритетных направлений реализации Федерального закона «Об уничтожении химического оружия».

Для своевременного принятия решений по обеспечению безопасности функционирования объектов по уничтожению ХО необходимо постоянное получение оперативной информации о содержании отравляющих веществ (ОВ) и токсичных продуктов их детоксикации в контролируемых средах, а также информации о динамике возможного изменения их концентрации. Вследствие этого огромное значение приобретает разработка и адаптация методик определения ОВ, обеспечивающих достоверность результатов измерений при систематическом химико-аналитическом контроле на уровне установленных санитарно-гигиенических нормативов.

По состоянию на февраль 2011 г. разработано около 330 методик определения ОВ и продуктов их детоксикации в объектах техноген-

ной и окружающей среды, составивших методическую основу систем производственного, санитарно-гигиенического и экологического контроля. Методики прошли метрологическую экспертизу и аттестацию с учётом данных межлабораторного эксперимента и внесены в отдельный раздел «1-ХО» Федерального реестра методик измерений, который формирует и ведёт ОАО ФНТЦ «Инверсия» как головная организация Росстандарта по метрологическому обеспечению химического разоружения в Российской Федерации.

На рисунке приведена общая схема состава аттестованных методик в разделе «1-ХО» Федерального реестра методик измерений.

Следует отметить, что требования к разрабатываемым методикам измерений (МИ) оказывались не всегда оптимальными и прогрессивными, так как отсутствовали нормативные документы, регламентирующие требования к методикам определения ОВ и продуктов их детоксикации в различных средах.

При отсутствии нормативных документов на методики определения ОВ разработчики методик руководствовались требованиями, предъявляемыми к МИ общепромыш-

ленных загрязнителей. Однако эти нормативные документы не учитывают специфические свойства ОВ, к которым следует отнести высокую токсичность, и как следствие «жесткие» санитарно-гигиенические нормативы, и высокую летучесть некоторых из них.

Таким образом, возникла необходимость разработки ГОСТов в области количественного определения ОВ. Это целесообразно не только при функционировании объектов химического разоружения, но и при дальнейшем их перепрофилировании после окончания работ. Перепрофилирование объектов по уничтожению ХО предусматривает приведение в безопасное состояние производственных зданий и сооружений, непосредственно задействованных в процессе уничтожения

ОВ, переработку всех отходов, накопившихся в процессе работы объектов, санацию почв на загрязнённых участках территории бывшего хранения ХО и промышленной зоны объектов, утилизацию всех видов отходов, которые образуются уже в ходе самих ликвидационных мероприятий.

В первую очередь это относится к МИ, предназначенным для контроля содержания ОВ в почвах, так как некоторые методики измерений содержания ОВ в почвах следует пересмотреть в связи с истечением срока действия свидетельств об аттестации или изменением санитарно-гигиенических нормативов, а для ряда токсичных продуктов детоксикации ОВ такие методики в полной мере не разработаны.

