

**Обоснование выбора соединений, образующихся
в процессе детоксикации зомана, для их использования
в качестве целевых химикатов, подтверждающих
тип уничтожаемого отравляющего вещества**

© 2013. А. Ю. Кармишин¹, к.т.н., начальник, Д. А. Зыгин¹, к.х.н., начальник отдела,
Ю. А. Егорова², к.т.н., с.н.с., М. А. Голышев¹, с.н.с.,
А. Ю. Исаева², к.б.н., начальник лаборатории,

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

²1206 объект по уничтожению химического оружия,
e-mail: otdel_isk@mail.ru

Рассмотрены результаты экспериментальных исследований, направленных на разработку процедуры идентификации фосфорорганических отравляющих веществ в процессе уничтожения химических боеприпасов сложной конструкции. Они позволяют достоверно подтвердить факт уничтожения отравляющего вещества в рамках процедур Конвенции.

The results of pilot studies aiming at developing the procedure of phosphorus-organic poison substances identification in the process of complicated design chemical ammunition decommission are considered. They allow to authentically prove the fact of poison substances decommission within the Convention procedures.

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

Keywords: identification, chemical weapons decommission,
poison substance, reactionary weight, analysis

В соответствии с требованиями «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), цель которой заключается в получении объективной информации о количестве уничтоженного ХО и подтверждения факта его уничтожения.

На основании пункта 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 путём отбора проб исходного ОВ непосредственно из корпусов уничтожаемых боеприпасов с последующим проведением хромато-масс-спектрометрического анализа отобранной пробы и её идентификацией по существующим библиотекам масс-спектров [2].

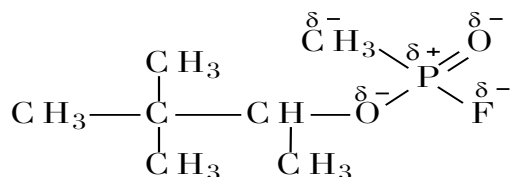
В настоящее время на объекте по уничтожению ХО «Леонидовка» (пос. Леонидовка Пензенской области) осуществляется уничтожение химических боеприпасов сложной конструкции (БСК) в снаряжении фосфорорганическим отравляющим веществом (ФОВ) зоманом. Особенностью БСК является то, что они снаряжены как ОВ, так 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

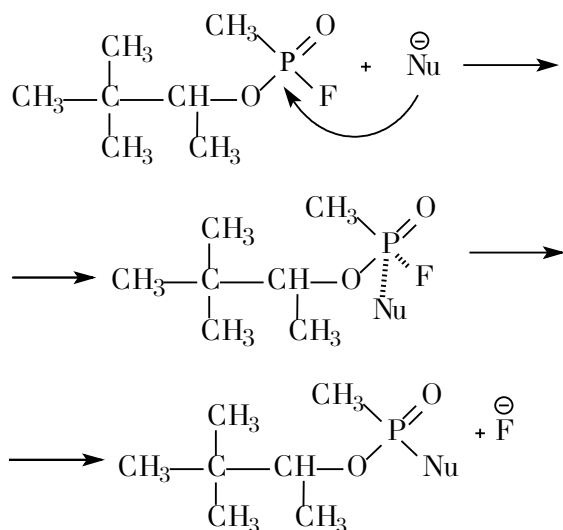
раснаряжения боеприпаса и детоксикации ОВ [3]. В связи с этим разработан и в дальнейшем оптимизирован способ идентификации зомана по продуктам его деструкции, который позволяет гарантированно обеспечить возможность проверки деятельности по уничтожению ОВ согласно процедурам Конвенции.

Для достижения данной цели был проведён анализ соединений, получающихся в результате детоксикации зомана 80%-ным водным раствором моноэтаноламина (МЭА), 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 фтора. 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 ну-

клеофильности 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 продуктов деструкции 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», показал, что в ходе уничтожения БСК возможно образование следующих соединений:

- О-пинаколилметилфосфонат (является основным продуктом гидролиза фторангидрида О-пинаколилового эфира МФК, медленно гидролизуется 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 целевого химиката не представляется возможным);
- МФК (конечный продукт гидролиза любых эфиров МФК);
- фторгидрат МЭА (соединение, образующееся в результате разрыва связи P-F зомана, в связи с чем может являться веществом, косвенно указывающим на наличие атома фтора в исходном ОВ).

Экспериментальные исследования по возможности идентификации зомана по продуктам его деструкции с использованием указанных веществ 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 целевого химиката;
- МФК газохроматографическим методом определяется нестабильно и в большинстве случаев не обнаруживается, в связи с чем её использование в качестве целевого химиката нецелесообразно;
- фторгидрат МЭА стабильно определяется газохроматографическим методом после дополнительной процедуры пробоподготовки, таким образом он может являться целевым химикатом, 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 о целесообразности использовать О-пинаколилметилфосфонат и фторгидрат МЭА в качестве основных целевых химикатов для идентификации зомана при уничтожении БСК.

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 Ви-икс, с учётом особенностей протекания реакции детоксикации данного ОВ.

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 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. 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/3. М. 2004.

9. 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.