

УДК 623.459.8 + 543/545

**Титриметрическое определение массовой доли основного вещества  
в стандартных образцах состава токсичных химических веществ  
и продуктов их деструкции**

© 2016. С. Н. Кобцов<sup>1</sup>, к. х. н., н. с., С. Н. Штыков<sup>2</sup>, д. х. н., профессор,  
В. Г. Мандыч<sup>1</sup>, к. т. н., профессор, первый заместитель начальника,  
И. Х. Ильясов<sup>1</sup>, к. х. н., с. н. с., И. Н. Исаев<sup>1</sup>, к. х. н., доцент,  
начальник научно-исследовательского отдела, Д. С. Дубровский<sup>1</sup>, м. н. с.,

<sup>1</sup> Федеральное управление по безопасному хранению  
и уничтожению химического оружия,  
115487, Россия, г. Москва, ул. Садовники, д. 4 а,

<sup>2</sup> Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского,  
410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83,  
e-mail: stask@bk.ru, fubhuho@mail.ru

Для метрологической аттестации государственных стандартных образцов состава токсичных химических веществ и продуктов их деструкции необходимы надёжные методики определения массовой доли основного вещества в стандартных образцах этих соединений, позволяющие получать правильные и прецизионные результаты.

Анализ методик определения массовой доли основного вещества в токсичных химических веществах и в продуктах их деструкции и изучение протекающих при этом химических процессов показали, что все рассмотренные методики основаны на принципах кислотно-основного и окислительно-восстановительного титрования. Это является источником погрешностей, обусловленных как индивидуальными особенностями оператора, так и не совсем адекватным подбором химического индикатора, а в некоторых случаях – необходимостью применять в ходе одного определения несколько химических индикаторов. Указанные недостатки позволяют устранить применение автоматического потенциометрического титратора.

На объектах по уничтожению химического оружия титриметрия используется при контроле значения массовой доли основного вещества в боевых веществах до начала уничтожения, а также может быть применена с целью проверки качества поставляемых государственных стандартных образцов состава токсичных химикатов и продуктов их деструкции в случае отклонения каких-либо характеристик или при продлении срока годности после его окончания.

Всё это предполагает перспективность внедрения автоматических потенциометрических титраторов в аналитические лаборатории объектов по уничтожению химического оружия взамен визуального индикаторного титрования.

*Ключевые слова:* стандартный образец, титриметрия, токсичные химические вещества.

**Titrimetric determination of basic substance mass fraction  
in standard samples of toxic chemicals  
and their degradation products**

S. N. Kobtsov<sup>1</sup>, S. N. Shtykov<sup>2</sup>, V. G. Mandych<sup>1</sup>,  
I. Kh. Ilyasov<sup>1</sup>, I. N. Isaev<sup>1</sup>, D. S. Dubrovsky<sup>1</sup>,

<sup>1</sup> Federal Directorate for Safe Storage and Destruction of Chemical Weapons,  
4a St. Sadovniki, Moscow, Russia, 115487

<sup>2</sup> Saratov State University named after N.G. Chernyshevsky,  
83 Astrakhanskaya St., Saratov, Russia, 410012,  
e-mail: stask@bk.ru, fubhuho@mail.ru

Meteorological qualification state samples of the content of toxic substances and their destruction products requires reliable methods of determining mass fraction of the basic substance in standard samples of these compositions, which would contribute to getting correct and presentable results.

The analysis of the methods of determining mass fraction of the basic substance in toxic substances and in their destruction products and the research of chemistry has shown that all the methods under research are based on acid-base and oxidation-reduction testing, which leads to errors caused by either individual features of the operator or not quite adequate choice of the chemical indicator, sometimes several chemical indicators are required at a time. The above-mentioned failures could be improved using an automatic potentiometric titrator.

At chemical weapons destruction facilities titrimetry is used for control over the mass fraction of the basic substance in the munitions before the process of destruction; it also can be used in quality control over the supplied state standard samples of toxic chemicals contents and their destruction products in case of deviations in some characteristics, as well as in case of prolongation of expiration dating period after its termination.

So that replacing visual indicator testing with automatic potentiometric titrometers in analytical laboratories of chemical weapons destruction facilities is a progressive step.

