

Некоторые вопросы, связанные с идентификацией фосфорорганических отравляющих веществ при уничтожении боеприпасов сложной конструкции

© 2014. Д. А. Зыгин¹, к.х.н., Ю. А. Егорова², к.т.н., н.с., М. А. Гольшев¹, с.н.с.,

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

²Филиал ФБУ «Федеральное управление по безопасному хранению и уничтожению химического оружия при Министерстве промышленности и торговли Российской Федерации (войсковая часть 70855)» – 1206 объект по хранению и уничтожению химического оружия, пос. Леонидовка Пензенской области
e-mail: fubhuho@mail.ru

Важным аспектом химико-аналитического контроля фосфорорганических отравляющих веществ при уничтожении боеприпасов сложной конструкции (БСК) на объектах уничтожения химического оружия является их идентификация. Особенностью БСК является то, что они снаряжены как отравляющим веществом (ОВ) зоманом или ОВ типа Vx, так и взрывчатыми веществами. Процесс уничтожения БСК полностью автоматизирован. Отбор пробы отравляющего вещества из корпуса БСК до его расснаряжения технологически не предусмотрен, из-за чего идентификация непосредственно по исходному веществу невозможна. В связи с этим разработан способ идентификации зомана по продуктам его деструкции (O-пинаколилметилфосфоната и фторгидратамоноэтанолamina), являющихся наиболее стабильными компонентами при определении методом газовой хроматографии, что обеспечивает возможность их использования в качестве основных химических маркеров при совместном присутствии в реакционных массах. Наряду с этим предлагается методический подход к идентификации зомана по продуктам его деструкции применить к уничтожению БСК в снаряжении отравляющим веществом типа Vx, с учётом особенностей протекания реакции детоксикации данного отравляющего вещества.

Identification of organophosphorus agents is an important aspect of chemical-analytical control during the complex design ammunition (CDA) destruction at the chemical weapons destruction plants. CDA characteristic feature is that they contain both a poison substance (PS) soman or PS of Vx-type, and explosives. CDA destruction process is fully automated. Sampling poison from the SDA body before its disassembling SBR is not provided technologically, thus the original substance identification is impossible. So a method of soman identifying is worked out based on its degradation products (o-pinacolylmethylphosphonate and hydrofluoridemonoethanolamine), which are the most stable components, according to gas chromatography, which allows to use them as the main chemical markers if the both abovementioned substances are present in reaction masses. It is offered to use a methodological approach to soman identification according to its degradation products apply to the decommission during CDA destruction with Vx-type poison, taking into account the peculiarities of detoxification of this poison substance.

Ключевые слова: идентификация зарина и Vx, боеприпасы сложной конструкции, продукты деструкции, химические маркеры.

Keywords: sarin and Vx identification, complex design ammunition degradation products, chemical markers.

Согласно положениям «Конвенции о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и о его уничтожении» (Конвенция) деятельность объектов по уничтожению химического оружия (ХО) подвергается систематическим проверкам со стороны инспекционной группы Международной организации по запрещению химического оружия (ОЗХО), целью которых является получение объективной информации

о количестве уничтоженных запасов ХО и подтверждения факта его уничтожения.

В соответствии с пунктом 12 части IV А Приложения по проверке в рамках процедур Конвенции деятельность по уничтожению ХО без обеспечения возможности её проверки инспекционной группой ОЗХО не допускается [1]. Инспекционная деятельность ОЗХО на объектах по уничтожению ХО включает в себя наблюдение и контроль процедуры

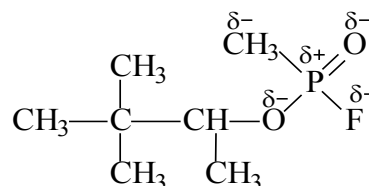
идентификации ОВ, по анализу проб исходного ОВ непосредственно из боеприпасов с последующим проведением хромато-масс-спектрометрического анализа отобранной пробы и её определение по существующим библиотекам масс-спектров [2].

