

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Научно-исследовательский институт гигиены, профпатологии и экологии человека»
Федерального медико-биологического агентства России
ФГУП «НИИ ГПЭЧ» ФМБА России

На правах рукописи

ГУСТЫЛЕВА Людмила Константиновна

МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЭКОАНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СРЕД В ЗОНАХ ПРЕДПРИЯТИЙ ПО УТИЛИЗАЦИИ
О-ИЗОБУТИЛ-S-[2-ДИЭТИЛАМИНО)ЭТИЛ]МЕТИЛТИОФОСФОНАТА (RVX)

Специальность 03.02.08 – Экология (химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук
Савельева Елена Игоревна

Санкт-Петербург

2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
1 Литературный обзор	10
1.1 Экологический контроль при ликвидации ОУХО	10
1.2 Физико-химические свойства соединений группы VX.....	12
1.3 Реакционная способность и продукты превращений RVX	13
1.4 Краткая характеристика основных продуктов распада RVX.....	19
1.5 Технологии нейтрализации соединений группы VX.....	21
1.6 Методы целевого определения RVX в различных средах.....	41
2 Экспериментальная часть.....	50
2.1 Оборудование, материалы и методы.....	50
2.2 Химические реактивы	51
2.3 Параметры работы приборов.....	52
2.4 Объекты исследований.....	56
2.4.1 Модельные объекты исследований.....	56
2.4.2 Пробы смывов с технологического оборудования.....	58
2.4.3 Пробы смывов и соскобов с металлических поверхностей боеприпасов и деталей обрешетки, прошедших термообезвреживание.....	59
2.5 Методы подготовки проб, использованные для физико-химического исследования смывов с поверхностей оборудования, прошедшего дегазацию	60
2.6 Процедуры подготовки проб при проведении физико-химического исследования соскобов	67
2.7 Экспериментальная часть исследования эффективности разложения RVX в условиях каталитического метанолиза.....	70
3 Обсуждение результатов.....	73
3.1 Методология физико-химических исследований технологических сред при санитарно-химическом контроле	73
3.2 Экоаналитический контроль смывов с непитающих поверхностей технологического оборудования и смывов с поверхности металлотходов, прошедших термообезвреживание	77
3.2.1 Разработка методик целевого определения RVX в смывах с непитающих поверхностей технологического оборудования и в металлоотходах прошедших термообезвреживание.....	77
3.2.2 Физико-химическое исследование проб смывов с металлических	

поверхностей	89
3.2.3 Схемы физико-химического исследования проб соскобов.....	96
3.2.4 Методика расчета класса опасности отходов лома черных металлов.....	102
3.2.5 Результаты исследования проб смывов с металлических поверхностей.....	108
3.2.6 Результаты физико-химического анализа смывов с металлических отходов, ранее имевших контакт с RVX, после дегазации и термообезвреживания.....	114
3.2.7 Результаты физико-химического исследования проб соскобов с боеприпасов, ранее снаряженных RVX, и с металлических деталей обрешеток снарядов после термообезвреживания.....	116
3.3 Расчет класса опасности отходов.....	123
3.4 Разработка методики анализа RVX в воздухе рабочей зоны, содержащей аэрозоль дезинтеграции строительных конструкций.....	132
3.5 Исследование эффективности нейтрализации RVX в условиях каталитического метанолиза.....	140
3.5.1 Общая характеристика метода.....	140
3.5.2 Исследование эффективности разложения RVX в гомогенной системе.....	141
3.5.3 Исследование эффективности разложения RVX при различном содержании компонентов каталитической рецептуры в реакционной смеси.....	145
3.5.4 Исследование паровой фазы над гомогенной реакционной смесью каталитической рецептуры и RVX.....	147
3.5.5 Идентификация нелетучих соединений, образующихся при разложении RVX в гомогенной каталитической системе.....	151
3.5.6 Тестирование эффективности разложения RVX на пластмассовых поверхностях при их дегазации каталитической рецептурой.....	154
3.5.7 Сравнение эффективности дегазации пластиковых поверхностей La-содержащей каталитической рецептурой и лосьоном для обработки поверхности кожи «Reactive skin decontamination lotion».....	157
3.5.8 Исследование эффективности разложения RVX в гетерогенной системе...	161
4 Заключение. Результаты и выводы	171
5 Список сокращений и условных обозначений.....	174
6 Список использованных источников.....	176
Приложение 1	188

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в Российской Федерации завершается выполнение Федеральной целевой программы "Уничтожение запасов химического оружия" [1], которая разработана в соответствии с основными положениями «Конвенции о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и его уничтожении» [2] (далее Конвенция). основополагающими требованиями Конвенции является обеспечение безопасности людей и защита окружающей среды при уничтожении химического оружия.

В основу системы безопасности при проведении работ по уничтожению химического оружия в России были заложены следующие основные принципы:

- обеспечение приоритетов охраны жизни и здоровья граждан;
- защита окружающей среды и исключение негативного воздействия на здоровье человека и окружающую среду работ, связанных с уничтожением химического оружия;
- обязательное проведение мониторинга окружающей среды и здоровья граждан, проживающих и работающих в районах хранения и уничтожения химического оружия;
- соблюдение стандартов безопасности, санитарных норм и правил, санитарно-гигиенических, экологических и других нормативов.

В 2001 году была сформулирована «Концепция метрологического обеспечения уничтожения химического оружия и его бывших производств в Российской Федерации» [3], согласно которой было необходимо:

- разработать и аттестовать методики выполнения измерений содержания отравляющих веществ (ОВ) в контролируемых объектах;
- разработать нормативные документы, правила и нормы в целях обеспечения единства и требуемой точности количественного химического анализа (КХА) отравляющих веществ.

Ликвидация объектов по уничтожению химического оружия (ОУХО) требует значительных материальных затрат. Ликвидация ОУХО и процесс их конверсии могут быть связаны с риском загрязнения окружающей среды токсичными веществами [4]. Конверсия предполагает перепрофилирование ОУХО и дальнейшее использование технологического оборудования и сооружений для выпуска продукции хозяйственного назначения, уничтожения ядохимикатов с истекшими сроками хранения, переработки

промышленных отходов или других промышленных целей. Конверсия объектов может быть реализована только после проведения комплексной экологической экспертизы.

Составной частью экологической экспертизы является экоаналитический контроль, призванный обеспечить определение концентраций, не превышающих порога их биологического действия, в различных технологических средах самих компонентов химического оружия и продуктов их превращений, а также других токсичных и опасных соединений, не имеющих непосредственного отношения к УХО.

Экоаналитический контроль включает комплекс организационно-технических мероприятий по своевременному обнаружению факта загрязнения объектов окружающей среды токсичными химическими веществами [5].

Основным инструментом экоаналитического контроля являются методики количественного определения компонентов химического оружия (ХО) и продуктов их деструкции в различных технологических средах. Чрезвычайная токсичность ОВ требует использования методов химического анализа, обеспечивающих высокий уровень чувствительности по компонентам ХО. В комплексе задач экоаналитического сопровождения процесса уничтожения химического оружия проблема высокочувствительного и надежного определения веществ группы VX, согласно международным оценкам, является «болевым точкой» и может рассматриваться как химико-аналитическая задача наивысшей сложности. Для достижения соответствия возможностей средств химико-аналитического контроля и требований гигиенических нормативов для *O*-изобутил-*S*[(2-диэтиламиноэтил)]метилтиофосфоната - российского вещества типа VX (далее RVX) затрачено больше усилий, чем для достижения этого соответствия в отношении всех остальных отравляющих веществ вместе взятых. И, тем не менее, до настоящего времени проблему нельзя считать решенной.

Актуальность работы

На первом этапе уничтожения ХО санитарно-гигиеническое сопровождение работ по демонтажу оборудования, зданий и сооружений, а также установлению класса опасности отходов, образующихся при этих работах на бывших ОУХО, проводилось с использованием ряда нерегламентированных подходов.

В последние годы список аттестованных методик выполнения измерений содержания ОВ в контролируемых объектах существенно расширен. Однако по мере завершения программы по уничтожению ХО остро встает вопрос о дальнейшем использовании или утилизации строительных конструкций, технологического оборудования и отходов, образующихся на ОУХО. Для обеспечения этих работ

актуальной является задача разработки методик, позволяющих определять содержание высокотоксичных соединений на уровне гигиенических нормативов в отходах демонтируемого оборудования и конструкций, а также в воздухе рабочей зоны ОУХО и обеспечивающих мониторинг этих веществ в технологических средах. В тоже время для определения класса опасности образующихся отходов необходима полная информация о токсичных соединениях, которыми могут быть загрязнены отходы.

Настоящая работа посвящена разработке научно методического обеспечения независимого экоаналитического контроля объектов рабочей зоны и отходов, образующихся при работах на ОУХО в интересах безопасного вывода из эксплуатации предприятий бывшего производства, хранения и уничтожения RVX.

Цель работы

Разработка методического обеспечения экоаналитического контроля технологических сред при выводе из эксплуатации предприятий по утилизации *O*-изобутил-S[(2-диэтиламиноэтил)]метилтиофосфоната (RVX) и научно обоснованных рекомендаций по оценке эффективности дегазации высокотехнологичного оборудования. в период вывода объектов из эксплуатации.

Задачи исследования

1. Разработать методики количественного определения следовых количеств RVX в технологических средах при выводе из эксплуатации предприятий по утилизации RVX.
2. Разработать методологию определения химической опасности объектов производственной среды, находившихся в контакте с RVX.
3. Провести апробацию разработанной методологии и методик количественного определения RVX при экоаналитическом контроле химической опасности реальных образцов, полученных с объектов УХО.
4. Разработать комплекс процедур для оценки эффективности методов дегазации высокотехнологичного оборудования, в рамках которых исследовать эффективность процесса каталитического метанолиза при деструкции RVX в гомогенных и гетерогенных системах, изучить состав продуктов разложения RVX.

Научная новизна

1. Предложен новый способ определения RVX на уровне установленных гигиенических нормативов методами газовой хроматографии с дозированием проб большого объема в смывах с металлических поверхностей оборудования и металлоотходов, прошедших различные процедуры обеззараживания.

2. Впервые предложена методология, основанная на сочетании высокочувствительного целевого определения RVX, идентификации продуктов его конверсии и обзорного анализа общепромышленных загрязнителей в контролируемых объектах в целях установления их химической опасности.

3. Предложена новая методика количественного определения RVX в воздухе, содержащем взвешенные частицы строительной пыли.

4. Идентифицированы продукты деструкции RVX в условиях каталитического метанолиза и установлена зависимость изменения остаточного содержания вещества RVX от времени реакции. Проведена оценка эффективности каталитического метанолиза RVX в гомогенной и гетерогенной средах.

