

**Разработка нового методического подхода
к идентификации отравляющих веществ
при утилизации боеприпасов сложной конструкции
на российских объектах по уничтожению химического оружия**

© 2016. А. Ю. Кармишин, к. т. н., доцент, начальник НИЦ, Т. В. Воробьёв, к. х. н.,
доцент, начальник управления, М. А. Голышев, с. н. с., А. Ю. Исаева, к. б. н., м. н. с.,
Научно-исследовательский центр Федерального управления
по безопасному хранению и уничтожению химического оружия,
115487, Россия, г. Москва, ул. Садовники, д. 4 а
e-mail: fubhuho@mail.ru

Рассмотрены результаты теоретических исследований и проведенных экспериментов, на основе которых были разработаны требования к методическому подходу идентификации зомана применительно к технологическому процессу уничтожения боеприпасов сложной конструкции с учетом действующих требований Конвенции о запрещении химического оружия. Научно обоснованы критерии применения параметров хроматографического разделения химических соединений, выбранных в качестве веществ-маркеров, подтверждающих факт уничтожения зомана, содержащегося в боеприпасах сложной конструкции с учётом действующих на российских объектах по уничтожению химического оружия правил постоянного мониторинга и контроля процесса уничтожения токсичных химических веществ со стороны международных инспекционных групп Организации по запрещению химического оружия. Исследованы закономерности хроматографического разделения химических соединений, выбранных в качестве веществ-маркеров, подтверждающих факт уничтожения зомана в боеприпасах сложной конструкции. Использование в качестве растворителя хлористого метилена позволило выделить в виде индивидуальных пиков все необходимые анализируемые соединения с высокими интенсивностями сигналов, что обеспечило высокую вероятность их правильного определения. Полученные результаты позволяют достоверно определить зоман в пробах реакционной массы по совокупности характерных продуктов его деструкции и подтвердить типа уничтожаемого отравляющего вещества в рамках соблюдения обязательных процедур Конвенции о запрещении химического оружия применительно к технологическому процессу уничтожения боеприпасов сложной конструкции.

Ключевые слова: идентификация, уничтожение химического оружия, отравляющее вещество, реакционная масса, анализ.

**Development of new methodical approach to identification
of toxic agents at utilization of complex design ammunition
at the Russian facilities of chemical weapons destruction**

A. Yu. Karmishin, T. V. Vorobyev, M. A. Golyshev, A. Yu. Isaeva,
Science research center of Federal Department for safe storage
and destruction of chemical weapons,
4a St. Sadovniki, Moscow, Russia, 115487,
e-mail: fubhuho@mail.ru

The results of theoretical research and the experiments are considered, on the basis of which the requirements to methodical approach to identification of GD in relation to technological process of composite design ammunition destruction, taking into account the requirements of the Convention on chemical weapons prohibition, are developed. The criteria are grounded for using the parameters of chromatographic fractionation of chemical combinations chosen as markers confirming the fact of GD destruction which is contained in composite design ammunition, taking into account the rules of continuous monitoring of the process of toxiferous chemicals destruction on Russian chemical weapons destruction facilities for international inspection groups of Chemical Weapons Prohibition Organization. Regularities of chromatographic fractionation of the chemical combinations chosen as the markers confirming the fact of destruction of GD in ammunition of the composite design are investigated. Using methylene chloride as a solvent allowed to allocate all necessary analyzed connections with high intensity of signals in the form of individual peaks, which provided high probability of their exact definition. The results help to determine GD in reaction mass tests by the set of its destruction products and to confirm the type of the destroyed toxic agent following the compulsory procedure of the Convention on chemical weapons prohibition in relation to the technological process of composite design ammunition destruction.

Keywords: identification, destruction of the chemical weapon, poison gas, reactionary weight, analysis.

Российская Федерация последовательно и неуклонно выполняет взятые на себя международные обязательства в области химического разоружения согласно ратифицированной в 1997 г. международной «Конвенции о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и о его уничтожении» (далее – Конвенция), участниками которой являются 190 государств мирового сообщества [1].

