

Химические основы методик определения массовой доли основного вещества в стандартных образцах состава зарина и зомана

© 2017. С. Н. Кобцов², к. х. н., н. с., И. Х. Ильясов², к. х. н., с. н. с.,
И. Н. Исаев¹, к. х. н., доцент, начальник управления,
Д. О. Веткин², к. х. н., с. н. с., Е. В. Четырина², н. с., Е. В. Максимова², м. н. с.,

¹ Научно-исследовательский центр Федерального управления
по безопасному хранению и уничтожению химического оружия
119160, Россия, г. Москва, ул. Садовники, 4-а,

² Филиал «Войсковая часть 21222» Федерального бюджетного
учреждения – войсковая часть 70855,
440520, Россия, Пензенская область, Леонидовка,
e-mail: fubhuho@mail.ru

После завершения уничтожения запасов химического оружия необходимо проведение мероприятий по выводу объектов из эксплуатации. Такие мероприятия проводятся при постоянном аналитическом контроле остаточных содержаний токсичных химикатов в материалах строительных конструкций, на поверхности технологического оборудования, а также в объектах окружающей среды. Для осуществления аналитического контроля необходимы государственные стандартные образцы (ГСО) состава контролируемых соединений. В настоящее время аттестованное значение ГСО состава зарина и зомана определяют в соответствии с методиками измерений МВИ 031-05-022-06 и МВИ 031-05-023-06. В текстах данных методик представлены только формулы для вычисления результатов, тогда как химизм процессов, протекающих при измерении массовой доли основного вещества, не представлен. В данной работе изучены процессы и представлен химизм, положенные в основу аттестованных титрометрических методик определения массовой доли основного вещества в технических продуктах зарина и зомана, применяемых при аттестации стандартных образцов их состава. Актуальность проведённых исследований обусловлена тем, что приготовляемый для титрования раствор пиррофосфата натрия представляет собой многокомпонентную систему – своеобразный «чёрный ящик» и к нему предъявляются особые требования по диапазону концентраций. В результате выполненных исследований показано, что основным компонентом, который взаимодействует с заринном и зоманом, является пероксид водорода, а не пиррофосфат натрия, остальные же компоненты повышают стабильность концентрации при хранении раствора. По результатам работы были определены оптимальные значения параметров автоматического потенциометрического титрования при работе с платиновым и хлоридсеребряным электродами. Благодаря этому стало возможным снижение навески зарина и зомана при определении массовой доли основного вещества с сохранением либо улучшением точности и прецизионности получаемых результатов. Обозначены пути дальнейшего совершенствования указанных методик, в том числе по их автоматизации.

Ключевые слова: стандартный образец, зарин, зоман, определение массовой доли основного вещества, пероксид пиррофосфата натрия, пероксид водорода.

Chemistry of methods for determining mass fraction of basic substance in certified reference material of the composition of sarin and soman

S. N. Kobtsov², I. Kh. Ilyasov², I. N. Isaev¹, D. O. Vetkin²,
E. V. Chetyrina², E. V. Maksimova²,

¹ Chemical Weapons Safe Keeping and Destruction Federal
Administration Research Center,
4a, Sadovniki St., Moscow, Russia, 119160,

² Affiliated Branch “Military Unit 21222” of Federal Budget
Establishment – Military Unit 70855,
Leonidovka, Penza Region, Russia, 440520,
e-mail: fubhuho@mail.ru

After completing destruction of chemical weapons stockpiles it is necessary to carry out arrangements for withdrawal of these objects. Such events are held under constant analytical control over the residual content of toxic chemicals in the materials of building structures, on the surface of process equipment and in the environment. For implementation of ana-