Практическая значимость

Разработаны и аттестованы методики выполнения измерений массовой концентрации RVX на непитающихся поверхностях технологического оборудования, подлежащего перемещению/транспортировке за пределы объекта УХО, и на поверхности металлоотходов, предназначенные для оценки соответствия гигиеническим нормативам уровня загрязнения веществом типа VX поверхностей технологического оборудования и поверхностей металлоотходов. Методики направлены в центры гигиены и эпидемиологии ФМБА России.

Разработана методика контроля RVX в воздухе рабочей зоны, содержащем аэрозоль дезинтеграции строительных конструкций (строительную пыль). Установлены границы применения разработанной процедуры.

Все методики прошли метрологическую аттестацию и утверждены Подкомиссией по специальному нормированию ФМБА России Протокол заседания Подкомиссии № 5 от 25.07.2012. Методики направлены в центры гигиены и эпидемиологии ФМБА России.

Разработаны схемы физико-химического исследования проб смывов с технологического оборудования, прошедшего процедуру дегазации, и соскобов с образцов металлических отходов, прошедших термообезвреживание. С применением разработанных подходов установлена возможность транспортировки/перебазирования технологического оборудования, контактировавшего с RVX, на другой объект УХО. Исследована химическая опасность отходов, ранее загрязненных RVX, после их термообезвреживания, установлены классы опасности отходов. Предложенные физико-химического исследования проб, ранее контактировавших с RVX, вошли составной частью в Методические рекомендации «Оценка опасности отходов особо опасных предприятий химического профиля». Регистрационный номер 15-09.

Разработаны рекомендации для контроля эффективности дегазации загрязненного RVX высокотехнологичного оборудования в условиях каталитического метанолиза. Проведено сравнение эффективности дегазации загрязненных RVX поверхностей при использовании рецептуры на основе металлсодержащего катализатора с рецептурой, уже использующейся в вооруженных силах США и Канады.

Положения, выносимые на защиту

1. Новые аналитические методики определения остаточных количеств RVX в воздухе, содержащем взвешенные частицы строительной пыли и в смывах с металлических поверхностей оборудования и металлоотходов, прошедших различные процедуры обеззараживания.

2. Методология определения химической опасности объектов производственной среды, находившихся в контакте с RVX, для оценки их токсичности и опасности, основанная на целевом определении RVX, групповом определении химических соединений-свидетелей контакта техногенных сред с RVX и общепромышленных загрязнителей методом газовой хроматографии с использованием масс-спектрометрического и пламенно-фотометрического детекторов.

3. Комплекс процедур для оценки эффективности дегазирующих рецептур при нейтрализации RVX в гомогенных и гетерогенных средах. Состав продуктов нейтрализации RVX в условиях каталитического метанолиза.

Достоверность и обоснованность результатов исследований, научных положений и выводов обеспечиваются значительным объемом обработанного материала лабораторных исследований, проведенных на модельных и реальных образцах; подтверждаются данными экспериментальных исследований, полученными при использовании современного сертифицированного оборудования и аттестованных методик количественного химического анализа с применением высокочувствительных инструментальных методов.

Апробация работы

Результаты работы доложены на IV Техническом семинаре по противодействию террористическим угрозам с применением химических, биологических и радиоактивных агентов (2009 г, Оттава, Канада); III Всероссийской конференции «Аналитика России 2009»; на международной Питтсбургской конференции PITTCON 2010 (2010г. Орlando, США); Конференции «Химическая безопасность Российской Федерации в современных условиях» (2010 г, Санкт-Петербург); Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (Краснодар, 2010 г); на Всероссийской

конференции «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (2011 г, Краснодар); на Юбилейной научной конференции, посвященной 40-летию ФГУП НИИГТП ФМБА России (2011 г. Волгоград); на 36^м Международном Симпозиуме по капиллярной газовой хроматографии (2012г. Рива-дель-Гарда, Италия); Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии (2012 г., Краснодар); на Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы биологической и химической экологии» (2012, Мытищи), 2-ой Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (2013, Краснодар).

Материалы работы вошли в Методические рекомендации «Оценка опасности отходов особо опасных предприятий химического профиля», в отчеты по международным проектам: «Organophosphorus Agent Decontamination» Project CRTI-06-0170RD, Contract No. K8A01-070241/001/SS и «Оценка опасности для здоровья населения деятельности химически опасных предприятий на примере объекта уничтожения химического оружия «Марадыковский, проект МНТЦ # 3697.

Публикации

Соискатель имеет 27 опубликованных работ, из них по теме диссертации опубликовано 18, в том числе 3 статьи в рецензируемых российских журналах, а также 3 статьи в российских и зарубежных научных изданиях, 15 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, трех глав экспериментальной части, заключения и выводов, списка цитируемой литературы. Материал изложен на 212 страницах машинописного текста, содержит 47 рисунка и 36 таблиц и два приложения, в списке цитируемой литературы 129 источников.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПРИ ЛИКВИДАЦИИ ОУХО

Все работы по прекращению деятельности ОУХО и детоксикации отходов этих предприятий должны проводиться под строгим экоаналитическим контролем, при этом главным требованием международной Конвенции по запрещению химического оружия [2] (далее Конвенции) является обеспечение безопасности работающих на объекте и защита окружающей среды. Объекты по хранению и уничтожению химического оружия относятся к особо опасным в связи с возможностью миграции, накопления и рециркуляции в окружающей среде высокотоксичных химических веществ (отравляющих веществ, продуктов деструкции, общепромышленных загрязнителей), что определяет необходимость обязательного мониторинга этих соединений.

При ликвидации предприятий, связанных ранее с производством, хранением или использованием ОВ, разрушаемые строительные конструкции и технологическое оборудование рассматриваются как потенциальные отходы, утилизация которых (переработка, складирование, уничтожение) зависит от уровня их потенциальной опасности для человека и окружающей среды. Этот уровень, в соответствии с нормативными документами, действующими на территории России, оценивается как «класс опасности». Порядок оценки соответствия отходов санитарно-эпидемиологическим и экологическим требованиям определяется «Рекомендациями по порядку оценки класса опасности отходов» [6].

Необходимым этапом исследования токсичности и опасности отходов является определение их качественного и количественного химического состава. При определении химического состава отходов, образующихся на ОУХО, одной из наиболее сложных задач является определение остаточного содержания в них ОВ. Известно, что среди ОВ наиболее токсичны фосфорорганические (ФОВ), а в ряду ФОВ наиболее токсичны и сложны для химической нейтрализации вещества группы VX. Они представляют собой малолетучие жидкости с высокой температурой кипения, их устойчивость существенно выше, чем у других ФОВ (зарина, зомана). Так же как зарин и зоман, вещества группы VX относятся к нервнопаралитическим отравляющим веществам, но они значительно токсичнее других ОВ нервнопаралитического действия. Из всех отравляющих веществ, подлежащих уничтожению в соответствии с обязательствами Конвенции, V-агенты

являются самым проблемным с точки зрения экоаналитического контроля в силу следующих причин:

из-за высокой токсичности веществ типа VX гигиенические нормативы устанавливают столь низкие пределы обнаружения в разрабатываемых методиках количественного химического анализа, что переводят их определение в разряд ультраследового анализа. При этом в условиях хроматографического анализа вещества типа VX являются проблемными как для разделения, так и для детектирования,

механизмы и кинетика превращений веществ типа VX под действием различных реагентов и в различных средах до настоящего времени исчерпывающим образом не изучены,

вещества типа VX легко сорбируются различными материалами, поэтому возникают большие трудности при извлечении их из таких сложных матриц как почва, строительные отходы, полимеры и т.д.

Таким образом, ультраследовое определение веществ типа VX в объектах сложного и неизвестного состава может рассматриваться сложнейшая химико-аналитическая задача, без решения которой, тем не менее, невозможно обеспечение безопасного для человека и окружающей среды процесса уничтожения ХО.

Из веществ группы VX *O*-изобутил-*S*[(2-диэтиламиноэтил)]метилтиофосфонат (далее RVX), производившийся только в бывшем Советском Союзе, недостаточно изучен в сравнении с изомерным «американским» VX (далее VX) и не является его полным аналогом.

Мониторинг остаточных количеств RVX и продуктов его превращений в рабочей и промышленной зоне ОУХО, а также в окружающей среде может быть реализован только при наличии методик, обеспечивающих определение RVX и продуктов его деструкции в контролируемых объектах на уровнях, определенных Гигиеническими нормативами. При этом до настоящего времени не был определен окончательно полный перечень продуктов трансформации RVX как в технологических, так и в природных средах, отсутствовали работоспособные методики для экоаналитического контроля RVX в различных средах.

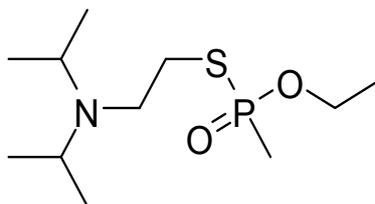
В настоящей работе процесс химической нейтрализации RVX рассматривается в двух технологических аспектах: крупнотоннажное уничтожение запасов этого ОБ и дегазация объектов, загрязненных RVX. Применительно к процессу УХО текущие задачи экологического контроля направлены на решение судьбы образовавшихся отходов и реабилитацию задействованных в процессе УХО объектов и территорий. Задачи экологической экспертизы и выбор оптимальных технологий УХО к настоящему моменту

можно считать решенными. Что касается задачи детоксикации зараженных объектов, то в этом направлении исследования по поиску наиболее «экологичных» процедур продолжают, поскольку эта задача не может считаться раз и навсегда решенной ввиду сохраняющейся угрозы химического терроризма и локальных военных конфликтов. В любом случае, все задачи химико-экологического контроля высокотоксичного вещества и продуктов его нейтрализации необходимо решать после досконального изучения его физико-химических свойств и реакционной способности в различных средах.

1.2 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ГРУППЫ VX

Под условным обозначением VX понимают группу *O,S*-диэфиров метилфосфоновой кислоты (МФК) с общей формулой $\text{ROPO}(\text{CH}_3)\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{R}_1)_2$. Молекулярная масса соединений группы VX - 276,37 а.е.м.

Вещество VX - *O*-этил-*S*-[(2-диизопропилэтил)]метилтиофосфонат (американский VX). Брутто-формула $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{SNPO}_2$. Cas # 50782-69-9. Структурная формула VX (1)



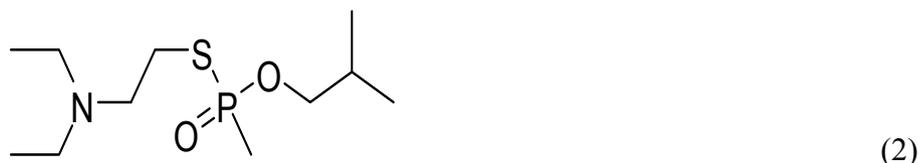
(1)

Среднесмертельная доза (LD_{50}) VX для крыс составляет 0.008 мг/кг при внутривенном введении и 0.028 мг/кг при подкожном введении, для человека LD_{50} накожно = 100 мкг/кг, LD_{50} , перорально — 70 мкг/кг. Смертельная кожно-резобтвивная доза для человека среднего веса для VX составляет менее 15 мг (по некоторым данным доза, равная 2 – 3 мг вызывает смертельное отравление).

