

Способ определения зомана по продуктам его деструкции

© 2012. М. А. Гольшев¹, н.с., А. Ю. Исаева², начальник лаборатории,
А. Ю. Кармишин¹, к.т.н., зам. начальника, В. И. Хурса³, д.т.н., в.н.с.,

¹Научно-исследовательский центр Федерального управления
по безопасному хранению и уничтожению химического оружия,

²1206 объект по хранению и уничтожению химического оружия,

³Научный центр ФГКУ «33 ЦНИИИ МО РФ»,

e-mail: pip12007@mail.ru

Рассмотрен способ определения зомана по продуктам его деструкции. Представленный метод предполагает проводить определение и подтверждение отравляющего вещества в рамках процедур Конвенции по продуктам, входящим в состав реакционной массы, после его детоксикации.

The method of finding soman judging by the products of its degradation is considered. The method presented consists in assessing and proving the amount of poisonous substances within the Convention on products contained in reaction mixture after detoxicity.

Ключевые слова: хранение и уничтожение химического оружия,
отравляющее вещество, детоксикация, анализ

Keywords: storage and destruction of chemical weapons,
chemical agent, detoxification, analysis

Обязательной процедурой международной проверки деятельности по уничтожению химического оружия (ХО) на объектах по уничтожению ХО является идентификация подлежащих уничтожению отравляющих веществ (ОВ) в рамках процедур «Конвенции о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и о его уничтожении» (далее – Конвенция). Без подтверждения инспекционной группой международной организации по запрещению химического оружия (ОЗХО) типа ОВ принципиально невозможно подтвердить факт его уничтожения. Более того, в соответствии с пунктом 12 части IV А Приложения по проверке Конвенции деятельность по уничтожению ХО без обеспечения возможности её проверки ОЗХО не допускается [1].

В настоящее время идентификация ОВ на всех российских объектах по уничтожению ХО осуществляется на основе отбора проб ОВ непосредственно из корпусов уничтожаемых боеприпасов с последующим проведением хромато-масс-спектрометрического анализа отобранной пробы и её идентификацией по существующим библиотекам масс-спектров [2].

Однако при уничтожении изделий сложной конструкции (ИСК) в снаряжении зоманом

идентификация непосредственно по исходному ОВ невозможна из-за того, что процесс уничтожения ИСК полностью автоматизирован для обеспечения максимальной безопасности и исключения возможности несанкционированного (случайного) аварийного подрыва изделий во время технологического процесса. При использовании данной технологии подтверждение типа ОВ возможно только в полученной реакционной массе (РМ) после расснаряжения боеприпаса и детоксикации ОВ [3]. Чтобы гарантированно обеспечить возможность проверки деятельности по уничтожению ИСК согласно положениям Конвенции, предложен способ идентификации зомана по продуктам его деструкции.

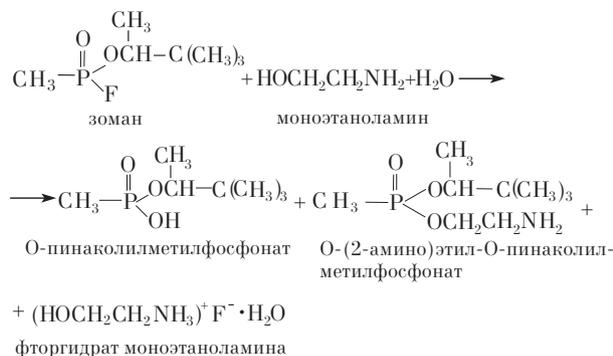
При осуществлении расснаряжения ИСК производится детоксикация ОВ с помощью реагента. В качестве реагента для детоксикации зомана используется 80-процентный водный раствор моноэтаноламина (МЭА). Основной принцип детоксикации зомана состоит в разрыве Р–F связи МЭА, сочетающем в себе свойства нуклеофила и основания (два реакционных центра реализуют внутримолекулярный катализ) и обладающем высокой растворяющей способностью органических и неорганических веществ и всевозможных комплексных и смолообразных продуктов.

Водный гидролиз зомана протекает с образованием О-пинаколилметилфосфоновой кислоты. При взаимодействии с МЭА образуется О-(2-амино)-этил-О'-пинаколилметилфосфонат, О-пинаколилметилфосфонат, фторгидрат моноэтаноламина [4, 5].

Для зомана в присутствии малых количеств воды характерен кислотный катализ, приводящий к спонтанному разложению исходных продуктов до метилфосфоновой кислоты (МФК) и кислого эфира МФК.

Из основных продуктов РМ зомана при его уничтожении МЭА только диэфиры МФК могут быть определены прямым газохроматографическим методом. В условиях разработанной технологии уничтожения зомана они могут образовываться в результате взаимодействия кислого эфира и пинаколинового спирта. Однако известно, что в присутствии воды диалкилметилфосфонаты гидролизуются с образованием моноалкилметилфосфонатов и далее превращаются в МФК. Также в соответствии со схемой реакции гидролиза одним из продуктов является фторгидрат МЭА, образующийся при разрыве связи Р–F.

Суммарная реакция детоксикации зомана 80-процентным водным раствором МЭА протекает по схеме, приведённой ниже:



Реакцию проводят при атмосферном давлении и температуре ≈ 100 °С. Образующиеся фосфонаты малотоксичны, а выделяющийся фтороводород связывается МЭА.

При проведении качественного анализа технического зомана установлено, что основными компонентами являются: зоман, О-пинаколилметилфосфонат, О,О'-дипинаколилметилфосфонат, МФК. Идентификацию О-пинаколилметилфосфоната и МФК осуществляли по их силилированным производным.