lytical control state standard samples (GSO) composition of the monitored compounds are required. Currently, the certified value of certified reference material of sarin and soman composition is determined in accordance with the measurement procedures of MVI and MVI 031-05-022-06 031-05-023-06. In these techniques the formula of computing the results is presented, whereas the chemistry of the processes occurring during measurement of mass fraction of basic substance is not shown. In this study we investigated the processes and presented the chemistry underlying the certified titrimetric methods of determination of mass fraction of basic substance in the technical products of sarin and soman used in certification of standard samples and their composition. The relevance of the conducted research is due to the fact that the solution prepared for titration of pyrophosphate of sodium is a multicomponent system, a kind of “a black box” and it has special requirements for concentration range. The result of the research shows that the main component that interacts with sarin and soman is hydrogen peroxide, not sodium pyrophosphate, and the remaining components increase the concentration stability in the solution storage. According the results the optimal values of parameters of automatic potentiometric titration were determined when working with platinum and chloresteral electrodes. Due to this it became possible to reduce the sample of sarin and soman in determining the mass fraction of the basic substance, preserving or improving the accuracy and precision of the results. The ways of further improvement of these techniques, including their automation, are shown.

Keywords: certified reference material, sarin, soman, determination of the mass fraction of the basic substance, peroxide of sodium pyrophosphate, hydrogen peroxide.

После завершения уничтожения запасов химического оружия (ХО) необходимо проведение мероприятий по выводу объектов уничтожения ХО из эксплуатации. Данные мероприятия проводятся при постоянном аналитическом контроле остаточных содержаний токсичных химикатов в материалах строительных конструкций, на поверхности технологического оборудования объектов по хранению и уничтожению химического оружия, так и в объектах окружающей среды [1, 2]. Однако аналитический контроль невозможен без использования государственных стандартных образцов (ГСО) состава контролируемых соединений [3–6]. Основные запасы ХО в РФ составляли фосфорорганические токсичные химикаты (ТХ) – зарин, зоман и вещество типа Vx. Государственные стандартные образцы их состава еще много лет будут востребованы.

В настоящее время аттестованное значение государственных стандартных образцов состава зарина (О-изопропилметилфторфосфоната) (ГСО 8246-2003) и зомана (О-пинаколилметилфторфосфоната) (ГСО 8247-2003) определяют по аттестованным методикам измерений – МВИ 031-05-022-06 и МВИ 031-05-023-06 соответственно [7, 8]. В соответствии с этими методиками массовую долю основного вещества в технических продуктах зарина и зомана определяют в несколько этапов. На первом этапе ТХ взаимодействует с избыт-

ком пероксида пиррофосфата натрия (ППФ), далее образовавшийся продукт и избыточный реагент взаимодействуют с избытком иодида калия, а выделившийся в эквивалентном количестве иод оттитровывают тиосульфатом натрия в присутствии крахмала. Содержание ТХ определяют по разности количества тиосульфата натрия, пошедшего на титрование иода, выделившегося в холостой пробе (без ТХ) и в пробе с анализируемым ТХ [4, 8, 9].

В текстах данных методик представлена только формула для вычисления результатов, в то время как схемы процессов, протекающих при измерении массовой доли основного вещества (химизм), не представлены. Техническая документация по их разработке в доступных нам источниках отсутствует. Исходные данные предположительно были заимствованы из немецких источников.

Актуальность проведенных исследований была обусловлена тем, что к приготавливаемому раствору ППФ, в соответствии с аттестованными методиками, предъявляются особые требования по диапазону концентраций, а также интересна была сама природа происходящих при титровании процессов, так как приготавливаемый раствор пероксида пиррофосфата натрия представляет собой многокомпонентную систему – своеобразный «чёрный ящик».

Так, в соответствии с МВИ № 031-05-022-06 и МВИ № 031-05-023-06, при проверке

Список компонентов раствора ППФ

Таблица

Компонент	Молярная масса, г/моль	Масса, г	Количество, моль
Натрий оловянноокислый мета 2-водный	267	0,045	0,000169
Натрия фосфорнокислый пиро 10-водный	446	12	0,0269
Натрия тетраборнокислый 10-водный	382	5,68	0,0149
Пероксид водорода	34	1,83	0,0538

соответствия концентрации приготовленного раствора ППФ концентрации, требуемой для выполнения измерений на титрование 50 мл этого раствора должно расходоваться от 48 до 50 мл 0,1 н раствора серноватистокислого натрия. При большем или меньшем расходе последнего приготовление раствора ППФ необходимо выполнить заново. Допустимый срок хранения раствора ППФ составляет две недели [7, 8].

