

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ИНСТРУКТИВНО-МЕТОДИЧЕСКИХ УКАЗАНИЙ ПО РАДИОХИМИЧЕСКОМУ МЕТОДУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРОНЦИЯ-90 В ОБЪЕКТАХ ВЕТНАДЗОРА

З. В. СТРЕЛЯЕВА

*Государственное научное учреждение «Институт радиобиологии Национальной академии наук Беларуси»,
г. Гомель, Республика Беларусь, 246007*

(Поступила в редакцию 03.02.2022)

Научно-методическое сопровождение должно осуществляться с применением последней действующей редакции метода, за исключением случаев, когда его применение является нецелесообразным или невозможным. При необходимости для применения метода должны быть разработаны дополнительные уточнения, чтобы обеспечить его непротиворечивое применение. В научно-исследовательских работах, мониторинге, аудитах применяются ряд методик выполнения измерений, которые в соответствии с ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 подлежат совершенствованию с последующей верификацией и валидацией, такие как «Инструктивно-методические указания по радиохимическим методам определения радиоактивности в объектах ветнадзора», (Утвержденная Главным управлением ветеринарии Министерства сельского хозяйства СССР 24 августа 1984 г.), Москва. Существующие методические указания нуждается в совершенствовании, актуализации основных приёмов проведения исследований, валидации и верификации данных. При установлении и применении научных и организационных основ, технических средств, правил и норм, необходимых для проведения испытаний, ожидается определённо высокий экономический эффект от замены устаревшей методики на модернизированную и усовершенствованную.

Разработке документа предшествовала модернизация схем последовательности выполнения радиохимических испытаний: схема выделения радионуклидов из грубых и концентрированных кормов оксалатным методом и схема выделения радионуклидов из продуктов животноводства (молоко, мясо, кости, органы) фосфатным методом.

Установлены последовательность и содержания операций при подготовке и выполнении испытаний, включая требования по обеспечению безопасности труда и экологической безопасности и требования к квалификации операторов.

Ключевые слова: *радиохимический анализ, радиохимическое разделение образца, фосфатный метод, оксалатный метод, корма, молоко, биологические ткани.*

Scientific and methodological support should be carried out using the latest valid version of the method, except in cases where its use is inappropriate or impossible. If necessary, for the application of the method, additional refinements should be developed to ensure its consistent application. In research work, monitoring, audits, a number of measurement methods are used, which, in accordance with GOST ISO / IEC 17025-2019, are subject to improvement with subsequent verification and validation, such as “Guidelines for radiochemical methods for determining radioactivity in objects of veterinary supervision” (approved by the Main Veteri-

nary Department of the Ministry of Agriculture of the USSR on August 24, 1984), Moscow. The existing guidelines need to be improved, updating the basic methods of conducting research, validating and verifying data. When establishing and applying the scientific and organizational foundations, technical means, rules and norms necessary for testing, a definitely high economic effect is expected from replacing the outdated methodology with a modernized and improved one.

The development of the document was preceded by the modernization of the schemes for the sequence of performing radiochemical tests: the scheme for the isolation of radionuclides from rough and concentrated feed by the oxalate method and the scheme for the isolation of radionuclides from animal products (milk, meat, bones, organs) by the phosphate method.

The sequence and content of operations in the preparation and performance of tests, including the requirements for ensuring labor safety and environmental safety, and requirements for the qualification of operators, have been established.

Key words: radiochemical analysis, radiochemical separation of a sample, phosphate method, oxalate method, feed, milk, biological tissues.

Введение. После аварии на ЧАЭС сложилась уникальная ситуация, характеризующаяся не только огромными площадями загрязненных территорий, но и разным составом радионуклидов, выброшенных из реактора, а также широким диапазоном мощностей доз хронического облучения. Радиоэкологическая обстановка характеризуется сложностью и неоднородностью загрязнения территории альфа- бета- и гамма-излучающими радионуклидами, присутствием радионуклидов практически во всех компонентах экосистем и вовлечением их в геохимические и трофические циклы миграции. В результате испытания ядерного оружия и различных аварий на предприятиях ядерно-топливного цикла в биосфере появились ранее отсутствующие трансураниевые элементы. Обладая большим периодом полураспада, они включаются в круговорот веществ и в течение тысячелетий будут представлять радиологическую опасность.

Наиболее высокое содержание природных радионуклидов наблюдается в подземных водах, приуроченных к кислым магматическим породам, например, в водах трещиноватых гранитов. Подземные воды осадочного чехла могут иметь как низкую, так и высокую активность, что определяется не только содержанием природных радионуклидов в водовмещающих породах, но и гидравлической взаимосвязью разных водоносных горизонтов, проницаемыми тектоническими зонами, «окнами» в водоупорных пластах и др. При этом подземные воды одного горизонта на разных участках могут иметь различные уровни содержания природных радионуклидов и даже разный радионуклидный и микроэлементный состав. Содержание природных радионуклидов в поверхностных водах, как правило, незначительно и редко превышает значения уровня вмешательства.