Из общего числа действующих технологий безопасного уничтожения химического оружия (ХО) наибольшую сложность и уникальность представляет технология уничтожения химических боеприпасов, которые снаряжены одновременно отравляющими (зоман или вещество типа V_x) и взрывчатыми веществами, так называемых боеприпасов сложной конструкции (БСК).

Объектом, где была впервые полномасштабно реализована технология уничтожения БСК, является объект по уничтожению ХО «Леонидовка» (Пензенская область), на базе которого развёрнуто промышленное уничтожение авиационных боеприпасов в снаряжении зоманом.

В соответствии с пунктом 12 части IV А Приложения по проверке Конвенции обязательным этапом международной проверки деятельности российских объектов по уничтожению ХО является идентификация и подтверждение типа отравляющего вещества (ОВ) [2]. Более того, деятельность по уничтожению ХО без обеспечения возможности её проверки со стороны Технического секретариата Организации по запрещению химического оружия не допускается.

Организация технологического процесса безопасного обращения и уничтожения БСК накладывает существенные ограничения на «традиционные» методические подходы

к идентификации и подтверждению типа уничтожаемого ОВ в рамках выполнения обязательных процедур Конвенции путём отбора пробы «чистого» исходного агента, а именно не предусматривает наличие автоматического устройства для отбора интересующей пробы «чистого» зомана из корпуса БСК, поскольку сам процесс расснаряжения и последующей эвакуации токсичного химического вещества сопровождается орошением рабочей зоны сверления изделия детоксицирующим реагентом [3].

В связи с этим были проведены исследования, направленные на разработку нового методического подхода к идентификации зомана по продуктам его деструкции, исключающего операцию предварительного отбора пробы из корпуса БСК и заключающегося в совместном определении наличия кислых эфиров метилфосфоновой кислоты и четвертичной аммониевой соли в продуктах разложения указанного ОВ водным раствором моноэтаноламина (МЭА).

При разработке данного подхода был проведён анализ соединений, получающихся в результате реакции детоксикации зомана 80%-ным водным раствором МЭА, протекание которой в научной литературе [4, 5] описывается схемой, приведенной на рисунке 1.

В результате проведения указанной химической реакции при весовом соотношении зомана и реагента 1 : 1,31 образуются несколько продуктов детоксикации [6], в первую очередь это О-пинаколилметилфосфонат (27,26%) и фторгидрат моноэтаноламина (19,14%). Поскольку данные соединения обладают высокой полярностью и низкой летучестью для их газохроматографического анализа был применён метод силилирования с использованием реактива BSTFA (N,O-бис(триметилсилил)-трифторацетамида) [7].

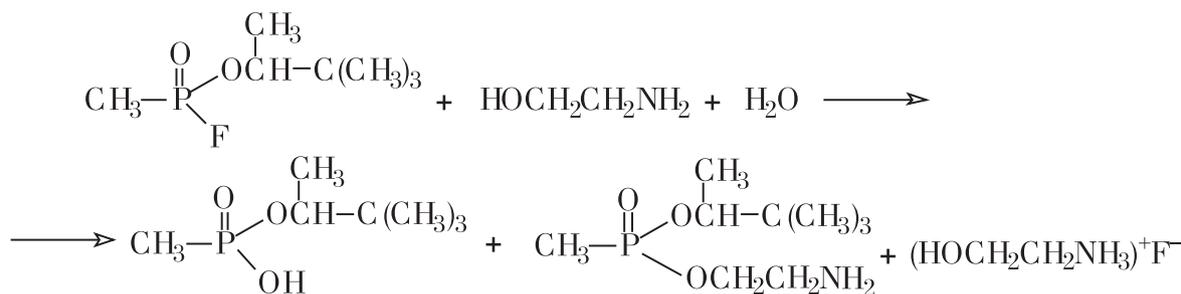


Рис. 1. Схема реакции детоксикации зомана 80%-ным водным раствором моноэтаноламина