В настоящее время на объекте по уничтожению ХО «Леонидовка» (Пензенская область) осуществляется уничтожение химических боеприпасов сложной конструкции (БСК) в снаряжении фосфорорганическим отравляющим веществом (ФОВ) зоманом. Особенностью БСК является то, что они снаряжены как ОВ, так и взрывчатыми веществами. Промышленное уничтожение БСК проводится впервые в мире и при разработке технологии их уничтожения был решён ряд уникальных прикладных задач, необходимых для выполнения обязательных процедур проверки по Конвенции.

Процесс уничтожения БСК полностью автоматизирован для обеспечения максимальной безопасности и исключения возможности несанкционированного (случайного) аварийного подрыва. Отбор пробы ОВ из корпуса БСК как до его расснаряжения, так и в процессе расснаряжения технологически не предусмотрен, из-за чего идентификация непосредственно по исходному веществу невозможна. В условиях данного технологического процесса подтвердить тип ОВ можно только в реакционной массе (РМ), полученной после расснаряжения боеприпаса и детоксикации ОВ [3]. В связи с этим был разработан способ идентификации зомана по продуктам его деструкции, исключающий операцию предварительного отбора пробы из корпуса боеприпаса, заключающийся в определении наличия кислых эфиров метилфосфоновой кислоты (МФК) в продуктах разложения указанного отравляющего вещества водным раствором моноэтаноламина (МЭА).

Для достижения данной цели был проведён анализ соединений, получающихся в результате детоксикации зомана 80%-ным водным раствором моноэтаноламина, образование которых, в свою очередь, определяется реакционной способностью указанного ОВ [4].

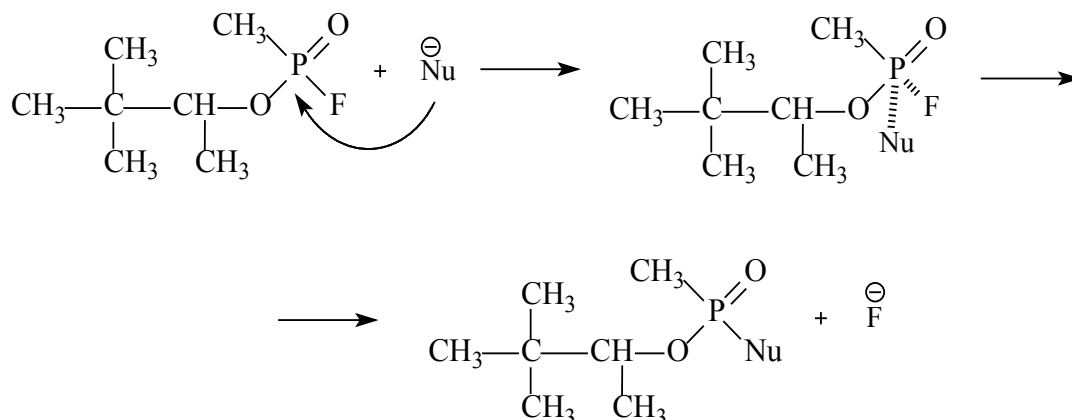
Поскольку зоман является типичным представителем галоидангидридов производных алкилфосфоновых кислот, реакционная способность данного вещества в первую очередь определяется распределением электронной плотности в его молекуле [5], представленным на схеме:



Присутствие частичного положительного заряда атома фосфора является следствием комплексного и одновременного воздействия индуктивных и мезомерных эффектов атомов кислорода (связи P=O), эфирного кислорода, углерода метильной группы и фторида. В результате такого взаимодействия атом фосфора является объектом атаки нуклеофилов [5, 6]. Процесс бимолекулярного нуклеофильного замещения, реализующийся в молекуле зомана с разрывом связи P–F [7], указан на схеме.

Скорость и, как следствие, направление подобных реакций зависят от степени нуклеофильности реагентов, их концентрации, температуры и характеристик среды, в которой осуществляется реакция, поэтому учитывая наличие нескольких нуклеофильных центров в 80%-ном водном растворе МЭА, возможно образование различных гомологов исходного субстрата.