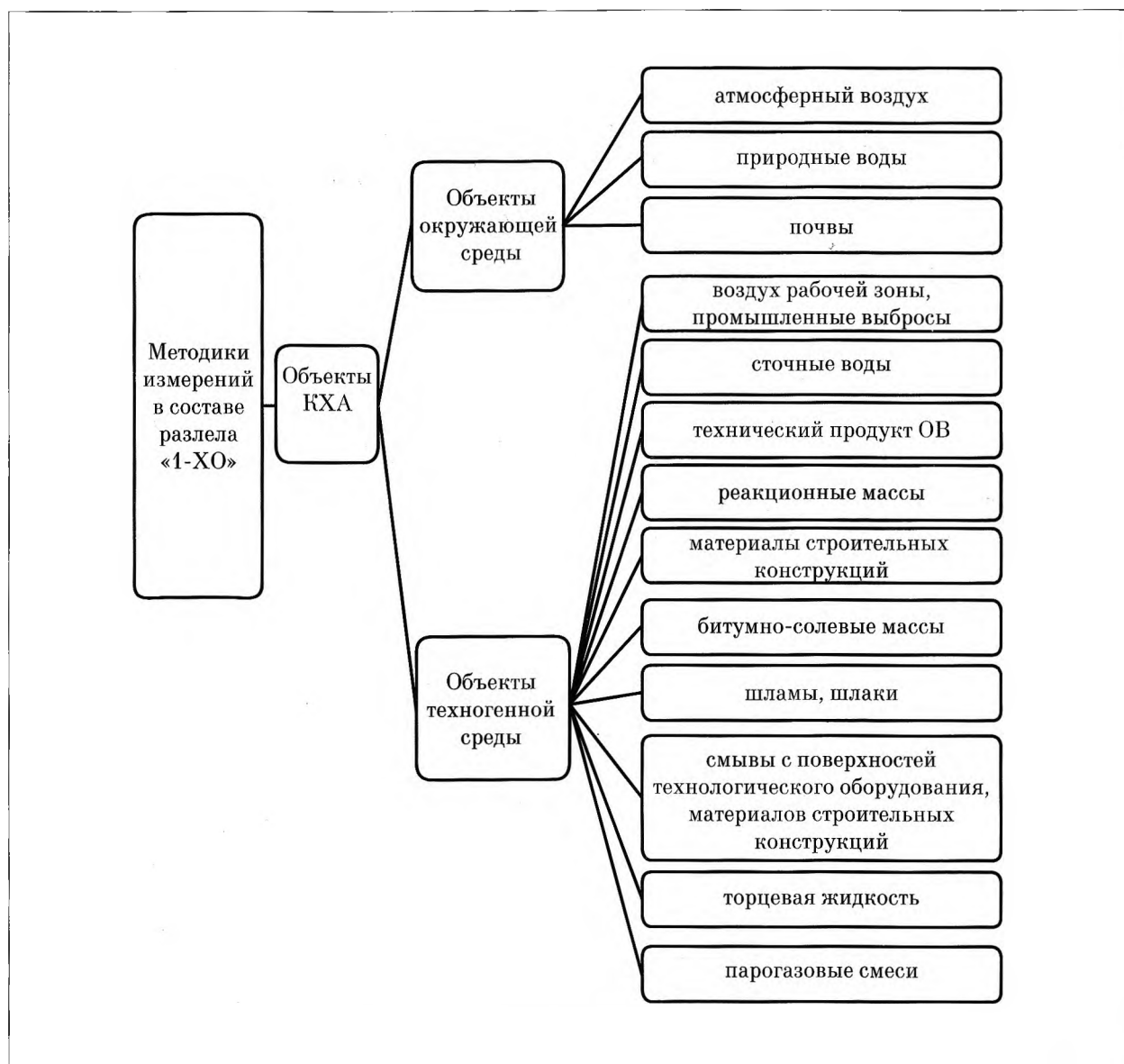


Рисунок. Общая схема состава аттестованных методик в разделе «1-ХО» Федерального реестра методик измерений

На сегодняшний момент в разделе «1-ХО» доля «почвенных» методик составляет около 15% общего количества аттестованных МИ. Единственным надежным методом для определения ОВ в почве является газожидкостная хроматография в сочетании с масс-спектрометрией и другими методами детектирования.

Данные по диапазонам измерений и значениям приписанных погрешностей МИ содержания ОВ и продуктов их детоксикации в почве газохроматографическим методом приведены в таблице 1.

В соответствии с Программой национальной стандартизации в ОАО ФНТЦ «Инверсия» разработан национальный стандарт ГОСТ Р 8.713-2010 «Государственная система обеспечения единства измерений. Метрологическое обеспечение уничтожения химического оружия. Общие требования к методикам измерений содержания отравляющих веществ и продуктов их деструкции в почвах». ГОСТ Р 8.713-2010 утверждён и вводится в действие с 01.07.12 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 30.11.10 № 724-ст.

При разработке стандарта проведён анализ действующих международных и национальных стандартов для определения требований, которые должны быть установлены в раз-

рабатываемом стандарте. Определена возможность гармонизации требований разработанного национального стандарта с аналогичными требованиями международных стандартов.

В настоящее время в РФ действуют два нормативных документа, в которых определены требования к методикам содержания загрязняющих веществ в почвах – ГОСТ 17.4.3.03-85 «Охрана природы. Почвы. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ» и ГОСТ 29269-91 «Почвы. Общие требования к проведению анализов». Однако оба этих документа не учитывают специфику ОВ, которая была рассмотрена выше.