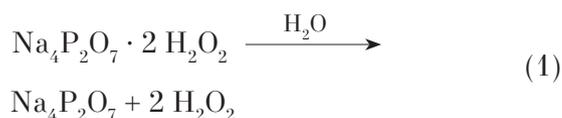
Столь узкий диапазон рабочей концентрации ППФ кажется странным и, скорее всего, обусловлен требованиями к погрешности методик.

В таблице представлен список компонентов, используемых при приготовлении одного литра раствора ППФ, в соответствии с аттестованными методиками. Из таблицы видно, что количество пероксида водорода вготавливаемом ППФ ровно в два раза больше, чем пирофосфата натрия. Количества остальных компонентов стехиометрически никак не относятся к пероксиду водорода. Анализ литературных данных показал, что метастаннат натрия применяется как стабилизатор перекиси водорода. Натрия тетраборнокислый 10-водный (бура) реагирует с перекисью с образованием щадящего окислителя, так как сама по себе перекись чрезвычайно активна. Этот окислитель входит в состав многих бытовых отбеливателей.

Упоминаний о пероксиде пирофосфата натрия не было найдено, однако есть упоминания, что пирофосфаты, взаимодействуя с пероксидом водорода, образуют производные перфосфата, которые являются одновременно поверхностно-активными веществами и очень мягкими окислителями, но менее стойкими, чем другие персоли. Таким образом ситуация стала ещё более запутанной, так как не понятно, образуется ли какое-либо соединение типа ППФ при смешении данных компонентов, либо мы имеем дело с обычным стабилизированным в растворе пероксидом водорода.

Изучение формул для вычисления результатов при определении массовой доли основного вещества, представленных в аттестованных методиках, показало, что при приготовлении раствора ППФ пероксид водорода как таковой никуда не исчезает и остаётся в том же количестве, в каком и добавлялся при приготовлении. Это подтверждается процедурой проверки соответствия концентрации, описанной в методиках. На титрование самих ТХ расходуется удвоенное количество пероксида водорода.

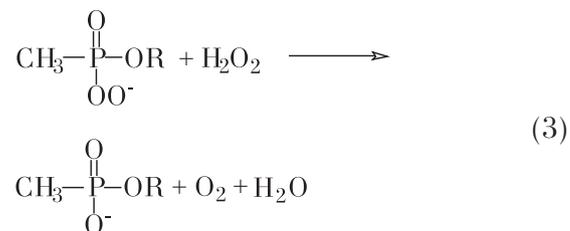
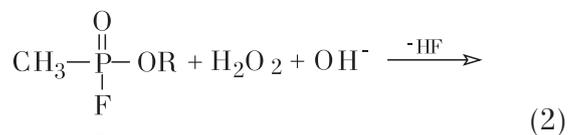
Дополнительный литературный обзор позволил выявить то, что основа аттестованных методик была взята из известной монографии Франке с соавторами [9]. Состав компонентов при приготовлении ППФ взят также оттуда. Изменения коснулись только того, что авторы для приготовления ППФ предлагали использовать пероксид пирофосфата натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$. Однако соединение с такой формулой правильно было бы называть пергидратом пирофосфата натрия, в котором пероксид водорода является кристаллизационным и не имеет с пирофосфатом ни ковалентной, ни ионной связи. При попадании в водный раствор данного соединения можно предположить протекание следующего процесса:



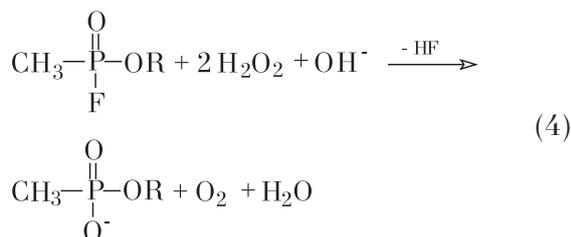
В аттестованных методиках, при добавлении пирофосфата натрия и пероксида водорода в виде индивидуальных соединений в водный раствор, состав готового ППФ будет полностью аналогичен, что является первопричиной строго стехиометрического соотношения в аттестованных методиках между пирофосфатом натрия и пероксидом водорода.