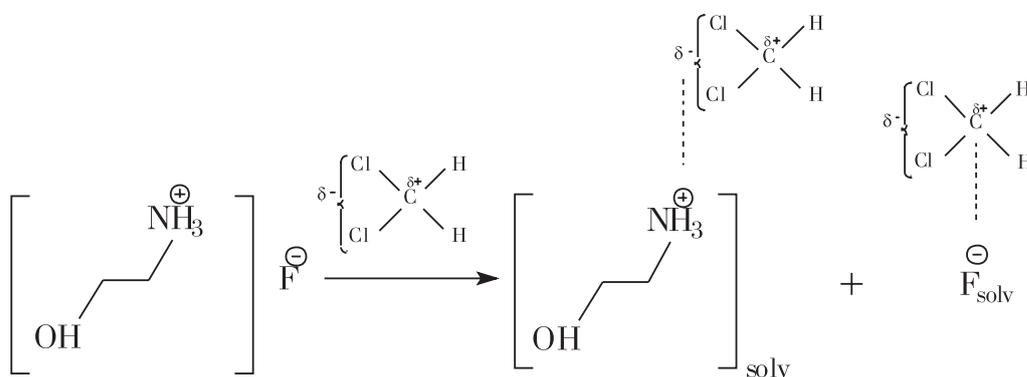


Рис. 2. Схема сольватации фторгидрата МЭА хлористым метиленом



Рис. 3. Схема силилирования растворенного в хлористом метилене фторид-иона

При проведении реакции дериватизации указанным реактивом был предложен механизм сольватации фторид-иона при помощи хлористого метилена, выбор которого научно обоснован и подтверждается схемой на рисунке 2.

Кроме того, сольватация отрицательно заряженного фторид-иона (разрыв связи в молекуле фторгидрата МЭА) происходит за счёт перераспределения электронных плотностей (стягивания электронной плотности на себя электроотрицательным атомом хлора,

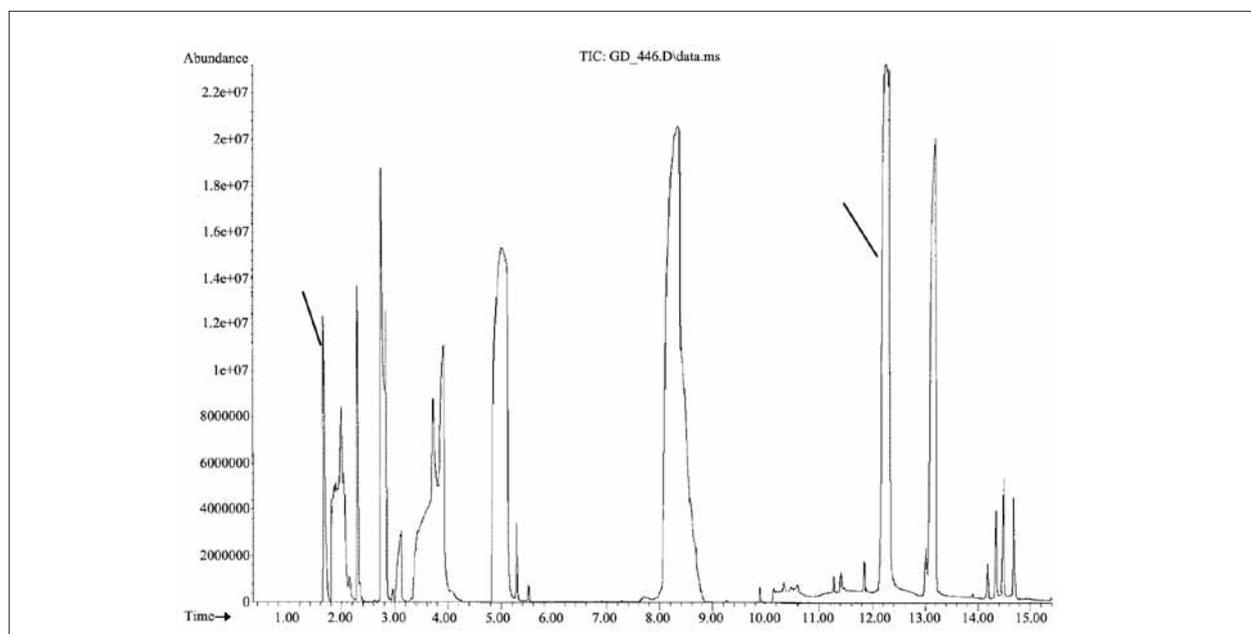


Рис. 4. Хроматограмма качественного анализа силилированных производных продуктов реакционной массы зомана, растворенных в хлористом метилене:
1 – триметилфторсилан, 2 – О-пинаколил-О-триметилсилилметилфосфонат

входящим в состав молекулы растворителя) [8]. В результате соль растворяется лучше, и в реакцию силилирования вступает большее количество молекул фторгидрата МЭА с образованием большего количества триметилфторсилана (рис. 3).