Анализ научной литературы [8, 9] и технологических параметров процесса детоксикации зомана 80%-ным водным раствором МЭА,



реализуемым на объекте по уничтожению ХО «Леонидовка» свидетельствует о том, что в ходе уничтожения БСК возможно образование следующих соединений:

– О-пинаколилметилфосфонат (является основным продуктом гидролиза фторангидрида О-пинаколилового эфира МФК, используется в качестве основного химического маркера зомана в пробах и объектах окружающей среды, медленно гидролизует до МФК);

– О-(2-амино)этил-О-пинаколилметилфосфонат (при проведении данного технологического процесса является промежуточным аддуктом, обеспечивающим быстрое протекание реакции детоксикации зомана в О-пинаколилметилфосфонат; учитывая данный факт использование О-(2-амино)этил-О-пинаколилметилфосфоната в качестве маркера зомана не представляется возможным);

– МФК (конечный продукт гидролиза любых эфиров МФК, универсальный маркер всех ФОВ);

– фторгидрат МЭА (соединение, образующееся в результате разрыва связи Р–F зомана, в связи с чем может являться маркером, косвенно указывающим на наличие фторидов в исходном ОВ).

Экспериментальные исследования по возможности идентификации зомана по продуктам его деструкции с использованием указанных маркеров показали следующие результаты:

– О-пинаколилметилфосфонат независимо от времени выдержки РМ, является наиболее стабильным при газохроматографировании по сравнению с другими компонентами РМ, что позволяет сделать вывод о возможности его использования в качестве основного химического маркера;

– МФК газохроматографическим методом определяется нестабильно и в большинстве случаев не обнаруживается, в связи с чем её использование в качестве маркера зомана нецелесообразно;

– фторгидрат МЭА стабильно определяется газохроматографическим методом после дополнительной процедуры пробоподготовки, таким образом, он может являться маркером, указывающим на наличие атома фтора в исходном ОВ.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

1. Совокупность теоретических и экспериментальных данных позволяет утверждать, что О-пинаколилметилфосфонат и

фторгидрат МЭА, являющиеся наиболее стабильными компонентами при определении методом газовой хроматографии, обеспечивают возможность их использования в качестве основных химических маркеров при совместном присутствии в РМ.

2. Проведённые исследования позволяют осуществить оптимизацию способа идентификации ОВ по продуктам его деструкции применительно к процессу уничтожения БСК в снаряжении зоманом.

3. Область применения предложенного методического подхода к идентификации зомана по продуктам его деструкции при уничтожении БСК может быть расширена применительно к уничтожению БСК в снаряжении отравляющим веществом типа Vx, с учётом особенностей протекания реакции детоксикации данного ОВ.

Литература

1. Конвенция о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и о его уничтожении. Париж: GE.92-61926, 1993. 133 с.
2. Стандартные операционные процедуры анализов на месте инспекционной группой. Использование оборудования и процедур ОЗХО. ОЗХО. Технический секретариат. 26 с.
3. 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.
4. Капашин В.П., Пункевич Б.С., Элькин Г.И. Метрологическое обеспечение уничтожения химического оружия – основа безопасности химического разоружения в Российской Федерации: Монография. М.: ФУ БХУХО, 2010. 174 с.
5. Александров А.Н., Емельянов В.И. Отравляющие вещества: учеб. пособие. М.: Воениздат, 1990. 271 с.
6. Франке З., Франц П., Варнке В. Химия отравляющих веществ: учебник; в 2 т. М.: Химия, 1973. Т. 1. 440 с.
7. Кирби А., Уоррен С. Органическая химия фосфора: учебник. М.: Мир, 1972. 408 с.
8. Отчёт о НИР «Исследования по определению безопасных условий хранения реакционных масс, полученных после детоксикации отравляющих веществ», шифр «Хранение-РМ», инв. № 2076-к/З. М., 2004.
9. Савельева Е. И., Зенкевич И. Г., Кузнецова Т. А., Радилев А. С., Пшеничная Г. В. Исследование продуктов превращений фосфорорганических отравляющих веществ методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2002. Т. XLVI. № 6. С. 82–91.