Традиционно применяемыми дегазирующими веществами для VX являются сильные окислители (хлорная известь, гипохлорид кальция, перекись водорода, дихлорамин) [7]. Вследствие своей низкой летучести и относительной стабильности к спонтанному гидролизу (период полураспада в воде составляет 78 часов при 22°C) VX является весьма устойчивым агентом, относящимся к группе супертотксикантов. Вещество легко сорбируется тканями, глубоко проникает в дерево, лакокрасочные покрытия, резиботехнические изделия и другие пористые материалы.

Изомер VX - *O*-изобутил-*S*-2(*N,N*-диэтиламино)этилметилтиофосфонат, с 1972 г. производившийся только в бывшем Советском Союзе, получил за пределами СССР

название российского VX или RVX (Russian VX). Cas # 159939-87-4. Синонимами являются: *O*-изобутил-*S*-[(2-диэтиламиноэтил)]метилфосфонотионат; *O*-изобутил-*S*-2-(*N,N*-диэтиламино) этиловый эфир метилфосфоновой кислоты; *O*-изобутил-*S*-(*N,N*-диэтиламиноэтил)метилфосфонотионат; метилфосфоновой кислоты *S*-[2-(диэтиламино)этил]*O*-(2-метилпропиловый)эфир; русский V-газ; VR; VA; вещество типа VX. Являясь изомером VX, RVX также соответствует брутто-формуле C₁₁H₂₆SNPO₂, при этом отвечает структурной формуле (2)



RVX представляет собой бесцветную прозрачную жидкость, без запаха с температурой кипения $T_{\text{кип}}=298^{\circ}\text{C}$, температурой плавления $T_{\text{пл}}=-35,0^{\circ}\text{C}$, плотностью $\rho^{25}=1,0083 \text{ г/см}^3$ и летучестью $C_{\text{max}}^{20}=0,0105 \text{ мг/дм}^3$. Технический продукт имеет окраску от желтой до темно-коричневой. Растворимость в воде при 20°C менее 5 %. RVX хорошо растворяется в органических растворителях. Давление насыщенного пара при 20°C – 0,00066 мм.рт.ст. [8].

Вещества группы VX согласно классификации [9] относятся к классу чрезвычайно токсичных веществ. Причем среди ФОВ соединения группы VX не только наиболее токсичны, но и наиболее сложны для химической нейтрализации.

1.3 РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И ПРОДУКТЫ ПРЕВРАЩЕНИЙ RVX

После заключения Конвенции проведено значительное количество исследований, имеющих целью идентифицировать продукты превращений веществ типа VX в различных средах. При этом до настоящего времени нет однозначного представления о механизмах деструкции веществ группы VX. В работе [10] высказано предположение, что деградация этих соединений инициируется присоединением электрона атомом фосфора в результате взаимодействия с анионным нуклеофилом. В качестве нуклеофилов могут выступать гидроксид-анион, вода, спирты, амины, непредельные органические соединения.

Обычно для разложения V-агентов используются водные растворы. Поэтому основным процессом разложения V-агентов является гидролиз, который может идти по

трем направлениям, с разрывом P–S, P–O и S–C связей, как показано на рисунке 1, в зависимости от pH среды, температуры и концентрации.

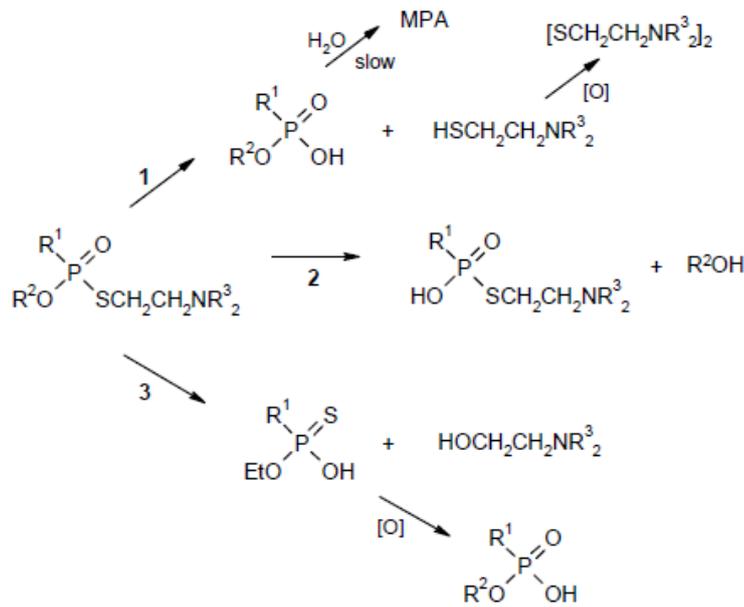


Рисунок 1 - Схема основных путей деструкции V-агентов

В работе [11] исследованы кинетика и механизм гидролиза VX агентов.

Показано, что главными путями при щелочном гидролизе также являются разрывы P–S, P–O и S–C связей (рисунок 2).

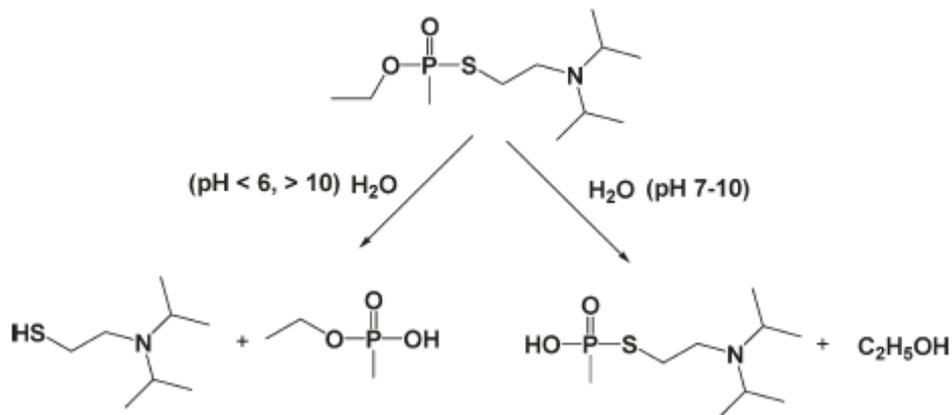
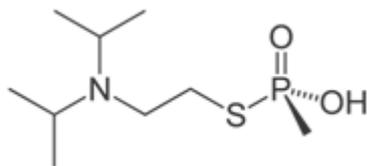


Рисунок 2 – Направления гидролиза VX

При значениях pH <6 и pH >10 преобладает разрыв P–S связи, в результате образуется этилметилфосфоная кислота (ЭМФК) и N,N'-диизопропиламиноэтантиол. В водном растворе 0,1М NaOH раствор 0,01М VX гидролизуеться с образованием ЭМФК и высокотоксичного S-2-(N,N-диизопропиламино)этилового эфира метилтиофосфоной кислоты (EA 2192) в соотношении 87% : 13% соответственно. Это соотношение остается постоянным для растворов NaOH с концентрацией от 0,01 до 0,5 М.

С повышением рН это соотношение изменяется, и при гидролизе VX в 4М растворе соотношение достигает 73% : 27% [11].

Структурная формула EA-2192 (3)



(3)

EA 2192 является стабильным продуктом и практически не разлагается в воде при комнатной температуре. Период полураспада этого соединения по данным работы [12] составляет 57 дней при 21°C. Деструкция EA 2192 с образованием нетоксичных продуктов возможна только в концентрированном растворе щелочи при температуре выше 75°C.

EA 2192 обладает высокой антихолинэстеразной активностью. Это соединение высокотоксично при оральном и внутривенном введении [13]. Параметры токсичности существенно варьируются в зависимости от пути поступления (ЛД₅₀ для крыс перорально – 630 мкг/кг, внутривенно – 18 мкг/кг). Период полураспада RVX в воде при температуре 25 °C и рН = 7 колеблется от 17 до 42 дней [14]. В аналогичных условиях деструкция RVX приводит к образованию малоизученного аналога EA 2192 - S-[2-(N,N-диэтиламино)этилового эфира МТФК. Ввиду низкой летучести ингаляционное поступление в организм обеих изомерных токсичных кислот маловероятно. Они также слабо проникают через кожу при аппликации в водном или спиртовом растворе. С низкой летучестью этих соединений связана невозможность их прямого газохроматографического определения. Стандартные процедуры получения летучих производных (силилирования) ввиду цвиттер-ионного характера также неэффективны. Пригодные для ГХ анализа производные могут быть получены только метилированием [15]. Токсичные кислоты, образующиеся при гидролизе V-агентов по O-эфирной связи, обладают тем же механизмом токсического действия, что и V-агенты, т.е. ингибируют холинэстеразу. Биохимическая методика, применяемая для высокочувствительного скринингового контроля вещества RVX в смывах с металлических поверхностей, способна обеспечивать определение не только самого RVX, но и всех продуктов его превращений, сохраняющих антихолинэстеразную активность, однако только в том случае, если при пробоподготовке не удаляется гидрофильная фракция пробы.

Одним из двух основных продуктов, образующихся при гидролизе VX (при разрыве связи P-S) является этилметилфосфонат, который со временем медленно гидролизуется до МФК. Другой продукт деструкции - N,N- диизопропиламиноэтантол сначала окисляется до дисульфида, а в дальнейшем до соответствующих полисульфидов (три- и тетрасульфидов). Разрыв связи S-C в слабощелочной среде с образованием нетоксичной тионовой кислоты является минорным, но ускоряется с повышением температуры.

На основании данных о гидролизе VX в рамках одной из государственных программ США был разработан процесс деструкции VX в сильнощелочной среде при температуре 90°C [16]. Схема процесса нейтрализации приведена на рисунке 3. На первой стадии гидролиза в сильнощелочном растворе образуется до 10% EA2192. Затем к смеси добавляется гипохлорит натрия, и реакционная смесь выдерживается в течение 6 часов до 90°C до полного разрушения высокотоксичных продуктов.