**Keywords:** standard sample, titration, toxic chemical.

Создание государственных стандартных образцов (ГСО) продуктов деструкции токсичных химикатов (ТХ) с известным содержанием массовой доли основного вещества вызвано потребностью в научно-техническом и методическом сопровождении работ на объектах по уничтожению химического оружия. Такие работы включают обеспечение единства измерений при калибровке и градуировке средств измерений, контроле метрологических характеристик анализа, разработке и аттестации методик измерений, проведении межлабораторных сравнительных испытаний при уничтожении химического оружия, а также аналитических задач по химико-аналитическому контролю состояния окружающей среды вблизи объектов по хранению и уничтожению химического оружия [1–7].

В свою очередь для метрологической аттестации ГСО состава токсичных химикатов (ТХ) и продуктов их деструкции необходимы надёжные методики определения массовой доли основного вещества в стандартных образцах этих соединений, позволяющие получать правильные и прецизионные результаты [2, 6, 7]. В настоящее время в целях метрологического обеспечения процесса безопасного хранения и уничтожения химического оружия в Российской Федерации разработаны и изготавливаются ГСО состава ТХ и продуктов их деструкции, перечень которых представлен в таблице 1 [6, 7]. Аттестованное значение ГСО состава ТХ и продуктов их деструкции, которым является массовая доля основного вещества, устанавливается по результатам титриметрических методик измерений, представленных в таблице 2. Данные методики измерений являются аттестованными и внесены в Государственный реестр (Раздел «1-ХО»).

Анализ методик определения массовой доли основного вещества в ТХ и в продуктах их деструкции и изучение протекающих при этом химических процессов показали, что все рассмотренные методики основаны на принципах кислотно-основного и окислительно-восстановительного титрования. При этом точку эквивалентности фиксируют визуально, либо по изменению окраски химических ин-

дикаторов, либо путём самоиндикации. Это является источником погрешностей, обусловленных как индивидуальными особенностями оператора, так и не совсем адекватным подбором химического индикатора, а в некоторых случаях необходимостью применять в ходе одного определения несколько химических индикаторов. Указанные недостатки, по нашему мнению, позволяют устранить применение автоматического потенциметрического титратора [7, 8].

Автоматический потенциметрический титратор с компьютерным интерфейсом позволяет контролировать процесс от начала до конца титрования и, в случае отклонения химической реакции от ожидаемой стандартной схемы, способствует обнаружению и установлению причины данного явления. Такими причинами могут являться недоброкачественные реактивы, недостаточно чистая посуда, нарушение заданного режима титрования и т. д.

Из всего многообразия электродов для потенциметрического титрования достаточно применения всего трёх – стеклянного, хлоридсеребряного и платинового, полностью перекрывающих весь диапазон сред, в которых проводятся известные титриметрические определения массовой доли основного вещества в ТХ и в продуктах их деструкции. Наличие у автоматических потенциметрических титраторов плунжерного насоса увеличивает точность измерения объёма, пошедшего на титрование пробы, позволяет значительно увеличить дискретность данных и количественно контролировать весь процесс титрования, что служит основой правильной интерпретации результата анализа.

Кроме того, автоматический потенциметрический титратор может быть использован непосредственно как для измерения объёма титранта пошедшего на реакцию, так и для одновременного нахождения некоторых физико-химических характеристик титруемых веществ, например констант протолитических равновесий, данные о которых, ввиду специфики исследуемых соединений, в открытой литературе часто отсутствуют. Вид кривой титрования позволяет дать теоретическое обо-