Для определения содержания суммарной альфа- и бета-активности в питьевой воде руководствуются актуализированными ТНПА СТБ ISO 9696-2010 и 9697-2016, а для определения объемной активности Sr-90 в питьевой воде используются «Инструктивно-методические указания по радиохимическим методам определения радиоактивности в объектах ветнадзора», (Утвержденная Главным управлением ветеринарии Министерства сельского хозяйства СССР 24 августа 1984г.), Москва.

Существующие методические указания нуждается в совершенствовании, актуализации основных приёмов проведения исследований, валидации и верификации данных. При установлении и применении научных и организационных основ, технических средств, правил и норм, необходимых для проведения испытаний, ожидается определён-но высокий экономический эффект от замены устаревшей методики на модернизированную и усовершенствованную.

Нами была сформирована первоначальная информационная база, в которую входит комплекс исходных данных, результаты экономического, нормативно-правового, технологического и конструкторского анализа проблемы, патентного поиска и т.д. Произведён предварительный подбор близких по назначению или аналогичных МВИ из числа уже известных, с целью возможного использования отдельных элементов или комбинации их, стандартных СИ и оснастки. Уточнены сопутствующие условия: квалификация и численность персонала, условия соблюдения техники безопасности и безопасности окружающей среды, совместимость будущей МВИ с основным производственным процессом.

Все методы, которые нам удалось обнаружить являлись морально устаревшими «Методическими указаниями» изданными в основном в РФ в 2000-х годах, что противоречит существующему Закону РБ «Об обеспечении единства измерений» от 11 ноября 2019 г. № 254-З. Приводим несколько методик найденных нами в информационных базах ТНПА.

Основная часть. Методика определения стронция-90 в объектах ветнадзора путём радиохимического разделения разработана в соответствии с требованиями ГОСТ 8.010 [1]. Методика предназначена для определения содержания радионуклида стронция-90 в комбикормах-конcentратах, силосе, сенаже, корнеклубнеплодах, грубых кормах (Сено, солома), молоке, мясе, костях, рыбе свежей, с применением радиохимического разделения образцов.

Показатели точности МВИ определялись в соответствии с требованиями ГОСТ 8.010 [1], рекомендациями, изложенными в [2, 3], СТБ ИСО 5725-2, СТБ ИСО 5725-3, СТБ ИСО 5725-4, СТБ ИСО 5725-6 [4–7].

Оценку показателей точности (правильности и прецизионности) МВИ и неопределенности измерений проводили по результатам измерений модельных проб: проб молока из Ветковского района ОАО Хальч, МТК Шерстин; Хойникского района МТК Стреличево, КСУП Стреличево, зелёная масса МТК Дворище Хойникского района, зелёная масса КСУП Судково Хойникского района.

Точностные характеристики МВИ определялись для образцов молока и зелёной массы. Измерения проводились на низкофоновой альфа-бета установки Canberra S5E Диапазон измеряемой активности, которой составляет 0,04-10000Бк.

Отбор проб проводили сотрудники лаборатории агроэкологии и массовых анализов. Отбор проб производился в специально выбранных контрольных пунктах расположенных на территории сельскохозяйственных предприятий, которые ведут свою деятельность на загрязнённых радионуклидами землях в результате аварии на ЧАЭС. К объектам исследований относятся все виды фуража-грубые корма (солома, сено, сенаж и др.), сочные корма (трава, силос и др.), концентрированные корма (зернофураж, комбикорм, жмыхи и др.), продукты животноводства (мясо, молоко, кости).

Для исследования рекомендуется отбирать среднюю пробу. Для этого каждый объект отбирают в нескольких равных повторностях (не менее 3) с разных участков поля, скирды, бурта и т. д с дальнейшим их объединением в одну, которую затем взвешивают и отправляют на исследование. Пробы молока усредняют путём тщательного перемешивания объединённого удоя, при отборе проб мяса и костей следует брать одну и ту же группу мышц и костей (рёбра, шейные позвонки).

Анализ архивных данных результатов испытаний проб объектов ветнадзора для применения их в расчётных алгоритмах усовершенствованной методики.

Произведён анализ архивных данных результатов испытаний проб объектов ветнадзора для применения их в расчётных алгоритмах совершенствования и модернизации методики. Стандарт ISO/IEC 17025:2017 [1] содержит требования к лабораториям, выполнение которых позволит им продемонстрировать компетентность и способность получать достоверные результаты.