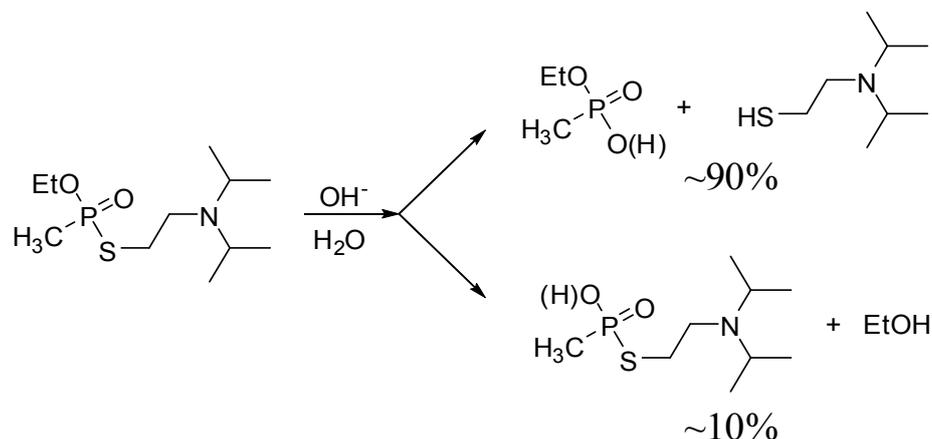


Рисунок 3 - Схема процесса нейтрализации VX в условиях щелочного гидролиза,

Механизм нейтрализации VX эквимольным количеством воды впервые описан в работе [17]. Авторами установлено, что процесс автокаталитического гидролиза осуществим лишь в отношении ФОВ V-типа, поскольку невозможен без участия протонированной аминогруппы. В результате автокаталитического гидролиза V-агенты разлагаются полностью с образованием малотоксичных продуктов, при этом объем реакционной массы не меняется. Недостатком этого метода деструкции V-агентов является низкая скорость разложения. Тем не менее, процесс был предложен для широкомасштабного уничтожения ФОВ V-типа непосредственно в контейнерах и снарядах.

По литературным данным [18] в разбавленных нейтральных водных растворах RVX (период полураспада 12,4 дня) оказался существенно более устойчивым, чем VX (период полураспада 4,8 дня).

В работе [19] установлено, что при гидролизе RVX избыточным количеством воды в кислой среде через 100 дней остаточное содержание RVX в растворе составляло все еще более 1 % от исходного количества, что свидетельствует о весьма медленном протекании процесса гидролитической деструкции. Идентификацию продуктов гидролиза RVX избыточным количеством воды в кислой среде проводили после выдерживания 1 % RVX в 5 % водном растворе фосфорной кислоты в течение 20 дней при комнатной температуре и естественном освещении. Остаточное содержание RVX в этот момент составило 2,7 мг/мл или 27% от первоначально внесенного количества. Состав идентифицированных продуктов превращения RVX в разбавленном водном растворе в присутствии фосфорной кислоты представлен в таблице. Остаточное содержание RVX через 20 дней составило 2,7 мг/см³ или 27% от первоначально внесенного количества, через 100 дней содержание RVX в растворе составляло все еще более 1% от исходного количества, что свидетельствует о достаточно равномерном протекании процесса гидролитической деструкции. Важными характеристиками идентифицированных компонентов являются приведенные в таблице величины хроматографических индексов удерживания на неподвижной фазе DB-5, отсутствующие в доступных базах справочных данных. Нелетучие продукты идентифицированы в виде триметилсилиловых (ТМС) эфиров.

Таблица 1 - Продукты гидролиза RVX избыточным количеством воды в кислой среде

Индекс удерживания	Идентифицированное соединение	Формула	Содержание в реакционной смеси, %
930	N,N-диэтилформамид	HCOEt ₂	1
952	2-(Диэтиламино)этантол	Et ₂ NCH ₂ CH ₂ SH	10
976	N,N-диэтилацетамид	HCOEt ₂	< 1
1147	МФК (ди-ТМС эфир)	MePO[OSi(Me) ₃] ₂	5
1221	Изобутил МФК (ТМС эфир)	CH ₃ PO(OiBu)OSi(Me) ₃	22
1269	Изобутилметилфосфонотиолат (S-ТМС эфир)	CH ₃ PO(OiBu)SSi(Me) ₃	11
1298	Диизобутилметилфосфонат	MePO(OiBu) ₂	3
1307	Изобутил S-2- диэтиламиноэтил метилфосфонотиолат	Et ₂ NCH ₂ CH ₂ -S-iBu	10
1337	Бутил S-2- диэтиламиноэтил метилфосфонотиолат	Et ₂ NCH ₂ CH ₂ -S-Bu	1
1510	Изобутил S-2- диэтиламиноэтил метилфосфонодитиолат	Et ₂ NCH ₂ CH ₂ -S-S-iBu	2
1675	RVX	MePO(OiBu)SCH ₂ CH ₂ NEt ₂	26
1744	Бис-(2-Диэтиламиноэтил) дисульфид	(Et ₂ NCH ₂ CH ₂) ₂ S ₂	1

В работе [20] приведены данные исследования состава продуктов гидролиза RVX эквимолярным количеством воды. Смесь 74 мкл RVX и 5,6 мкл воды выдерживали при комнатной температуре в течение 100 дней без перемешивания с периодическим отбором аликвотной части для ГХМС анализа. Проба постепенно загустела и представляла собой однородную массу пепельно-серого цвета, полностью растворимую в ацетонитриле. После разбавления в 100 раз ацетонитрильный раствор обрабатывали силилирующим агентом и анализировали. Процесс автокаталитического гидролиза RVX к моменту окончания эксперимента был практически завершен, т.к. остаточное содержание RVX в пробе уже через 20 дней не превышало 0,01%, а к концу эксперимента (100 дней) RVX уже не определялся даже на качественном уровне. В реакционной смеси через 20 дней были идентифицированы: 2-диэтиламиноэтантол (4%), диизобутилметилфосфонат (2%), *бис*-(2-диэтиламиноэтил)сульфид (2%), RVX (<0.01%), *бис*-(2-диэтиламиноэтил)дисульфид (40%). Из нелетучих продуктов в виде триметилсилиловых эфиров идентифицированы метилфосфоновая кислота (МФК) (1,5 %) и изобутилметилфосфоновая кислота (*и*БМФК) (48 %). *и*БМФК, катализирующая процесс разложения RVX, присутствует в реакционной смеси в качестве одного из двух основных компонентов. Вторым основным компонентом, согласно работе [17], должен быть 2-диэтиламиноэтантол, однако по нашим данным он практически полностью превращается в *бис*-(2-диэтиламиноэтил)дисульфид. Полученный нами результат представляется вполне закономерным, т.к. по окончании автокаталитического разложения RVX не должно быть препятствий для превращения меркаптана в дисульфид. В разбавленном водном растворе RVX процесс превращения меркаптана в дисульфид выражен гораздо слабее. Даже через 100 дней меркаптана (2-диэтиламиноэтантола) в растворе обнаруживается существенно меньше, чем дисульфида (*бис*-(2-диэтиламиноэтил)дисульфида).

Гидролиз RVX эквимолярным количеством воды является простым и эффективным методом его детоксикации, поскольку образующиеся продукты малотоксичны.

Альтернативой щелочному гидролизу при нейтрализации веществ типа VX является нуклеофильное окисление. По данным работы [21] окислительная деструкция VX растворами перекиси водорода в присутствии карбонатов, бикарбонатов, молибдатов и органических сольубилизаторов (сульфонола) не приводит к образованию EA-2192. Движущей силой процесса является пероксид-анион OON^- , карбонаты и молибдаты выступают в роли активаторов процесса. Перекисная сульфощелочная рецептура, используемая для дегазации технологического оборудования, представляет собой

водный раствор следующих компонентов: 2,5 – 3,0 % перекиси водорода; 0,3 % сульфанола, 2,5 – 3 % гидроксида натрия.

При пергидролизе перекисью водорода VX подвергается разложению, при котором происходит разрыв связи P-S и образование нетоксичных производных - метилфосфоновой и этилсульфоновой кислот по общей схеме, представленной на рисунке 4 [22]:

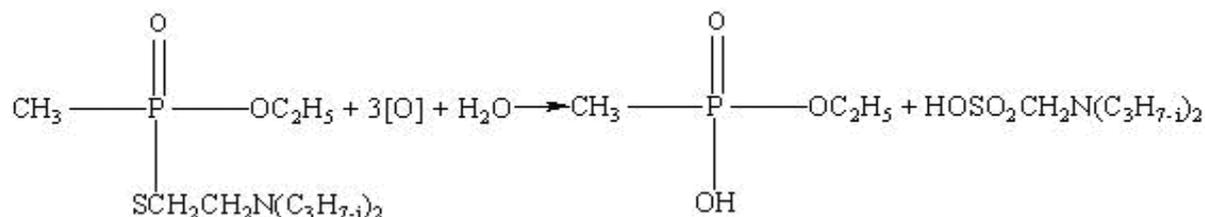


Рисунок 4 - Схема разложения VX перекисью водорода

По мнению авторов работы [23], механизмы разложения изомерных соединений из группы VX близки. Поэтому можно предположить, что в процессе окислительного пергидролиза, применяемом на российских объектах УХО для дегазации RVX, не следует ожидать присутствия монотиола среди продуктов разложения RVX [24].

Разложение RVX связано обычно с разрывом P-S связи, при этом образуются N,N-диэтиламиноэтантол и *и*БМФК, способная медленно гидролизироваться до МФК. Образующиеся при распаде диэтиламиноэтантол, *бис*[2-(диэтиламино)этил] дисульфид и полисульфиды являются летучими соединениями. Масс-спектры электронного удара (70 эВ) этих соединений трудно различимы между собой и в большинстве своем имеют лишь один интенсивный сигнал с массовым числом m/z 86, соответствующий иону $[(\text{Et})_2\text{NCH}_2]^+$. Фосфорсодержащие продукты распада: *и*БМФК, МФК и другие нелетучие соединения, могут быть определены методом газовой хроматографии (ГХ) только в виде производных.

1.4 КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНЫХ ПРОДУКТОВ РАСПАДА RVX

Изобутиловый эфир метилфосфоновой кислоты (О-изобутилметилфосфонат, *и*БМФК). Брутто-формула $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_3\text{P}$, структурная формула:



CAS # 1604-38-2, молекулярная масса 152,13. При н.у. бесцветная вязкая жидкость. Температура кипения 103-105 °C/0.13 мм.рт.ст.ст., 148-150°C/2.5 мм.рт.ст., n_D^{20} 1.4283. ОБУВ О-изобутилметилфосфоната в атмосферном воздухе населённых мест составляет 0,02 мг/м³.

Метилфосфоновая кислота (МФК). Брутто-формула CH₅O₃P. Структурная формула:



Cas # 993-13-5. Молекулярная масса 96,02. Температура плавления 105°C. При н.у. кристаллическое вещество белого цвета. МФК малотоксична, хорошо растворима и устойчива в воде и органических растворителях. Возможный путь поступления в организм – пероральный. ОДУ МФК в воде водных объектов 2,0 мг/дм³.