Исследование состава РМ, полученной при детоксикации технического зомана 80-процентным водным раствором МЭА, показало, что её основными компонентами являются: О-пинаколилметилфосфонат, О,О'-

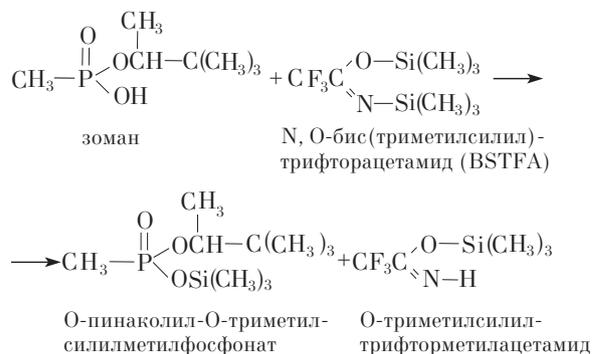
ди-пинаколилметилфосфонат, МФК и фторгидрат МЭА.

Очевидно, что для подтверждения типа уничтожаемого ОВ целесообразно использовать группу маркеров, содержащих в своём составе пинаколиловую группу, так как характер алкильного радикала в молекуле однозначно указывает на структуру исходного соединения – зомана. Такими соединениями являются О-пинаколилметилфосфонат и О,О'-дипинаколилметилфосфонат.

Одновременно с вышеуказанными соединениями для дополнительного подтверждения идентификации зомана можно использовать МФК как универсальный маркер всех фосфорорганических ОВ, а также фторгидрат МЭА, являющийся показателем того, что в РМ присутствует фтор-ион.

Известно, что для определения моноалкилметилфосфонатов широко применяется метод дериватизации с использованием реактива N,О-бис(триметилсилил)трифторацетамида (BSTFA), так как напрямую газохроматографически определить их невозможно.

Реакция дериватизации представлена на схеме:



Наличие в анализируемых пробах МФК и О-пинаколилметилфосфоната определялось по наличию их дериватов – бис(триметилсилилового) эфира МФК и О-пинаколил-О'-триметилсилил-метилфосфоната.

Для обнаружения фторидов газохроматографическим методом также используется реактив BSTFA, превращение HF в триметилфторсилан протекает по реакции, представленной на схеме:



Для определения точного времени удерживания О-пинаколилметилфосфоната, О,О'-дипинаколилметилфосфоната и МФК анализировали растворы, приготовленные на основе государственных стандартных образцов.

Независимо от времени выдержки РМ количество О,О' –дипинаколилметилфосфоната в пробе изменяется незначительно, что свидетельствует о том, что он является примесью зомана, а не продуктом деструкции и не может выступать в роли маркера.

МФК определяется газохроматографически нестабильно и в большинстве случаев не обнаруживается. В связи с этим нецелесообразно использовать МФК в качестве маркера зомана.

О-пинаколилметилфосфонат, независимо от времени выдержки РМ, является наиболее стабильным при газохроматографировании по сравнению с другими компонентами РМ.

Фторгидрат МЭА при данных условиях пробоподготовки и условиях хроматографирования не отделяется. Для определения данного соединения проведены дополнительные экспериментальные исследования по разделению данного соединения в пробе.

Для этого был изменён ввод образца с делением потока (split) 1:10. Учитывая тот факт, что кислые продукты гидролиза зомана с 80-процентным водным раствором МЭА останутся в водной фазе, для их экстракции был выбран наиболее подходящий растворитель – хлористый метилен. Данные условия хроматографирования оптимальны для определения в РМ как фторгидрата МЭА, так и О-пинаколилметилфосфоната [7].

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что выбранные условия пробоподготовки и условия хроматографирования для проведения качественного газохроматографического анализа РМ на

содержание О-пинаколилметилфосфоната и фторгидрата МЭА по их силилированным продуктам являются наиболее оптимальными.

Предложенный способ определения зомана по продуктам его деструкции позволяет идентифицировать и подтвердить тип уничтожаемого ОВ в рамках процедур Конвенции.

Литература

1. Конвенция о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и о его уничтожении // Международная конференция по подписанию Конвенции. – Париж: GE.92-61926, 1993. 133 с.
2. Капашин В.П., Кондратьев В.Б., Безруков Г.Н. и др. Химическое разоружение. Научные основы технологии уничтожения фосфорорганических отравляющих веществ и утилизации реакционных масс М.: ФУ БХ УХО, 2010. 79 с.
3. Капашин В.П., Пункевич Б.С., Элькин Г.И. Метрологическое обеспечение уничтожения химического оружия – основа безопасности химического разоружения в Российской Федерации. М.: ФУ БХУХО, 2010. 174 с.
4. Александров А.Н., Емельянов В. И. Отравляющие вещества: учеб. пособие. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Воениздат, 1990. 271 с.
5. Франке З. Химия отравляющих веществ: учебник; в 2 т. М.: Химия, 1973. Т. 1. 440 с.
6. Стандартные операционные процедуры анализов на месте инспекционной группой. Использование оборудования и процедур ОЗХО. ОЗХО. Технический секретариат. 26 с.
7. Савельева Е. И., Зенкевич И. Г., Кузнецова Т. А., Радилов А. С., Пшеничная Г. В. Исследование продуктов превращений фосфорорганических отравляющих веществ методом газовой хроматографии — масс-спектрометрии // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. XLVI. № 6. С. 82–91.