Одним из «китов», необходимых для функционирования лаборатории, являются методики. Для получения достоверного результата, согласно требованиям ISO/IEC 17025:2017 (далее – стандарта [1]), перед применением методики должны быть верифицированы, а ряде случаев – валидированы. В стандарте требования по верификации и валидации методик регламентирует подраздел 7.2. Целью данной статьи является разъяснение различий между процедурами верификации и валидации и рассмотрение основных этапов процедуры верификации методики. Методика измерений должна быть устойчивой (робастной), другими словами, небольшие отклонения в процедуре не должны быть причиной непредвиденно больших изменений результатов. Если такое может произойти, то должны быть приняты адекватные меры предосторожности или предупреждения. Желательно также, чтобы в процессе разработки стандартного метода измерений были приложены все усилия для устранения или уменьшения систематической погрешности».

Верификация методик

Согласно требованиям пункта 7.2.1.5 стандарта [1] «до внедрения методов в работу лаборатория должна подтвердить, что она может надлежащим образом применять выбранные методы, обеспечивая требуемое исполнение».

Верифицировать необходимо «стандартную методику», соблюдая которую лаборатория будет выполнять измерения (определения). В качестве примера необходимых и достаточных процедур для верификации методики рассмотрим типовые разделы методики измерений согласно [5]:

1. Наименование методики (стандарта), а также, при наличии, шифр методики и номер в Едином реестре аттестованных методик Республики Беларусь и реквизиты свидетельства об аттестации (для аттестованных методик). Все имеющиеся реквизиты методики должны помочь лаборатории перед началом верификации установить актуальность конкретного издания (редакции) методики, т.е. выполнить требование пункта 7.2.1.3 [1].

2. Назначение и область применения методики. Данный раздел в методике содержит информацию на какие объекты (или их типы) распространяют данную методику её разработчики. Важным здесь является то, что лаборатории нужно очень внимательно проанализировать планируемое применение методики в части анализируемых объектов и на этом этапе решить все ли они будут востребованы, т.е. нужно ли

верифицировать методику на все объекты или на их часть. Решение необходимо документировать.

3. Условия выполнения измерений. В возможности выполнения требований данного раздела методики необходимо убедиться до начала верификации и приступать к верификации, когда условия измерений в лаборатории обеспечены. При документировании требований к условиям окружающей среды по 6.3.2 [1] необходимо учесть требования эксплуатационной документации на оборудование, требования методик и требования к помещениям (кроме измерений, производимых в полевых условиях). В процессе верификации необходимо обеспечить документируемый контроль обеспечения условий измерений на каждый день верификации.

4. Процедуры подготовки к выполнению измерений, в том числе по отбору проб. Здесь, как правило, необходимо документировать приготовление растворов, сред, подготовку оборудования. Возможно, окажется необходимым разработать специальные формы журналов. Необходимо быть внимательными при указании сроков хранения приготовленных растворов и реактивов. Сроки хранения и условия хранения должны соответствовать требованиям методики. Если в методике отсутствуют сроки хранения растворов и реактивов необходимо запросить данную информацию у разработчика методики.

5. Процедуры выполнения измерений, процедуры и периодичность контроля точности получаемых результатов измерений. На данном этапе необходимо определиться с планом эксперимента по освоению процедур выполнения измерений и с достаточностью этих процедур для выполнения требований контроля точности. Если из текста методики остаётся не ясен объём контрольных процедур, то необходимо ориентироваться на диапазон измерений и, при наличии, на поддиапазоны измерений. В качестве исследуемых точек рекомендуется брать начало, середину и конец диапазона, а при наличии поддиапазонов – начало, середину и конец каждого поддиапазона. Цель верификации – убедиться в возможности реализации стандартной методики в конкретной лаборатории, а для этого необходимо показать, что лаборатория способна компетентно выполнять измерения во всём диапазоне измерений. Количество проведенных измерений в указанных точках необходимо выбирать таким, чтобы подтвердить все нормативы контроля качества во всех анализируемых по данной методике объектах. Также необходимо быть внимательным при наличии в методике тре-

бования о необходимости получения, например, двух параллельных результатов и не пренебрегать им.

6. Процедуры обработки результатов измерений. Обработка результатов измерений происходит, как правило, по расчётной формуле, указанной в методике. И здесь важно то, что все величины, входящие в расчётную формулу, должны быть задокументированы, т. к. только это позволит выполнить требование пункта 7.5.1. [1] и при необходимости пересчитать (проверить) или повторить результат измерений. Если для расчёта в лаборатории используют, например, программу Excel или другое ПО, то необходимо проверять правильность ввода формулы, расчётов по ней, точности округления и документировать данную проверку (п. 7.11.6 [1]).