Диизобутиловый эфир МФК обычно является примесью в исходном RVX и может быть определен прямым газохроматографическим анализом. В технических образцах RVX вышеперечисленные примеси присутствуют на уровне от десятых долей до нескольких процентов.

В экспериментах по нормированию в воде установлено, что RVX в концентрации 0,01 - 1,0 мг/дм³ не оказывает негативного влияния на процессы самоочищения водоемов, развитие и отмирание сапрофитной и патогенной микрофлоры, а также не влияет на процессы нитрификации. Недействующая доза составила 10⁻⁷ мг/кг, пороговая доза – 10⁻⁶ мг/кг, действующая 10⁻⁵ мг/кг [25]. При изучении действия RVX на микрофлору почвы установлено, что наиболее чувствительными оказались микромицеты и актиномицеты, менее чувствительными – нитрофицирующие бактерии [26].

1.5 ТЕХНОЛОГИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ ГРУППЫ VX

Исторически первые дегазирующие технологии были предназначены для уничтожения ОВ любыми методами, при этом не уделялось должного внимания возможности восстановления и повторного использования аппаратуры и оборудования после нейтрализации. Считалось, что эти средства уже невосстановимы и должны быть заменены другими. Поэтому большинство обеззараживающих композиций были высокотоксичными и высоко коррозионными. Процессы, обеспечивающие высокие степени конверсии VX, проводились в рамках процессов дегазации [27], которые подразумевали использование агрессивных сред (сильные окислители, концентрированные растворы щелочей и т.д.), приводящих к безвозвратной потере многих видов вооружения и оборудования.

Дегазирующие составы часто были токсичными, например, жидкость DS2, применявшаяся в армии США и состоящая из 70% диэтилентриамина, 28% монометилового эфира этиленгликоля и 2% гидроокиси натрия, вызывала нарушения процесса эмбриогенеза, приводящие к возникновению аномалий развития у мышей. Этот состав также оказывал неблагоприятное воздействие на краски, пластмассы и кожаные материалы, поэтому время обработки материалов не должно было превышать 30 минут. Персонал, работающий с DS2, должен был иметь высокоэффективные защитные средства. Нервно-паралитические ОВ при взаимодействии с DS2 разлагаются с образованием диэфиров, которые далее разлагаются с образованием соответствующей фосфоновой кислоты.

Высокой токсичностью и коррозионной способностью обладают и смеси на основе гипохлорита. Поэтому в дальнейшем рецептуры для дегазации на основе хлора и хлорсодержащих соединений: гипохлоритов, хлораминов, монохлораминов, судя по литературным данным, не нашли широкого применения для дегазации вещества VX [28].

В Российской Федерации для уничтожения ФОВ используются технологии, основанные на принципах химической детоксикации этих соединений. В начале 90-х годов было предложено и рассмотрено более 50 различных технологий уничтожения ФОВ [29, 30]. В 1995 году на конкурсной основе были выбраны три технологии уничтожения ФОВ. В качестве основной - двухстадийная технология уничтожения ХО. Основная технология предполагает вскрытие боеприпасов путем сверления их корпусов, эвакуацию ФОВ в реактор, детоксикацию ФОВ химическим реагентом РД-4М, активным агентом

которого является изобутилат калия (рисунок 5) и дальнейшую переработку полученной реакционной массы (РМ). На втором этапе проводится битумирование РМ. Технологический процесс битумирования включает последовательное смешение РМ с гидроокисью кальция и битумом. После контроля на отсутствие содержания ОВ битумно-солевой раствор предполагалось фасовать в металлические барабаны вывозить на захоронение на специальные полигоны [31]. После каждого цикла расснаряжения необходимо проводить дегазацию зараженных поверхностей снарядов, технологических устройств и трубопроводов. Технология была разработана в Государственном научно-исследовательском институте органической химии и технологии (ГосНИОХТ) и прошла все этапы экологической экспертизы. В качестве резервных были выбраны термическая технология и уничтожение ОВ в корпусах боеприпасов (одностадийная) [32].

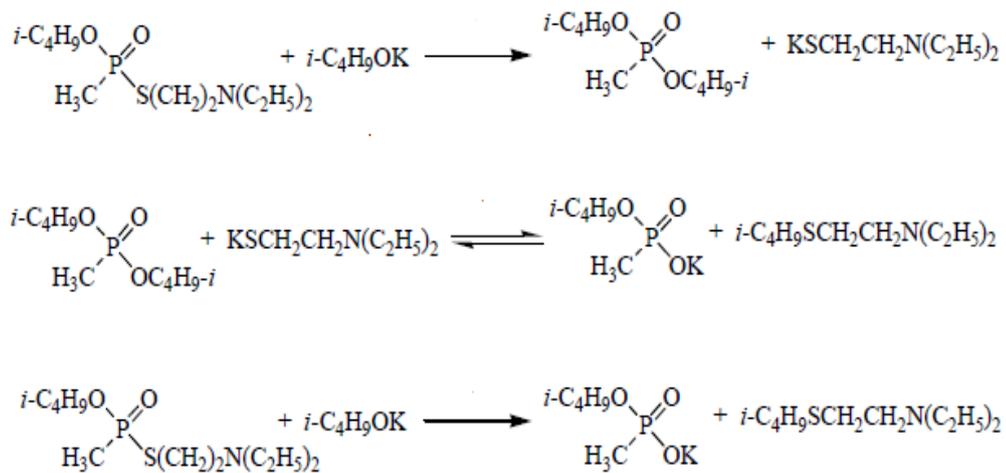


Рисунок 5 - Схема разложения RVX бутилатом натрия.

Основные требования, которые предъявлялись к технологическим процессам уничтожения ХО:

- проведение разложения ОВ в мягких строго контролируемых условиях;
- исключение переработки ОВ под давлением;
- проведение процесса уничтожения с ограниченным количеством отравляющих веществ, что исключает развитие неконтролируемой аварийной ситуации;
- проведение поштучного расснаряжения химических боеприпасов, что обеспечивает возможность блокировки процесса уничтожения отравляющих веществ на каждой стадии;
- применение двухстадийного процесса уничтожения ОВ, в котором на первой стадии

осуществляют детоксикацию отравляющих веществ, а на второй стадии, проводят утилизацию реакционных масс.

Главным преимуществом двухстадийной технологии уничтожения ХО, которое позволило ей победить в конкурсе проектов, является экологическая чистота и безопасность. Полученные массы пригодны для захоронения их на специальных полигонах. Металл снарядов, прошедший обезвреживание и обжиг, было рекомендовано использовать как вторичное сырье в металлургической промышленности. Внедрение технологии в практику показало, что возможны отклонения в ходе процесса обезвреживания вторичных отходов, в частности, как будет показано в экспериментальной части, возможен «недожиг», в результате которого вторичные отходы могут быть загрязнены токсичными органическими веществами и нуждаются в повторном обезвреживании.

Процесс уничтожения ХО включает ряд вспомогательных стадий, обеспечивающих безопасность работы УХО. Это стадии очистки газовых выбросов и жидких отходов, стадии приготовления нейтрализующих растворов и рецептуры, участки обезвреживания средств индивидуальной защиты и сорбента, разделения жидкостей, получаемых на стадии битумирования и пр. Отходящие газы подвергаются очистке и выбрасываются. Очищенные сточные воды возвращаются в производство, образуя замкнутый цикл. Созданное расснарядительное оборудование позволяет работать с различными типами боеприпасов, обеспечивая полную безопасность для обслуживающего персонала и окружающей среды [33].

В 2002 году наиболее эффективной технологией разложения RVX была признана технология, при которой детоксикация ФОВ проводится непосредственно в боеприпасе без вскрытия его корпуса, и в этом случае процесс нейтрализации ОВ проводится непосредственно на базах хранения ХО. Заявленный способ основан на использовании объема запального стакана, который составляет для разных типов боеприпасов от 30 до 50% от объема, содержащегося в боеприпасе ОВ. Реагент - изобутилат калия вносят непосредственно в запальный стакан снаряда для разложения ОВ, затем боеприпас выдерживают в течение 100 суток [34].

Суть метода заключается в гидролитическом разложении RVX непосредственно в корпусе боеприпаса, в результате чего образуется малотоксичная реакционная масса (РМ), непригодная для дальнейшего использования в военных целях. Таким образом, была решена уникальная задача: на основании данных о материале, конструктивных особенностях химических боеприпасов и условий их хранения разработан процесс

детоксикации RVX, гарантирующий безопасность и экологическую чистоту. При этом реактором процесса является корпус боеприпаса [35]. В ходе отработки технологии для контроля за остаточным содержанием ОБ использовались биохимические методы определения ингибирования активности холинэстеразы и газохроматографические с применением различных систем детектирования. В битумно-солевых массах остаточное содержание ОБ было незначительным, однако битумная матрица препятствовала дальнейшему разложению ОБ, поэтому впоследствии от стадии битумирования было предложено отказаться. В работе [36] названы основные продукты нейтрализации RVX при взаимодействии с бутилатом калия. Впоследствии сотрудниками ГосНИИОХТ и других организаций были продолжены исследования по идентификации продуктов превращений. Период полураспада RVX в воде при температуре 25 °С и pH = 7 колеблется от 17 до 42 дней [37, 38]. Оказалось, что не все продукты превращений RVX могли быть предсказаны технологами.

Для крупногабаритных боеприпасов была предложена одностадийная технология, предназначенная для уничтожения RVX непосредственно в боеприпасе. Основное преимущество этой технологии - отсутствие необходимости эвакуации ОБ. В технологии использованы данные работы [17]. В качестве реагента используется вода. В результате автокаталитической реакции гидролиза образуются малотоксичные продукты нейтрализации. Единственным недостатком технологии является длительность выдержки боеприпасов – для полного разложения RVX требуется не менее трех месяцев. Степень конверсии ОБ по этой технологии составляет 99,99%. Кроме того, происходит самоочищение внутренней поверхности боеприпаса [39].

В работе [40] представлены исследования по идентификации продуктов превращения RVX указанным нейтрализующим составом с использованием метода газовой хроматографии – масс-спектрометрии электронного удара (ГХМС-ЭУ) При выполнении этой работы исследованы органические экстракты продуктов нейтрализации как непосредственно, так и после силилирования *бис*-триметилсилилтрифторацетамидом (БСТФА) или метилирования иодистым метилом. Идентификацию продуктов превращения RVX проводили, сопоставляя экспериментальные и расчетные значения хроматографических индексов удерживания (ИУ) предполагаемых продуктов деструкции RVX. Методом ГХМС-ЭУ авторами работы [41] установлено строение 26 соединений, в том числе 24 продуктов нейтрализации ФОВ. Приведены масс-спектрометрические данные и расчетные и экспериментальные индексы удерживания для идентифицированных соединений. Битумирование, хорошо зарекомендовавшее себя при

утилизации радиоактивных отходов, оказывает консервирующее действие на остаточные ФОВ, препятствующее их разложению. Кроме того, сами компоненты битума являются токсичными.