Таблица 1

Общая характеристика стандартных образцов состава ТХ и продуктов их деструкции

№ п/п	Наименование ГСО состава	Номер ГСО	Интервал аттестованного значения СО (массовая доля основного вещества), % масс.	Погрешность определения аттестованного значения (P=0,95), %	Документ, утверждающий тип ГСО	Срок годности экземпляра ГСО или периодичность контроля, мес.
1	Аналог вещества V <sub>x</sub> (О-изобутил-S-2-(N,N-диэтиламино-этилметилтио)фосфонат)	8249-2004	91,0–95,0	1,0	3819	6
2	Зарин (О-изопропилметилфторфосфонат)	8246-2003	91,0–99,0	1,0	3521	6
3	Зоман (О-пинаколилметилфторфосфонат)	8247-2003	91,0–99,0	1,0	3522	6
4	Иприт (бис-2-хлорэтил-сульфид)	8248-2003	91,0–99,0	1,0	3523	6
5	Люизит (2-хлорвинилдихлорарсин)	8245-2003	91,0–99,0	1,0	3520	6
6	Метилфосфовая кислота	8810-2006	91,0–98,0	1,0	2077	6
7	О-изопропилметилфосфонат	8812-2006	91,0–98,0	1,0	2079	6
8	О-изобутилметилфосфонат	8811-2006	91,0–98,0	1,0	2078	6
9	О-пинаколилметилфосфонат	8813-2006	91,0–98,0	1,0	2080	6
10	О-метил-О-изобутилметилфосфонат	8765-2006	91,0–98,0	1,0	2076	12
11	Продукт деструкции вещества типа V <sub>x</sub> O <sub>3</sub> O'-диизобутилметилфосфонат	8250-2004	91,0–97,0	1,0	3820	6
12	Диизобутилдиметилпирофосфонат	8907-2007	91,0–99,0	1,0	3524	6
13	Тиодигликоль (2,2-диоксидиэтилсульфид)	8814-2006	91,0–98,0	1,0	2081	6
14	Оксид люизита (2-хлорвиниларсиноксид)	8674-2005	91,0–97,0	1,0	4276	6
15	β-хлорвиниларсоновая кислота	8675-2005	91,0–98,0	1,0	4277	6
16	N,N-диэтиламиноэтилмеркаптан	8908-2007	91,0–99,0	1,0	3525	6

Таблица 2

Общая характеристика методик измерений, предназначенных для аттестации ГСО состава ТХ и продуктов их деструкции