Проанализированы требования международных стандартов: ИСО 13877:1998 «Качество почвы. Определение содержания полициклических ароматических углеводородов. Метод с применением жидкостной хроматографии высокого разрешения», ИСО 11465:1993 «Качество почвы. Определение содержания сухих веществ и воды по массе. Гравиметрический метод», и в том числе (в связи с отсутствием подобных стандартов для почв), ИСО 8466-1:1990 «Качество воды. Калибрование и оценка аналитических методов и определение рабочих характеристик. Часть 1. Статистический метод оценки линейной калибровочной функции», ИСО 8466-2:2001 «Качество воды. Калибрование и оценка аналити-

Таблица 1

Диапазоны измерений и значения приписанных погрешностей методик измерения содержания отравляющих веществ и продуктов их детоксикации в почве

Анализируемое вещество	Диапазон измерений, мг/кг	Приписанная погрешность, ±%
Люизит	$5,0 \cdot 10^{-3} - 5,0$	19–30
Иприт	$8,0 \cdot 10^{-3} - 5,0$	20–31
Зарин	$7,0 \cdot 10^{-5} - 2,0 \cdot 10^{-3}$	27–41
Зоман	$3,0 \cdot 10^{-5} - 30,0 \cdot 10^{-5}$	15–25
ОВ типа Vx	$1,0 \cdot 10^{-5} - 50,0 \cdot 10^{-5}$	32–40
Оксид люизита	$2,0 \cdot 10^{-2} - 5,0$	26–33
β-хлорвиниларсоновая кислота	$1,9 \cdot 10^{-1} - 20,0$	36
1,4-дитиан	0,1–20,0	20
Диэтилентиогликоль	0,5–1000,0	17–20
Тиодигликоль	1,0–200,0	32
Метилфосфоновая кислота	$2,0 \cdot 10^{-3} - 30,0$	22
Диизобутиловый эфир метилфосфоновой кислоты	0,5–15,0	18
О-изобутилметилфосфонат	0,1–50,0	37
О-пинаколилметилфосфонат	0,1–50,0	45
О-изопропилметилфосфонат	0,1–50,0	43

Таблица 2

Несоответствия в нормативных документах

Требования нормативных документов	Практическое применение
ГОСТ 17.4.3.03-85 устанавливает нижний предел диапазона методик измерений на уровне 0,1 ПДК	Требование ГОСТ 17.4.3.03-85 не выполнено, в частности, при разработке методик определения одного из самых сильных экотоксикантов - бенз(а)пирена - М 03-04-2007, ПНД Ф 16.1:2.2.2:3.39-03, МУК 4.1.1274-03. Диапазон этих МИ составляет от $5,0 \cdot 10^{-3}$ до 2,0 мг/кг, в то время как ПДК бенз(а)пирена в почве = $2,0 \cdot 10^{-2}$ мг/кг. Минимально определяемые концентрации ОВ находятся на уровне чувствительности детекторов, повысить чувствительность за счёт увеличения массы пробы не представляется возможным. С учётом санитарно-гигиенических нормативов (например, ПДК иприта в почве составляет $5 \cdot 10^{-2}$ мг/кг) требование к диапазону МИ не может быть применено к методикам, предназначенным для контроля ОВ
ГОСТ 17.4.3.03-85 устанавливает предел воспроизводимости на уровне 30%, что обуславливает довольно низкий (на уровне 20%) норматив погрешности	В ГОСТ 27384-2002 «Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств» прописано требование, что для методик, в которых диапазон определяемых массовых концентраций веществ составляет от 0,01 до 0,10 мг/дм ³ , допускается погрешность $\pm 30\%$. В случае более низких концентраций допускается погрешность до $\pm 80\%$. Учитывая значения ПДК ОВ в почве (ПДК зарина $2 \cdot 10^{-4}$, ПДК зомана $1 \cdot 10^{-4}$, ПДК ОВ типа Vx $5 \cdot 10^{-5}$ мг/кг) и то обстоятельство, что почва значительно более сложная матрица, чем вода, представляется нецелесообразным установление предела воспроизводимости на уровне 30%
В ГОСТ 29269-91 рекомендовано перед анализом высушивать пробу до воздушно-сухого состояния в сушильном шкафу до постоянного веса $\pm 0,2$ г при температуре (100-105) °С	Учитывая то обстоятельство, что зарин, зоман и люизит являются весьма летучими соединениями, можно с уверенностью предположить, что данная процедура будет приводить к значительным потерям анализа. Требуется регламентация требований к сушильным шкафам, в которых проводится высушивание пробы. Например, сухую массу почвы определяют на отдельной пробе в соответствии с ИСО 11465. Предложено содержание влаги в почве определять на отдельной подвыборке исходной пробы в соответствии с ИСО 11465 и затем учитывать при обработке результатов анализа
В ГОСТ 29269-91 содержание вещества в почве предлагается выражать в миллионных долях, % или миллимолях эквивалента на 100 г почвы.	В ГОСТ 8.417-2002 «ГСИ. Единицы величин» не предусматривается размерность мг/кг, размерность выражается в % масс. Однако все санитарно-гигиенические нормативы оперируют размерностью мг/кг. В соответствии с международным стандартом ИСО 13877, устанавливающим количественное определение полициклических ароматических углеводородов в почве, результат анализа также выражают в мг/кг
ГОСТ 17.4.3.03-85, ГОСТ 29269-91	Данные отечественные документы не регламентируют количество точек при построении градуировочной характеристики в отличие от ИСО 8466-1 и ИСО 8466-2, предусматривающих градуировку не менее чем по шести градуировочным растворам