Данные, полученные авторами работы [42], нашли подтверждение в исследованиях, результаты которых приведены в статье [43]. Авторы этих работ изучали поведение VX в различных матрицах, характерных для городской среды, используя специально созданную для этого климатическую камеру. На образцы металла, пластика, бетона, блоки асфальта и на битумсодержащие пластины VX распыляли в виде мелких капель и изучали процессы испарения и разложения VX. При этом определяли массовый баланс между нанесенным и испаренным количеством. В результате проведенных экспериментов было показано, что с гладких поверхностей испарение VX происходит достаточно быстро. При этом для инертных поверхностей был получен полный массовый баланс. В то время как битумсодержащие поверхности оказывали удерживающее действие на VX, который медленно выделяется из них в течение длительного времени. Эксперименты, проведенные для бетонных блоков, продемонстрировали быстрое поглощение, так как начальная концентрация VX резко снизилась. При этом поглощение сопровождалось разложением агента. Разложение VX, как полагают авторы, ускоряется каталитическим воздействием на него частиц бетона, обладающих основными свойствами. Для подтверждения полученных результатов было проведено определение VX методом твердофазного ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Разложение ОВ типа VX методом гидролиза, как правило, не обеспечивает полноты детоксикации и часто в виде конечных продуктов приводит к высокотоксичным соединениям. Кроме того использование агрессивных реагентов непригодно для дегазации дорогостоящего электронного и оптического оборудования. Поэтому предлагаются различные новые технологии нейтрализации соединений типа VX.

Авторами работы [44] предложена технология разложения веществ типа VX гидролизом в присутствии поверхностно-активных соединений (ПАВ). Так в присутствии оксима 1-н-додецил-3-пиридинийиодида в концентрации 0,05 моль/л и при pH=9,5 реакция нейтрализации проходит примерно за 9 минут, то есть в почти в 125 раз быстрее, чем гидролиз.

Для более полного обеззараживания корпусов боеприпасов было предложено сначала корпус обрабатывать водным раствором моноэтаноламина, затем аммиачной водой, после чего возможные остатки ОВ нейтрализовать водным раствором щелочи. Далее корпус боеприпаса передается на прокаливанию в пламенную печь [45].

Способ уничтожения ОВ непосредственно в боеприпасах, предложенный сотрудниками ГОСНИОХТ [46], позволяет обеспечить детоксикацию ФОВ непосредственно в боеприпасе без вскрытия его корпуса и провести процесс на базах хранения ХО. Заявленный способ основан на использовании объема запального стакана, который составляет для разных типов боеприпасов от 30 до 50% от объема содержащегося в боеприпасе ФОВ для внесения в боеприпас реагента, приводящего к детоксикации ОВ. Суть заявляемого метода заключается в том, что запальный стакан химического боеприпаса полностью заполняют водой. После этого запальный стакан герметизируют специальной пробкой, снабженной свинцовой прокладкой и срывной головкой, срываемой при определенном крутящем моменте. Таким образом, получают абсолютно герметичный боеприпас, имеющий две изолированные камеры: продуктовую, на 90% своего объема заполненную ФОВ (зарином, зоманом или веществом VX), и полностью заполненную водой камеру запального стакана. Такой боеприпас охлаждают до температуры $-20^{\circ}\text{C} \div -30^{\circ}\text{C}$. При этом происходит разрушение запального стакана. Дальнейшая выдержка боеприпасов при комнатной температуре приводит к детоксикации содержащихся в них ФОВ за счет гидролиза. В результате обработки боеприпасов, снаряженных ФОВ, по заявляемому способу происходит не только необратимая детоксикация ОВ, но и перевод корпусов боеприпасов в безопасное состояние с одновременной очисткой внутренней поверхности снаряда от ОВ.

Внутренняя поверхность боеприпасов покрыта специальным защитным лаком (шеллачное покрытие), поэтому было авторами патента [47] было высказано предположение, что после гидролиза остатки ОВ могут быть адсорбированы в объеме лакового покрытия, находиться между лаковым покрытием и металлом, при этом не исключена возможность сорбции ОВ поверхностью металла. Используемые дегазирующие растворы не способны удалить внутреннее защитное шеллачное покрытие боеприпаса, что и определяет необходимость стадии высокотемпературной обработки боеприпаса. В связи с этим весьма актуальна задача удаления остающегося после дегазации неизменным внутренним защитным покрытием боеприпаса. Авторы патента предложили способ обеззараживания внутренней поверхности химических боеприпасов от остатков фосфорорганических отравляющих веществ путем обработки внутренней поверхности боеприпаса после его расснаряжения и дегазации реагентной композицией. После дегазации осуществляют сжигание пиротехнического состава, размещенного во внутреннем объеме химического боеприпаса с выделением большого количества тепловой энергии за короткий промежуток времени. В процессе горения пиротехнического заряда

температура во внутреннем объеме боеприпаса резко увеличивается до 1100 - 1200°C, в результате чего происходит выгорание защитного шеллачного покрытия и полная термодеструкция фосфорорганических отравляющих веществ (ФОВ), находящихся там. На время проведения термического разложения боеприпас устанавливают в пожаробезопасный шкаф, оборудованный системой улавливания и очистки отходящих газов. Предлагаемый способ обеззараживания внутренней поверхности боеприпасов от остатков всех типов ФОВ может быть использован как при реализации промышленных технологий уничтожения химических боеприпасов, так и при уничтожении разовых партий аварийных боеприпасов на мобильных комплексах уничтожения.

В настоящее время на объектах УХО используется технология, предусматривающая термообезвреживание корпусов снарядов на установках по термической обработке. Корпуса боеприпасов после эвакуации из них РМ-гидролизата, промывок и детоксикации поступают в печи термической обработки, где осуществляется процесс нагрева корпусов боеприпасов до температуры, при которой происходит полная минерализация всех органических веществ, находящихся на их поверхности.

Разработка новых технологий уничтожения соединений группы VX продолжается и в настоящее время. Был предложен ряд новых технологий детоксикации. Актуальность этих исследований очевидна, так как не исключено использование ХО в военных или террористических целях, как продемонстрировали это события 2013 г. в Сирии. Причем на первый план выходят задачи по дегазации различных поверхностей, которые могли быть загрязнены ОВ, а также разработка рецептур для нейтрализации ФОС на кожных покровах. При этом рецептуры должны быть нетоксичными, не вызывать коррозию и разрушение поверхностей.

Состав для нейтрализации химических и биологических токсических агентов предложен авторами американского патента [48]. Рецептuru включает перекись водорода (или гидропероксикарбонат), катионные поверхностно-активные вещества (четвертичные аммонийные соли или бромид цетилтриметиламмония, бензалконий и хлорид бензалкония), полимерные четвертичные соединения (водорастворимый полимер (поливиниловый спирт, гуаровую смолу, полиакриламиды и др.), а также жирные спирты C₁₀-C₁₆. В состав рецептуры также входят ингибиторы коррозии, рН композиции находится в пределах 8-11. При перкисгидролизе с использованием ионов ООН в щелочной среде обеспечивается количественный разрыв P-S связи в 30-40 раз быстрее,

чем при использовании ионов ОН⁻. Предложенный состав может быть использован в виде пены, аэрозоля, геля.

Авторы работы [49] отмечают, что предложенный состав не опасен для людей и животных. Рецептuru пригодна для восстановления гражданских средств обслуживания в случае внутреннего террористического нападения, когда требуется эффективная, быстрая и безопасная (не токсичная и не коррозионная) технология обеззараживания. В идеальном случае такая технология должна быть использована в различных ситуациях, таких как обеззараживание открытых, полуоткрытых или закрытых объектов, а также чувствительной аппаратуры. Примеры таких объектов, для дезактивации которых могут быть использованы обеззараживающие композиции, включают открытый стадион, подземную станцию метрополитена и крупный аэропорт или административное здание.

Патентом [50] защищена рецептuru окислительно-нуклеофильного действия для дегазации поверхностей, загрязненных ОВ. В состав входят водный раствор неорганического окислителя - пергидроля, высокомолекулярное соединение - модифицированный водорастворимый крахмал, четвертичное аммонийное соединение и регулятор рН среды. Образующаяся в воде при растворении пергидроля перекись водорода вызывает окислительную деструкцию ОВ и СДЯВ с переводом их в малотоксичные соединения. После испарения воды из рецептuru на обрабатываемой поверхности образуется прочная, непроницаемая для ОВ пленка, значительно уменьшающая воздействие ОВ.

Одним из перспективных путей уничтожения ОВ является окисление с УФ облучением [51] или фотохимическим окислением в присутствии окислителей, хлорсодержащих и других соединений.

Патентом [52] защищен способ уничтожения отравляющих веществ, в частности *O*-изобутил-*S*-2-(*N,N*-диэтиламино)этилметилтиолфосфоната (вещества типа VX) путем фотохимического окисления вещества типа VX при воздействии излучения в видимой области спектра с длиной волны 380-460 нм в присутствии перхлората 2,4,6-трифенилселенопирилия и хлороформа в соотношении 1:0,1. Деструкция достигается путем использования реакции фотохимического окисления *O*-изобутил-*S*-2-(*N,N*-диэтиламино)этилметилтиолфосфоната под действием излучения в видимой области спектра в присутствии перхлората 2,4,6-трифенилселенопирилия. Реакция заканчивается практически полной деструкцией вещества типа VX. Исследование продуктов деструкции проводили методом ГХМС. Полученные авторами данные свидетельствуют о том, что деструкция вещества типа VX (в пределах детектирования), содержащего

массовую долю основного вещества 88%, под действием электромагнитного излучения в видимой области спектра в присутствии перхлората 2,4,6-трифенилселенопирилия в мольном соотношении 1:0,1 в хлороформе протекает в течение 5-7 суток. В результате образуется сложная смесь продуктов деструкции. Способ позволяет полностью дегазировать поверхности и с экологической точки зрения является более приемлемым в сравнении с известными ранее.

Сотрудниками Саратовского военного института радиационной, химической и биологической защиты (СВИРХБЗ) предложен способ уничтожения RVX [53] без использования агрессивных реактивов. Авторы предлагают свой метод для дегазации электронного и другого оборудования, на которое в нештатных ситуациях может попасть ОВ. Способ заключается в воздействии ультрафиолетового излучения с длиной волны 250-400 нм на смесь вещества типа VX с четырехбромистым углеродом в растворе четыреххлористого углерода или метанола. Способ позволяет достичь концентрации RVX на завершающей стадии эксперимента менее 2%. По данным авторов в результате дегазации образуются малотоксичные продукты реакции. Недостатком данного способа является использование относительно дорогостоящего реагента - четырехбромистого углерода.