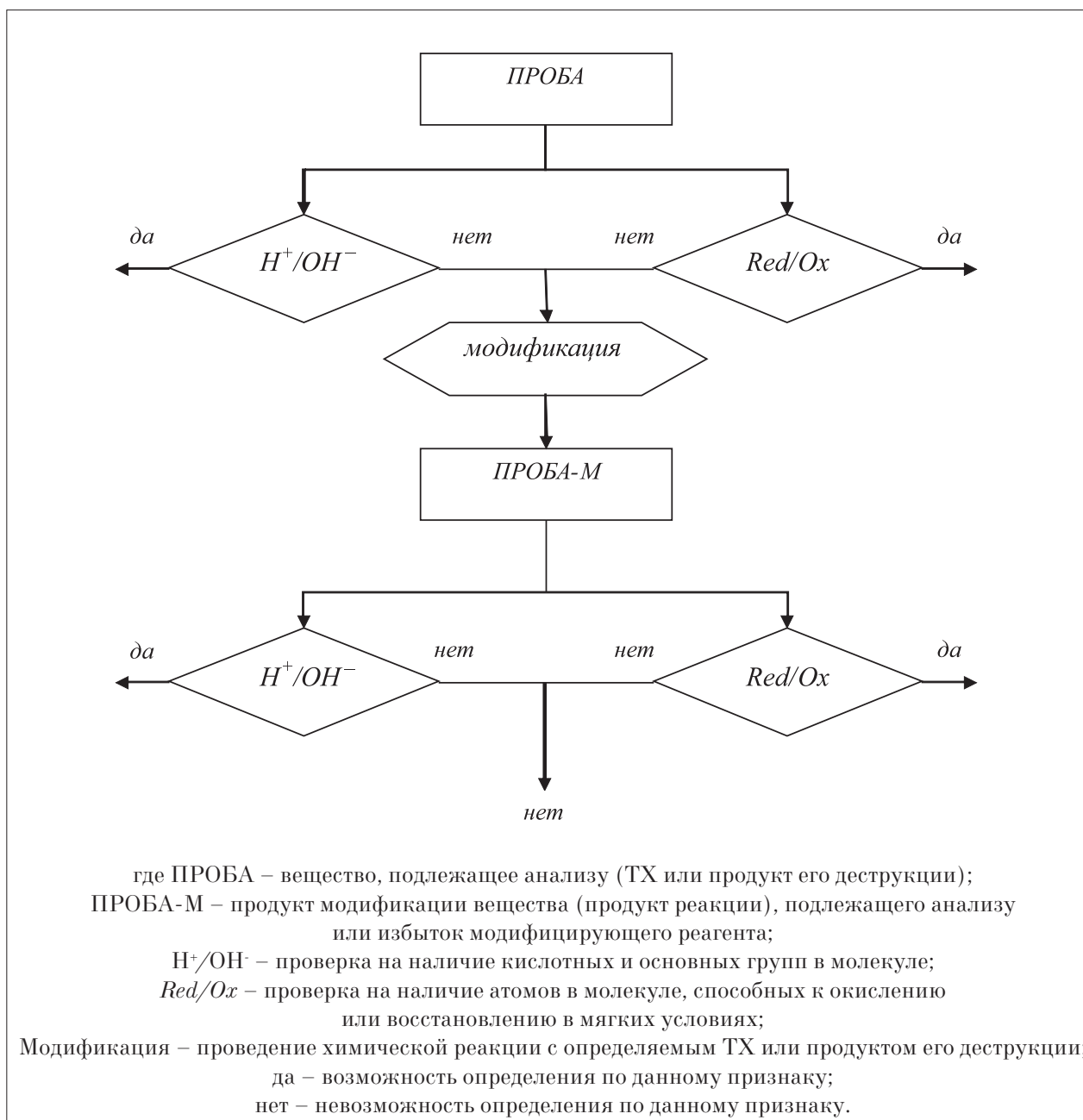
№ п/п	Наименование ГСО состава	Методика измерений, используемая при аттестации ГСО	Диапазон измерений, % масс.
1	Аналог вещества V <sub>x</sub> (О-изобутил-S-2-(N,N-диэтиламино-эпилметилтио)фосфонат)	031-05-155-05 «Методика выполнения измерений массовой доли основного вещества в продукте типа V <sub>x</sub> титриметрическим методом»	80,0–95,0
2	Зарин (О-изопропилметилфторфосфонат)	031-05-022-06 «Методика выполнения измерений массовой доли основного вещества в техническом продукте зарина титриметрическим методом»	85,0–95,0
3	Зоман (О-пинаколилметилфторфосфонат)	031-05-023-06 «Методика выполнения измерений массовой доли основного вещества в техническом продукте зомана титриметрическим методом»	80,0–95,0
4	Иприт (бис-2-хлорэтил-сульфид)	031-02-042-06 «Методика выполнения измерений массовой доли основного вещества в техническом иприте титриметрическим методом»	80,0–98,0
5	Люизит (2-хлорвинилдихлорарсин)	031-05-280-08 «Методика выполнения измерений массовой доли основного вещества в люизите»	60,0–95,0
6	Метилфосфовая кислота	031-05-198-06 «Методика выполнения измерений массовой доли основного вещества в метилфосфоновой кислоте титриметрическим методом»	91,0–98,0
7	О-изопропилметилфосфонат	031-05-200-06 «Методика выполнения измерений массовой доли основного вещества в О-изопропилметилфосфонате титриметрическим методом»	91,0–99,5
8	О-изобутилметилфосфонат	031-05-199-06 «Методика выполнения измерений массовой доли основного вещества в О-изобутилметилфосфонате титриметрическим методом»	91,0–99,5
9	О-пинаколилметилфосфонат	031-05-201-06 «Методика выполнения измерений массовой доли основного вещества в О-пинаколилметилфосфонате титриметрическим методом»	91,0–99,0
10	О-метил-О-изобутилметилфосфонат	031-05-191-05 «Методика выполнения измерений массовой доли основного вещества в О-метил-О'-изобутилметилфосфонате титриметрическим методом»	90,0–98,0
11	Продукт деструкции вещества типа V <sub>x</sub> O, O'-дизобутилметилфосфонат	031-05-116-2013 «Методика измерений массовой доли основного вещества в O, O'-дизобутилметилфосфонате»	91,0–99,0
12	Дизобутилдиметилпирофосфонат	031-05-228-07 «Методика выполнения измерений массовой доли основного вещества в дизобутилдиметилпирофосфонате титриметрическим методом»	91,0–99,0
13	Тиодигликоль (2,2-диоксидиэтилсульфид)	031-05-202-06 «Методика выполнения измерений массовой доли основного вещества в тиодигликоле титриметрическим методом»	86,0–99,0
14	Оксид люизита (2-хлорвиниларсиноксид)	031-05-084-05 «Методика выполнения измерений массовой доли основного вещества 2-хлорвиниларсиноксида титриметрическим методом»	90,0–98,0
15	β-хлорвиниларсоновая кислота	031-05-085-05 «Методика выполнения измерений массовой доли основного вещества 2-хлорвиниларсоновой кислоты титриметрическим методом»	91,0–99,0
16	N,N-диэтиламиноэтилмеркаптан	031-05-227-07 «Методика выполнения измерений массовой доли основного вещества в N,N-диэтиламиноэтилмеркаптани титриметрическим методом»	91,0–99,0