ческих методов и определение рабочих характеристик. Часть 2. Методология калибрования для нелинейных калибровочных функций второго порядка».

Имеющиеся несоответствия в нормативных документах и применение их требований на практике рассмотрены в таблице 2.

Проведённый анализ существующей нормативной базы, определяющей требования к методикам определения общепромышленных загрязнителей в почве, показал, что невозможно автоматически перенести содержащиеся в них требования к МИ, предназначенным для контроля содержания ОБ и продуктов их детоксикации в почвах. Это связано в первую очередь с высокой токсичностью аналитов и в ряде случаев с их высокой летучестью.

При разработке ГОСТа необходимо было в первую очередь уточнить требования к диапазону измерений и приписанной погрешности методики.

Так, ГОСТ 17.4.03-85 устанавливает нижний предел диапазона МИ на уровне 0,1 ПДК, предел воспроизводимости 30%, что подразумевает приписанную погрешность МИ на уровне 20%. Установлено, что выполнение данных требований в случае ОБ представляется экономически нецелесообразным.

Обзор разработанных МИ содержания ОБ и продуктов их детоксикации в почве показал, что наиболее оптимальным требованием к вновь разрабатываемым (пересматриваемым) методикам является нижняя граница диапазона – 0,8 ПДК. Из обзора следует, что требования к приписанной погрешности необходимо установить в зависимости от ПДК аналита на уровне от 30 до 80%.

Установлено, что степень извлечения ОБ и продуктов их детоксикации из матрицы зависит от типа почвы, следовательно, в разрабатываемом документе необходимо детализировать процедуру верификации МИ в конкретных лабораториях.

Ряд положений действующего ГОСТ 29269-91 противоречит международным стандартам, следовательно, при разработке ГОСТа необходимо провести гармонизацию с международными стандартами, а именно:

- определение содержания влаги привести в соответствии с ИСО 11465;
- построение градуировочной характеристики в соответствии с ИСО 8466-1 и ИСО 8466-2;
- требования к испытательному оборудованию в соответствии с ИСО 11465;

– требование размерности, в которой выражен результат анализа, в соответствии с ИСО 13877;

– в разрабатываемом документе необходимо детализировать процедуру верификации методики в конкретных лабораториях.

Таким образом, в ГОСТ Р 8.713-2010 установлены следующие требования и рекомендации к разработке МИ содержания ОБ и продуктов их детоксикации в почвах.

1. Методика измерений разрабатывается в том случае, когда имеется санитарно-гигиенический норматив аналита или он находится в стадии разработки.

2. Обзор разработанных методик измерений содержания ОБ и продуктов их детоксикации в почвах показал, что наиболее оптимальным диапазоном измерений к вновь разрабатываемым или пересматриваемым методикам является:

- минимально определяемое содержание ОБ и продуктов их детоксикации не более 0,8 ПДК аналита в почве;
- максимально определяемое содержание ОБ и продуктов их детоксикации не менее 8,0 ПДК аналита в почве.