Таким образом, основным компонентом, который взаимодействует с заринем и зоманом, является пероксид водорода, а не ППФ, остальные же компоненты повышают стабильность её концентрации при хранении.

Взаимодействие пероксида водорода с заринем и зоманом, положенное в основу аттестованных титриметрических методик определения массовой доли основного вещества в технических продуктах зарина и зомана, представлено уравнениями (2) и (3):



Данные реакции протекают достаточно быстро (одно из требований титриметрических методик измерений), и суммарно процесс может быть представлен уравнением (4):

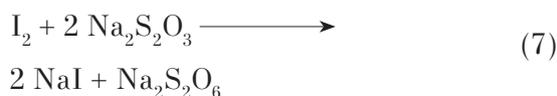


Из уравнения (4) видно, что одна молекула ТХ вступает во взаимодействие с двумя молекулами пероксида водорода, что полностью подтверждает формулу вычисления результатов измерений в аттестованных методиках (5) [7, 8]:

$$M\delta = \frac{T \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot (V_K - V) \cdot 100}{m} \quad (5)$$

где $M\delta$ – массовая доля основного вещества в ТХ (зарина или зомана), % масс.; T – титр 0,1 н раствора тиосульфата натрия по соответствующему ТХ, г/мл; $T_{\text{зарин}}$ – 0,0035 г/мл, $T_{\text{зоман}}$ – 0,00455 г/мл; K_1 – поправочный коэффициент к концентрации раствора серноватистокислого натрия, $K_1 = 1,0$ при использовании стандарт-титра; K_2 – коэффициент разбавления пробы; V – объём 0,1 н раствора серноватистокислого натрия, израсходованный на титрование пробы ТХ (зарина или зомана), мл; V_K – объём 0,1 н раствора серноватистокислого натрия, израсходованный на титрование в контрольном опыте, мл; m – масса навески пробы ТХ (зарина или зомана), г.

Избыточный пероксид водорода определяют иодометрическим титрованием. Протекающие при этом процессы описываются уравнениями (6) и (7):



Расширение диапазона концентраций рабочего раствора «ППФ» и, как следствие, увеличение его срока годности, применяемого в методиках определения массовой доли зарина и зомана в стандартных образцах титриметрическим методом (МВИ № 031-05-022-06, МВИ № 031-05-023-06), по нашему мнению,

возможно только после расчёта погрешностей методик и выявления вклада каждой составляющей погрешности в общую погрешность методики. Для этого необходимо составление диаграммы вкладов различных влияющих факторов на общую погрешность методик и их количественная оценка. Данная работа в настоящее время ведётся, что позволит обоснованно отойти от текстов методик.

Одной из задач работы являлась также оценка возможности применения автоматического потенциометрического титрования для определения массовой доли зарина и зомана в стандартных образцах. В большинстве случаев удаётся без особых проблем заменить «ручное» титрование на автоматическое без особых изменений самих методик. Ограничения иногда появляются лишь в случаях агрессивных реагентов и проб. Так, МВИ № 031-05-022-06 и МВИ № 031-05-023-06 основаны на окислительно-восстановительном титровании. Ранее нами уже была проведена работа по оптимизации значений параметров титрования на автоматическом потенциометрическом титраторе АТП-02 при проведении окислительно-восстановительного титрования. По результатам работы были определены оптимальные значения параметров автоматического потенциометрического титрования АТП-02 при работе с платиновым и хлоридсеребряным электродами. Однако данные условия были рассчитаны при использовании 0,1 н растворов тиосульфата натрия и иода, тогда как за счёт фиксации точки эквивалентности автоматическим потенциометрическим титратором возможно снижение концентраций титрантов и определяемых веществ без увеличения погрешности определения по сравнению с визуальным определением по изменению окраски химического индикатора. Благодаря этому возможно достижение снижения навески зарина и зомана при определении массовой доли основного вещества с сохранением либо улучшением точности и прецизионности получаемых результатов.