снование режимов титрования и определить оптимальные условия проведения анализа. В то же время, знание константы диссоциации вещества позволяет рассчитать диапазон, в котором будет находиться точка эквивалентности данного кислотно-основного титрования, и тем самым обосновать применение того или иного химического индикатора при визуальном титровании [7].

На рисунке в виде простейшей блок-схемы представлена процедура оценки возможности применения различных вариантов автоматического потенциометрического титратора при

разработке методик титриметрического определения массовой доли основного вещества в токсичных химикатах и в продуктах их деструкции. При этом предлагается применение двух типов химических реакций – кислотно-основных и окислительно-восстановительных, реализуемых автоматическим потенциометрическим титратором в комплекте со стеклянным, хлоридсеребряным и платиновым электродами.

На первом этапе проводится анализ химической структуры токсичного химиката или продукта его деструкции на наличие в моле-



**Рис.** Блок-схема проведения автоматического потенциометрического титрования при разработке методик определения массовой доли основного вещества в токсичных химикатах и в продуктах их деструкции

куле функциональных групп и атомов. Выявляются кислотные или основные группы, а также атомы, окисление, либо восстановление которых также может быть использовано при проведении титриметрического определения. Если такие группы и/или атомы присутствуют, то рассматривается возможность разработки методики определения массовой доли основного вещества в токсичном химикате или в продукте его деструкции.

Если на первом этапе получен отрицательный результат, то на втором этапе оценивается возможность предварительной модификации определяемого ТХ или продукта его деструкции соответствующим реагентом, которая приведёт, как минимум, к одному из следующих вариантов, позволяющих провести количественные измерения:

- модификация молекулы ТХ или продукта его деструкции, придающая ему новые химические свойства;
- образование нового соединения, эквивалентного количеству определяемого вещества, но не содержащего остаток структуры ТХ или продукта его деструкции (титрование заместителя);
- добавление избытка титранта (модифицирующего реагента), который далее титруется вторым стандартным раствором (метод обратного титрования).

С учётом предложенного подхода, основанного на прямом титровании ТХ или продукта его деструкции, разработаны методики определения массовой доли основного вещества в метилфосфоновой кислоте (МФК), О-изопропилметилфосфонате, О-изобутилметилфосфонате, О-пинаколилметилфосфонате потенциометрическим методом [9]. Показано, что возможно прямое титрование данных соединений стандарт-титром гидроксида натрия, при этом МФК целесообразно титровать по первой ступени диссоциации, что сокращает время определения и увеличивает его точность.

С использованием экспериментально полученных констант диссоциации данных соединений дано обоснование выбора индикатора для визуального кислотно-основного титрования государственных стандартных образцов состава МФК и алкилметилфосфонатов. Также установлена возможность определения массовой доли основного вещества в диалкиловых эфирах МФК при предварительном гидролизе этих соединений в присутствии галоидводородных кислот в МФК и титровании МФК по МВИ 031-05-198-06.

На объектах по уничтожению химического оружия титриметрия используется при контроле значения массовой доли основного вещества в боевых веществах до начала уничтожения, а также может быть применена с целью проверки качества поставляемых государственных стандартных образцов состава токсичных химикатов и продуктов их деструкции в случае отклонения каких-либо характеристик (изменение цвета, образование осадка и т. д.) и/или при продлении срока годности после его окончания. Всё это предполагает перспективность внедрения автоматических потенциометрических титраторов в аналитические лаборатории объектов по уничтожению химического оружия взамен визуального индикаторного титрования.