Для обеззараживания различных поверхностей разработано большое количество жидких и пенных средств, применяемых в военных условиях [54]. Однако очень мало данных об эффективности этих технологий применительно к мирному времени [55], хотя присутствие даже следовых количеств агентов ХО на гражданских объектах недопустимо.

Предлагается [56] использовать для дегазации оборудования и сооружений, загрязненных V-агентами, окислители и хлорирующие средства в водных и неводных растворителях. От природы окислителя зависит главным образом скорость реакции с тем или иным веществом. На глубину же окисления влияет среда, температура и продолжительность реакции, соотношение компонентов, вид растворителя и катализатора. Для повышения эффективности дегазации необходимо активное взаимодействие между обрабатываемой поверхностью и дегазирующим реагентом. Если реакция идет медленно или затруднен массоперенос, то необходимо увеличение время контакта с поверхностью.

В обзоре [57] приведены данные о лабораторных испытаниях эффективности дегазации поверхностей тестовых пластинок, подвергшихся воздействию жидких форм ОВ (зарина, зомана, сернистого иприта и VX), различными дегазирующими составами. Было исследовано четыре состава для детоксикации различных поверхностей.

Для тестирования был выбран водный раствор гипохлорита натрия, который представляет собой раствор сильного окислителя и широко и давно применяется для разложения ХО [58]. Однако гипохлорит натрия вызывает коррозию и не может использоваться для очистки чувствительного электронного оборудования. Недостатком жидких дегазирующих средств является также малое время контакта в случае обработки вертикальных поверхностей или потолков, поэтому на таких поверхностях требуется либо многократное применение средства, либо дополнительная механическая обработка с помощью щеток или иных приспособлений.

Также было проведено тестирование двух окисляющих пенных средств на водной основе. Одной из композиций явился состав «Allen Vanguard Surface Decontamination Foam (SDFTM)», представитель линейки пен «Canadian Aqueous System for Chemical/Biological Agent Decontamination (CASCADTM)», специально предназначенный для обработки зданий. Второе, «Sandia Decontamination Foam (DF-200)», полученное от «Modex Inc. and EnviroFoam Technologies». В основе обоих средств лежит технология пониженной окислительной агрессивности, по сравнению с гипохлоритом натрия, что позволяет предотвращать коррозию обрабатываемых поверхностей.

Четвертым тестируемым средством была выбрана одна из более поздних разработок «Decon GreenTM», представляющая собой рецептуру на органической основе. В состав рецептуры входят 60% пропиленкарбоната, 10% водный раствор H_2O_2 , 10% неионное ПАВ - Тритон X-100, 2.07 г K_2CO_3 , and 0.48 г K_2MoO_4 [59]. Несмотря на то, что коррозия поверхностей при применении такого рода составов практически сведена к нулю, встает вопрос о потенциальной совместимости состава с пластиком и полимерными материалами, поэтому повторное использование очищаемых поверхностей маловероятно.

Поверхность бетона обладает сильно щелочными свойствами и поэтому способна необратимо связывать компоненты ХО [60], что создает большие трудности не только для дегазации загрязненного RVX бетона, но и для контроля экологической безопасности бетонных конструкций, контактировавших ранее с RVX.

Эффективность действия обеззараживающих рецептур связана с полнотой их проникновения в обрабатываемую матрицу и удерживания в ней. Поэтому в последнее время более широкое применение получили щелочные и окислительные рецептуры на спиртовой основе с добавлением ПАВ. Для длительного удерживания на обрабатываемых поверхностях перспективны рецептуры, образующие пленки и гели. Так, авторами патента [61] предложена гелеобразующая рецептура окислительного и нуклеофильного действия для обеззараживания бактериальных сред и высокотоксичных химических

веществ на различных поверхностях зданий, сооружений и техники, а также почвы при ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций или террористических актов с применением химического и/или биологического оружия в интервале температур окружающего воздуха от минус 30°C до плюс 50°C. Эффективность действия нового состава оценивалась на поверхностях, обработанных дихлофосом и метафосом. Необходимая эффективность обезвреживания поверхностей, не впитывающих ФОС (кафельная плитка), достигалась при однократной обработке с нормой расхода 0,5 дм³/м². Эффективность обезвреживания поверхностей, впитывающих ФОС (половая плитка, кирпич, бетон), достигается при двукратной обработке с суммарной нормой расхода рецептуры 1,0 дм³/м². При этом на поверхности остаточное содержание веществ не превышало 1·10⁻⁷ мг/см², что соответствует существующим санитарно-эпидемиологическим требованиям.

Среди дегазирующих рецептур особое место занимают средства для защиты и дегазации кожных покровов. Такие средства должны обладать высокой эффективностью разложения ОВ, не должны быть агрессивны, оказывать раздражающего действия на глаза, слизистые оболочки, не повреждать кожу. Кроме того средства для дегазации кожных покровов должны быть стабильны, работать при разных температурах, быть легкими в использовании, гипоаллергенными.

Существует также целая группа сухих средств для обработки кожных покровов – это любые сорбирующие материалы: чистый песок, пищевая сода (гидробикарбонат натрия), диатомитовый порошок, тальк, фуллерова земля, различные присыпки. Значительные количества жидких ОВ могут быть засыпаны порошком, после впитывания агента порошок стряхивается, после чего участок кожи можно обрабатывать жидкими средствами [62].

В американской армии в качестве средств для дегазации кожи, личного оружия и средств защиты используются дегазирующие составы M291 и M295. Растворы используются при температурах ниже 0°C, когда вода замерзает. Исследования [63] показали невысокую эффективность M291 против ФОС, однако эта рецептура с 1989 года была рекомендована для использования в армии США в качестве дегазирующего состава для кожных покровов. В 2004 году Отделом по разработке средств защиты [64] был предложен новый состав «Reactive Skin Decontamination Lotion» (RSDL), который был эффективен для кожных покровов, личного оружия и средств защиты. RSDL представляет собой раствор калия 2,3-бутадиион монооксима и свободного оксима, воды и

моноэтилового эфира полиэтиленгликоля. Тестирование показало, что RSDL эффективен даже при нанесении пятикратной летальной дозы VX [65].

В 2009 году Американский военный научно-исследовательский институт химической обороны провел исследования эффективности обработки кожи различными средствами. В качестве средств для дегазации кожи, подвергнутой воздействию VX, были исследованы:

- средство M291 Skin determination kit (SDK);
- паста для детоксикации кожи Skin Exposure Reduction Past Against Chemical Warfare Agents (SERPACW);
- 0.5% раствор гипохлорита;
- 1% мыльный раствор.
- лосьон RSDL.

При оценке эффективности первых четырех средств дегазации на моделях морских свинок было показано, что RSDL обеспечивает наилучшую защиту по сравнению с другими реагентами [66].

Об эффективности лосьона RSDL для удаления с кожных покровов VX и триэтилфосфоацетата также сообщалось в докладе на 11-м Интернациональном симпозиуме по защите от химического и биологического оружия [67]. В докладе [68] было показано, что после обработки лосьоном RSDL загрязненной веществом VX кожи морских свинок происходит эффективное снижение клинических признаков интоксикации. Однако состав не рекомендуется наносить на кожу более чем на 5 мин.

Проведенный анализ литературных данных о технологиях нейтрализации соединений группы VX показал, что в настоящее время не существует универсальной рецептуры, способной эффективно дегазировать поверхности материалов различной природы. Актуальность создания таких рецептур сохраняется и в настоящее время, так как еще продолжают работы по уничтожению химического оружия и не ослабевает угроза химического терроризма. Новые эффективные неагрессивные рецептуры необходимы и на этапе конверсии объектов УХО для дегазации приборов или оборудования, которое предполагается использовать в дальнейшем.

Очевидна необходимость разработки новых дегазирующих технологий, которые позволяли бы максимально сохранить эксплуатационные качества материалов и работоспособность оборудования и при этом минимизировать вредное воздействие дегазирующих составов на человека и окружающую среду в случае воздействия ХО при авариях или терактах. В свете выше изложенного, наиболее перспективной выглядит

новая технология каталитического метанолиза, лишенная многих из перечисленных выше недостатков. Группой ученых из Квинского университета (Канада) во главе с Робертом Стеном Брауном была предложена новая технология деструкции органических соединений в спиртовой среде в присутствии катализаторов, содержащих ионы металлов (лантан, медь и др.). В работе [69] приведены данные исследования метанолиза производных ацетилимидазола. В работе отмечалось, что разложение ацетилимидазола и N-ацетилимидазолапентамина кобальта (рисунок 6) заметно ускоряется в присутствии трифлата лантана $[La(O_9S_3)(CF_3)_3]$. Реакции протекают при комнатной температуре.

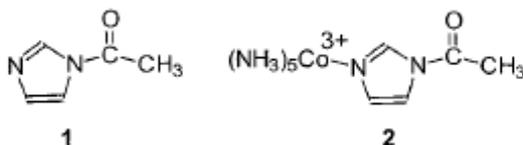
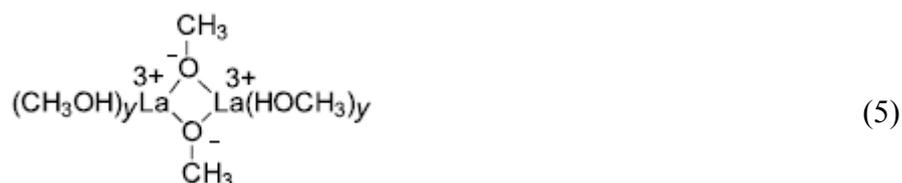


Рисунок 6 – Структурные формулы ацетилимидазола (1) и N-ацетилимидазолапентамина кобальта (2)

С использованием метода УФ-спектрометрии при длине 240 нм для производных ацетилимидазола были получены константы скорости реакции разложения псевдопервого порядка. Авторы отмечают также зависимость скорости реакции разложения от pH метанола. Для придания буферных свойств метанолу использовали N-этилморфолин ($pK_a^{MeOH} = 8,28$) в концентрации $10^{-2}M$. Для измерения pH неводной среды, в которой проводятся реакции разложения, при проведении потенциометрического титрования был использован и доработан метод определения pH метанольных растворов, описанный в статье [70]. Стеклоэлектрод калибровали по стандартному водному буферному раствору, затем использовали его для определения pH в неводном растворителе эта величина обозначалась как ${}_w^s pH$. Значение ${}_s^s pH$ вычислялось как разница между ${}_w^s pH$ и значением коррекционного фактора $\delta = 2,24$, определенного методом, описанным в работе [71]. Разработанный метод позволил проводить потенциометрическое титрование неводных растворов и на основе полученных данных, установить механизм реакции каталитического разложения. Анализ потенциометрических данных показал, что каталитическую активность проявляет образующийся в среде метанола димер La^{3+} (5). Было показано, что в среде метанола ионы La^{3+} вызывают спонтанное образование соединений, состоящих из 1-5 метоксигрупп, ассоциированных с металлом, в зависимости от pH раствора. При pH 8÷10 число метоксигрупп, ассоциированных у атома лантана, равно двум, при pH 10÷12 число метоксигрупп увеличивается до четырех.