	A	B	C	D	E	F
3257	Наровл р-н	Молоко, кости	Молоко	1,516	0,8±0,3	
3260	Хойник р-н	Молоко	Вить	1,348	2,6±0,6	
3334	Чечерск р-н	Молоко	01.сен	1,324	1,9±0,5	
3376	Добруш р-н	Молоко	Кл1	1,425	1,9±0,5	
3420	Хойник р-н	Молоко	Молоко (вить)	1,32	1,9±0,5	
3466	Брагин р-н	Молоко	Просо 3	1,394	1,0±0,4	
3535	Браг р-н	Молоко	Просо 1	1,168	2,1±0,6	
3711		Молоко	2чук1	1,497	2,1±0,6	
3774	Гомельск обл	Молоко	Молоко "агросервис"	1,395	3,5±0,9	
4099	Гомельск обл	Молоко	Спк "хорошевский"	1,404	1,9±0,5	
4103	Гомельск р-н	Кости, мышцы	К-э поясница, кость	1,177	85,0±23,2	
4148	Славгородск р-н	Молоко	Молоко щук.	1,46	0,6±0,2	
4159	Брагин р-н	Молоко	М1	1,08	3,4±0,8	
4162	Славгородск р-н	Кость теленка	Кость (а)	1,087	109,6±23,3	
4167	Ветк, добр р-ны	Молоко	Ветка	1,292	2,5±0,6	
4171	Брагин р-н	Молоко, корм	М2	1,511	4,6±0,9	

Рис. Архивные данные результатов испытаний объектов ветнадзора (молоко)

Стадия моделирования измерения является чрезвычайно важной, так как от правильности составления модели измерения зависит правильный учет всех составляющих неопределенности, а, следовательно, и суммарная неопределенность измерения. Должно быть ясно представлено, что именно измеряется, включая соотношение между измеряемой величиной и параметрами, от которых она зависит.

Заключение. При совершенствовании и модернизации инструктивно-методических указаний по радиохимическому методу определения стронция-90 в объектах окружающей среды, нами разработан процесс для двух методик: 1. Определения стронция-90 в зерне (кормах). 2. Определения стронция-90 в молоке, костях и образцах, мышцах и органах. Разрабатываемые методики будут применены для низкофоновой альфа-бета установки Canberra S5E. Диапазон измеряемой активности, которой составляет 0,04-10000Бк.

Лаборатория, в которой проводятся испытания аккредитована на независимость и техническую компетентность в соответствии с требованиями с ГОСТ ISO/IEC 17025-2019. В область аккредитации лаборатории входят объекты испытаний: продукты питания, корма, вода питьевая.

Существующие Методические указания нуждаются в совершенствовании методики, актуализации основных приёмов проведения испытаний, валидации и верификации данных. Согласно Закону «Об обеспечении единства измерений» от 11 ноября 2019 г. № 254-З, методики, применяемые в сфере государственного регулирования, подвергаются обязательной аттестации, в порядке, агентством по техническому регулированию и метрологии.

Разработанные нами методики, после проведения обязательной метрологической экспертизы, будут внесены в Государственный информационный фонд, аттестованных методик, по обеспечению единства измерений.

Образцы, полученные с применением этих методик, могут также радиометрироваться на установках ДП-100 или УМФ-1500, кроме низкофоновых установок типа CANBERRA. Такого типа радиометры применяются во многих областных и республиканских радиологических и ветеринарных лабораториях, где проводятся аналитические работы по определению Sr-90 в фураже, продуктах животноводства, рыбе, воде. Данные методики уже сейчас очень ожидаемы, потому что аккредитованные лаборатории не имеют права работать с методиками, не прошедшими метрологический контроль.

ЛИТЕРАТУРА

1. Валидация аналитических методик: пер. с англ. яз. 2-го изд. под ред. Г. Р. Нежиховского. Руководства для лабораторий. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2016 / The Fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics: Second edition (2014) Eurachem Guide.

2. ГОСТ Р 8.563-2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений.
3. Ядерный словарь. Международный стандарт ISO–150921, 1997. (E /F/R). Разработан ТКИСО/85, Ядерная энергия.
4. Методические рекомендации по санитарному контролю за содержанием радиоактивных веществ в объектах внешней среды / Под ред. А. Н. Мареев и А. С. Зыковой. М.: Атомиздат, 1980. Определение стронция-90 в пищевых продуктах.
5. Методические указания № 5778-91 «Стронций-90. Определение в пищевых продуктах». Министерство здравоохранения СССР. М., 1991.
6. Схемы распада радионуклидов, энергия и интенсивность излучения. Рекомендации МКРЗ. М.: Энергоатомиздат, 1987.
7. ISO/IEC 17025: 1999 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.