### Литература

1. Капашин В.П., Пункевич Б.С., Зубрилин В.П., Назаров В.Д., Загребин Е.М. Проблемные вопросы метрологического обеспечения уничтожения химического оружия // Рос. хим. журнал. 2002. Т. 46. № 6. С. 4–10.
2. Капашин В.П., Пункевич Б.С., Загребин Е.М., Памфилов С.О. Разработка и использование в системах химико-аналитического контроля объектов по уничтожению химического оружия государственных стандартных образцов токсичных химикатов и продуктов их деструкции // Рос. хим. журнал. 2007. Т. 51. № 2. С. 118–121.
3. Капашин В.П., Пункевич Б.С., Элькин Г.И. Метрологическое обеспечение уничтожения химического оружия – основа безопасности химического разоружения в Российской Федерации. М., 2010. 174 с.
4. Ашихмина Т.Я. Научно-методологические основы системы комплексного экологического мониторинга окружающей среды в районе объектов хранения и уничтожения химического оружия // Теоретическая и прикладная экология. 2007. № 2. С. 23–34.
5. Ашихмина Т.Я. Комплексный экологический мониторинг объектов хранения и уничтожения химического оружия. Киров: Вятка, 2002. 544 с.
6. Новиков С.В. Аналитическое сопровождение работ по ликвидации химического оружия // Рос. хим. журнал. 2007. Т. 51. № 2. С. 109.
7. Штыков С.Н., Кобцов С.Н., Ильясов И.Х., Исаев И.Н., Дубровский Д.С., Язынин С.В. Государственные стандартные образцы состава токсичных химикатов и продуктов их детоксикации в системе экологического контроля и мониторинга объектов по уничтожению химического оружия // Теоретическая и прикладная экология. 2011. № 4. С. 57–62.
8. Кобцов С.Н., Куранов Г.Н., Штыков С.Н., Давыдова В.Н., Денисов С.Н., Зеленикин Д.В. Определе-



ние массовой доли основного вещества в стандартных образцах состава О-алкилметилфосфонатов методом потенциометрического титрования // Заводск. лаб. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 12. С. 65–70.

9. Патент РФ № 2354661, 2009, RU 2 354 661 C1.

### References

1. Kapashin V.P., Punkevich B.S., Zubrilin V.P., Nazarov V.D., Zagrebina Ye.M. Problematic issues of metrological support of chemical weapons destruction // Ros. khim. zhurnal. 2002. Т. 46. № 6. P. 4–10 (in Russian).

2. Kapashin V.P., Punkevich B.S., Zagrebina Ye.M., Pamfilov S.O. Development and use of state standard samples of toxic chemicals and their degradation products in the systems of chemical and analytical control over chemical weapons destruction facilities // Ros. khim. zhurnal. 2007. Т. 51. № 2. P. 118–121 (in Russian).

3. Kapashin V.P., Punkevich B.S., Elkin G.I. Metrological support of chemical weapons destruction as the basis of the safety of chemical disarmament in the Russian Federation. M., 2010. 174 p. (in Russian).

4. Ashikhmina T.Ya. Scientific and methodological basis of the system of integrated environmental monitoring

in the area of chemical weapons storage and destruction facilities // Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya. 2007. № 2. P. 23–34 (in Russian).

5. Ashikhmina T.Ya. Comprehensive environmental monitoring of chemical weapons storage and destruction facilities. Kirov: Vyatka, 2002. 544 p. (in Russian).

6. Novikov S.V. Analytical support of works on chemical weapons destruction // Ros. khim. zhurnal. 2007. Т. 51. № 2. P. 109 (in Russian).

7. Shtykov S.N., Kobtsov S.N., Ilyasov I.Kh., Isayev I.N., Dubrovskiy D.S., Yazynin S.V. State standard samples of composition of toxic chemicals and products of their detoxification in the system of environmental control and monitoring of chemical weapons destruction facilities // Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya. 2011. № 4. P. 57–62 (in Russian).

8. Kobtsov S.N., Kuranov G.N., Shtykov S.N., Davydova V.N., Denisov S.N., Zelenikin D.V. Determination of mass fraction of the basic substance in reference materials of composition of O-alkylmethylphosphonates by potentiometric titration // Zavodsk. lab. Diagnostika materialov. 2011. Т. 77. № 12. P. 65–70 (in Russian).

9. Patent RF № 2354661, 2009, RU 2 354 661 C1 (in Russian).