Использование в качестве растворителя хлористого метилена позволило выделить в виде индивидуальных пиков все необходимые анализируемые соединения с высокими интенсивностями сигналов, что обеспечило высокую вероятность их достоверного определения. Данные анализа представлены на хроматограмме (рис. 4).

Полученные экспериментальные данные легли в основу комплексного методического подхода к решению задачи идентификации зомана при уничтожении БСК в рамках процедур Конвенции и позволили сделать следующие выводы:

1. Совокупность теоретических и экспериментальных данных показывает, что совместное определение О-пинаколилметилфосфоната и фторгидрата МЭА в реакционной смеси обеспечивает идентификацию и подтверждает факт уничтожения зомана.

2. Хлористый метилен является универсальным растворителем, который способствует эффективной сольватации как О-пинаколилметилфосфоната, так и фторгидрата МЭА, на этапе пробоподготовки реакционной смеси к газохроматографическому анализу.

3. Область применения предложенного методического подхода к идентификации зомана по продуктам его деструкции при уничтожении БСК была расширена и внедрена в технологический процесс уничтожения БСК в снаряжении ОВ типа V_x на объекте по уничтожению химического оружия «Марадыковский» (Кировская область).

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. Стандартные операционные процедуры анализа на месте инспекционной группой. Использование

оборудования и процедур ОЗХО. ОЗХО. Технический секретариат, 26 с.

3. Капашин В.П., Пункевич Б.С., Элькин Г.И. Метрологическое обеспечение уничтожения химического оружия – основа безопасности химического разоружения в Российской Федерации. М.: ФУБХУХО, 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., Франц П., Варнке В. Химия отравляющих веществ: Учебник. М.: Химия, 1973. Т. 1. 440 с.

6. Отчёт о НИР «Исследования по определению безопасных условий хранения реакционных масс, полученных после детоксикации отравляющих веществ». Шифр «Хранение – РМ», инв. № 2076-к/3. М.: 2004.

7. Кащутина М.В., Иоффе С.Л., Тартаковский В.А. Силилирование органических соединений // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 9. С. 1620–1648.

8. Москва В.В. Растворители в органической химии // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 4. С. 44–50.

References

1. Convention on prohibition of development, production, stockpiling and use of chemical weapons and on their destruction / Mezhdunarodnaya konferentsiya po podpisaniyu Konventsii. Parizh: GE.92-61926, 1993. 133 p. (in Russian).

2. Standard operating procedures of testing in the place by the inspection team. Using the equipment and procedures of the OPCW. OZKhO. Tekhnicheskii sekretariat, 26 p. (in Russian).

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

4. Aleksandrov A.N., Yemelyanov V.I. Toxic substances: Textbook. 2nd ed., rev. and ext. M.: Voenizdat, 1990. 271 p. (in Russian).

5. Franke Z., Frants P., Varnke V. Chemistry of toxic substances: Textbook. M.: Khimiya, 1973. T. 1. 440 p. (in Russian).

6. Report on the research project «Research on defining safe storage conditions of the reaction mass obtained after toxic substances detoxification». Shifr «Khraneniye – RM», inv. № 2076-k/3. M.: 2004 (in Russian).

7. Kashchutina M.V., Ioffe S.L., Tartakovskiy V.A. Silylation of organic compounds // Uspekhi khimii. 1975. T. 44. № 9. P. 1620–1648 (in Russian).

8. Moskva V.V. Solvents in organic chemistry // Sorosovskiy obrazovatelnyy zhurnal. 1999. № 4. P. 44–50 (in Russian).