Таким образом, были изучены процессы и представлен химизм, положенные в основу аттестованных титриметрических методик определения массовой доли основного вещества в технических продуктах зарина и зомана, применяемых при аттестации стандартных образцов их состава. Выяснено, что основным компонентом, который взаимодействует с заринном и зоманом, является пероксид водорода, а не пероксид пиродифосфата натрия, указанный в тексте методик, остальные же компоненты

повышают стабильность её концентрации при хранении. Обозначены пути дальнейших исследований по совершенствованию указанных методик, в том числе по их автоматизации за счёт применения автоматического потенциометрического титрования.

Литература

1. Капашин В.П., Пункевич Б.С., Элькин Г.И. Метрологическое обеспечение уничтожения химического оружия – основа безопасности химического разоружения в Российской Федерации. М.: ФУ БХ УХО. 2010. 174 с.

2. Экологический мониторинг опасных производственных объектов: опыт создания и перспективы развития (на примере систем экологического контроля и мониторинга объектов по уничтожению химического оружия) / Под ред. В.Н. Чуписа. М.: Научная книга. 2010. 526 с.

3. Ашихмина Т.Я. Научно-методологические основы системы комплексного экологического мониторинга объектов хранения и уничтожения химического оружия. Киров: Вятка. 2001. 473 с.

4. 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 // Российский химический журнал. 2007. Т. 51. № 2. С. 118–121.

5. Денисов С.Н., Дружинин А.А., Денисов Н.С., Егоров И.В., Кузейкина Э.В., Куранов Г.Н., Цехмистер В.И. Система стандартных образцов состава и свойств отравляющих веществ в рамках химико-аналитического контроля при уничтожении химического оружия // Сборник научных трудов. Выпуск 6. Саратов: СВРХБЗ. 2006. С. 5–8.

6. 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.

7. МВИ № 031-05-022-00. МВИ массовой доли основного вещества в техническом продукте зарина титриметрическим методом. М.: ГосНИИОХТ. 2005. 11 с.

8. МВИ № 031-05-023-00. МВИ массовой доли основного вещества в техническом продукте зомана титриметрическим методом. М.: ГосНИИОХТ. 2005. 11 с.

9. Франке Э., Франц П., Варнке В. Химия отравляющих веществ / Под ред. И.Л. Кнунынца, Р.Н. Стерлина. М.: Химия, 1973. Т. 2. 404 с.

References

1. Kapashin V.P., Punkevich B.S., Elkin G.I. Metrological support for chemical weapons destruction is the basis for safety of chemical disarmament in the Russian Federation. Moskva: FU BH UKhO. 2010. 174 p. (in Russian).

2. Environmental monitoring of hazardous production facilities: experience of creation and development prospects (using the example of environmental monitoring and monitoring systems for chemical weapons destruction facilities) / Ed. V.N. Chupis. Moskva: Nauchnaya kniga. 2010. 526 p. (in Russian).

3. Ashikhmina T.Ya. Scientific and methodological basis of the system of integrated environmental monitoring of chemical weapons storage and destruction. Kirov: Vyatka. 2001. 473 p. (in Russian).

4. Kapashin V.P., Punkevich B.S., Zagrebina E.M., Pamfilov S.O. Development and use of state standard samples of toxic chemicals and products of their destruction in the systems of chemical and analytical control of chemical weapons destruction plants // Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal. 2007. T. 51. No. 2. P. 118–121 (in Russian).

5. Denisov S.N., Druzhinin A.A., Denisov N.S., Egorov I.V., Kuzeykina E.V., Kuranov G.N., Tsekhmister V.I. System of standard samples of the composition and properties of toxic agents in the framework of chemical and analytical control over chemical weapons destruction // Sbornik nauchnykh trudov. Vypusk 6. Saratov: SVIRKhBZ. 2006. P. 5–8 (in Russian).

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

7. MVI No. 031-05-022-00. MVI mass fraction of the main substance in the technical product of sarin by the titrimetric method. Moskva: GosNIIOKhT. 2005. 11 p. (in Russian).

8. MVI No. 031-05-023-00. MVI mass fraction of the main substance in the technical product of soman by the titrimetric method. Moskva: GosNIIOKhT. 2005. 11 p. (in Russian).

9. Franke Z., Franz P., Warnke V. Chemistry of poisonous substances / Eds. I.L. Knunyants, R.N. Sterlin. Moskva: Khimiya, 1973. V. 2. 404 p. (in Russian).