3. Приписанная погрешность измерений содержания ОБ и продуктов их детоксикации в почвах устанавливается от 30 до 80% в зависимости от ПДК аналита в почве.

4. Установление нормативов контроля точности результатов измерений МИ должно быть проведено с учётом требований ГОСТ Р ИСО 5725-(1-6)-2002 и РМГ 61-2003 в рамках межлабораторного эксперимента с привлечением независимых лабораторий, аккредитованных на техническую компетентность в области проведения количественного химического анализа ОБ и продуктов их детоксикации.

Учитывая специфику и объективные трудности проведения количественного химического анализа ОБ и продуктов их детоксикации, в межлабораторном эксперименте при аттестации методики измерений участвуют не менее двух независимых лабораторий (данное требование подтверждено решением НТС Госстандарта России от 06.07.04). В отличие от ГОСТ Р ИСО 5725-(1-6)-2002, где минимальное количество лабораторий, участвующих в межлабораторном эксперименте, равно 8.

5. МИ, используемые при определении содержания ОБ и продуктов их детоксикации в почвах, должны быть аттестованы или стандартизованы в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563-2009.

6. Результат анализа выражают в миллиграммах на килограмм (мг/кг), измеряемая величина – содержание аналита в почве.

7. Построение градуировочной характеристики аналита проводят с использованием не менее шести градуировочных растворов.

8. Так как степень извлечения ОБ и продуктов их детоксикации из матрицы зависит от типа почвы, то необходимо чётко установить коэффициент извлечения аналита из каждого вида почв.

Способы определения коэффициента:

- установление коэффициента разработчиком методики для каждого типа почв;
- внесение в анализируемую пробу близкого к аналиту по физико-химическим свойствам модельного вещества;

– установление при верификации методики измерений в лаборатории не только внутрилабораторной погрешности, но и лабораторного коэффициента извлечения, полученного на почвах, характерных для конкретного объекта по уничтожению ХО.

ГОСТ Р 8.713-2010 рекомендуется для количественного определения ОБ и продуктов их детоксикации в почвах не только при функционировании объектов химического разоружения, но и при их перепрофилировании после окончания работ, а также для широкой номенклатуры токсичных химикатов, для которых не подходят ГОСТы на общепромышленные загрязнители.

УДК 623.459.84:005.93

Системы экологического менеджмента на объектах по уничтожению химического оружия

© 2011. В. П. Капашин¹, д.т.н., начальник, Б. С. Пункевич², д.ф.-м.н., ген. директор, Е. М. Загребин², к.т.н., зам. ген. директора,

В. Н. Фокин², к.т.н., нач. отдела, Е. И. Кислова², зам. нач. отдела,

¹Федеральное управление по безопасному хранению и уничтожению химического оружия,

²Федеральный научно-технический центр метрологии систем экологического контроля «Инверсия»,

e-mail: inversiyaDIR@yandex.ru

В статье изложены вопросы создания, внедрения и сертификации систем экологического менеджмента (СЭМ) и их метрологического обеспечения на объектах по уничтожению химического оружия (УХО) в соответствии с требованиями принятого в России международного стандарта ИСО 14001. Внедряемые СЭМ направлены на повышение экологической безопасности процесса уничтожения химического оружия на объектах УХО.

The article is about creation, implementation and certification of systems of ecological management (SEM) and their metrological support in chemical weapon destruction (CWD) plants in accordance with requirements of International Standard ISO 14001 accepted in Russia. SEM being implemented are intended to raise ecological safety of the process of destruction of chemical weapons in CWD facilities.

Ключевые слова: система экологического менеджмента, уничтожение химического оружия, стандарт ИСО 14001, экологическая безопасность

Key words: system of ecological management, chemical weapon destruction, ISO 14001 standard, ecological safety

Подписание в 1993 г. Конвенции о запрещении химического оружия (ХО) явилось серьёзным шагом человечества в направлении оздоровления экологической обстановки и сохранения биосферы Земли. Состояние окружающей среды, влияние её загрязнения на здоровье граждан и их будущих поколений

в последнее время все более вызывает озабоченность ведущих политиков и мировой общественности.

Ратификация Российской Федерацией указанной Конвенции в 1997 г. имеет не только национальное, но и международное значение, и поэтому процесс химического разору-