Изучение механизма реакции показало, что ускорение реакции разложения не связано с координацией иона металла с периферическим атомом азота N-ацетилимидазола, а, вероятнее всего, происходит кратковременное взаимодействие с C=O-группой. Сделано предположение, что этот механизм будет общим и при удалении ацильных групп и у других эфиров.

В работе [72] представлены исследования по каталитическому разложению в метанольной среде *n*-нитрофенилацетата, 2,4-динитрофенилацетата фенилацетата, фенилбензоата, этил-, изопропил-, циклогексил- и *трет*-бутилацетатов при комнатной температуре. Перенос ацильной группы от эфиров к воде или спиртам является одной из важнейших реакций в биологии, промышленности, изучение этого процесса представляет интерес и для фундаментальной науки. Авторами была изучена скорость разложения этих соединений в зависимости от концентрации трифлата лантана $[\text{La}(\text{O}_9\text{S}_3)(\text{CF}_3)_3]$ и pH среды. В работе показано, что образование активного димера $[(\text{La}^{3+})_2(\text{OCH}_3)_4]$ происходит при pH метанольного раствора 8÷9. Кислотность (pH) среды варьировалась добавлением метилата натрия. Исследование кинетики метанолиза для эфиров, содержащих ароматические группы, проводилось методом УФ-спектрометрии при длине волны 265 нм, для нитрофенола была выбрана более характеристичная длина волны 311 нм, для динитрофенола – 325 нм, для фенола – 279 нм. В результате для реакций разложения этих соединений были определены константы скорости реакции псевдопервого порядка. Для этил-, изопропил-, циклогексил- и *трет*-бутилацетатов кинетика реакции изучалась методом ЯМР спектроскопии. Во всех случаях для реакций переэтерификации были получены константы скорости реакций псевдопервого порядка как функции концентрации лантана и pH метанола. Причем максимальная активность катализатора проявлялась в диапазоне pH 8÷10. При pH=8,5 и содержании катализатора на уровне 5 мМ наблюдалось ускорение разложения *трет*-бутилацетата больше чем в миллион раз. Методом масс-спектрометрии с использованием электроспрея в растворе метанола, содержащем 0,001М трифлата лантана и 0,001М Bu_4NOH , были получены пики, соответствующие мономерной и димерной структурам сольватированных комплексов лантана. Проведенные исследования показали, что каталитический метанолиз эфиров проходит при взаимодействии одной молекулы эфира с активным комплексным димером, содержащим

два атома лантана и две метоксигруппы. При этом один метоксидный мостик раскрывается, и происходит быстрое образование комплекса с одной нуклеофильной группой $\text{La}^{3+}\text{-OCH}_3$, $\text{C}=\text{O}$ группа оказывается в непосредственной близости с другим электрофильным ионом La^{3+} .

Используемый катализатор может быть приготовлен простым смешиванием эквивалентных количеств ионов La^{3+} и метоксигрупп, которые необходимы для формирования исключительно активной димерной формы при нейтральном pH. Содержание такого катализатора в концентрации 5 мМ может обеспечить ускорение метанолиза эфиров в 10^4 - 10^7 раз, по сравнению с обычной скоростью реакции. В работе представлены также результаты исследования метанолиза эфиров в присутствии полиолов: триглицеридов на примере триацетата глицерина (триацетина) и этиленгликоля. Было определено ингибирующее влияние полиолов на процессы метанолиза в присутствии La-содержащего катализатора. При этом показано, что глицерин в сто раз больше ингибирует катализ первичных и вторичных эфиров, чем этиленгликоль.

В работе [73] были представлены данные по разложению в присутствии La^{3+} -содержащего катализатора фосфорсодержащих соединений: дифенилфосфата, метил-*n*-нитрофенилфосфата и бис(*n*-нитрофенилфосфата). Исследования, проводившиеся с использованием метода ЯМР по P^{31} , показали, что дифенилфосфат, метил-*n*-нитрофенилфосфат быстро образуют в метаноле ассоциаты с La^{3+} в стехиометрическом соотношении 1:2, 1:1 (или 2:2). При концентрации $[\text{La}^{3+}(\text{OTf})_3] > 2 \times 10^{-4} \text{M}$ основными активными структурами в диапазоне pH от 7,8 до 10,4 являются связанные с фосфатной группой димерные комплексы, ассоциированные с двумя или более (до 5) метоксигруппами. Данные потенциметрического титрования также показали, что в заданном диапазоне pH при содержании 4 мМ La^{3+} в метаноле существует структура (комплекс двух La^{3+} с метоксигруппами), которая ассоциирована с двумя или пятью метоксигруппами. Для бис(*n*-нитрофенилфосфата) данные, полученные потенциметрическим титрованием, указывают, что образуется временная связь между димером La^{3+} , ассоциированным при pH 7,8 с двумя, а при pH 11,1 с пятью метоксигруппами, и фосфатной группой. При этом реакция метанолиза дифенилфосфата и метил-*n*-нитрофенилфосфата ускоряется в 10^{10} раз.

Авторы работ предлагают использовать технологию каталитического алкоголиза для химической нейтрализации фосфорсодержащих пестицидов и имитаторов ФОВ как альтернативу традиционным процессам гидролиза и сжигания.

В работе [74] исследован механизм La^{3+} -каталитического метанолиза двух тиофосфоновых эфиров: *O,O*-диэтил *S*-(*p*-нитрофенил) тиофосфоната (1) и *O,O*-диэтил-*S*-фенилтиофосфоната (2). Была исследована зависимость концентрации в растворе ионов La^{3+} от pH реакционного раствора. В обоих случаях скорость каталитического метанолиза была максимальной при pH 9,1. Исследования показали, что основными действующими агентами являются димер $\text{La}^{3+}_2(\text{OCH}_3)_2$ и тетрамер $\text{La}^{3+}_4(\text{OCH}_3)_4$, образующиеся в растворе при pH 9,1. Механизм реакции приведен на рисунке 7.

Процесс разложения в условиях каталитического метанолиза тиофосфоновых эфиров (1) и (2) сравнивали с таким же процессом для фосфатных эфиров: параоксона (3) и *O,O*-диэтилфенилфосфата (4). Было отмечено, что скорость деструкции несколько выше для *O,O*-диэтил-*S*-(*p*-нитрофенил)тиофосфоната, в то время как для *O,O*-диэтил-*S*-фенилтиофосфоната она значительно ниже. При одинаковых условиях: pH = 9,1, концентрации в растворе катализатора – $[\text{La}(\text{OTf})_3]$ равной 2 ммоль/дм³ и при добавке эквимольной концентрации метилата натрия, происходит увеличение скорости разложения в 2.2×10^8 , 9.7×10^6 и 9.3×10^6 раз для соединений (3), (1) и (2), соответственно, по сравнению процессом разложения этих соединений в условиях метанолиза без катализатора.

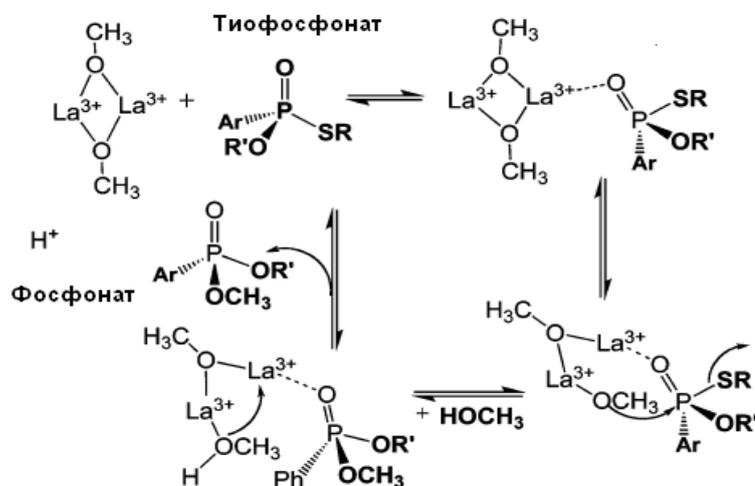


Рисунок 7 – Механизм деструкции ФОС в условиях каталитического метанолиза

Дальнейшие эксперименты показали, что при 6 и 100 кратном увеличении концентрации соединений (1) и (2), соответственно, в присутствии 10 ммоль/дм^3 трифлата La^{3+} и при эквимольной концентрации NaOCH_3 , метанолиз тиофосфоновых эфиров полностью завершается за 103 секунды и 70 минут, соответственно. Повторные эксперименты для соединения (2) показали, что при 100-кратном увеличении его содержания реакция разложения завершается за 70 минут. В результате проведенных экспериментов был предложен механизм реакции для выше- указанных соединений: при

взаимодействии с катализатором образуется комплекс одной молекулы La^{3+} со связью $\text{P}=\text{O}$, который представляет собой кислоту Льюиса. Деструкция образовавшегося комплекса вызывается атакой на него второй группы $[\text{La}^{3+} \cdot \text{OCH}_3]$.

Предложенная технология защищена патентом [75], и предполагается ее использование для деструкции фосфорорганических пестицидов и боевых ОВ. Авторы подчеркивают, что предложенный метод может быть использован для обеззараживания поверхностей, загрязненных ФОС, при этом каталитический состав не вызывает их разрушение и коррозию. Известно, что ФОВ сорбируются различными поверхностями и легко проникают в пористые материалы. В составах для очистки поверхностей от ФОВ, предлагаемых по новой технологии, в качестве основного растворителя используются спирты, которые обеспечивают хорошую смачиваемость рецептурой различных поверхностей, ее глубокое проникновение в поры и хорошее растворение ФОС, что значительно ускоряет деструкцию ОВ под действием каталитического состава.

В работе [76] приведены результаты изучения кинетики разложения фосфорорганических пестицидов, амидов и тиоэфиров карбоновых кислот в условиях каталитического алкоголиза в присутствии катализатора, на основе $[\text{Zn}(\text{II})(\text{OCH}_3)(1,5,9\text{-триазододекана})]$. В работе [77] подтверждена эффективность метанолиза, ускоренного катализаторами, содержащими ионы металлов, для химической нейтрализации фосфорорганических имитаторов боевых ОВ и ряда других соединений. Эффективное разложение ФОС в присутствии катализаторов, содержащих ионы металлов, проводилось в слабощелочной спиртовой среде при комнатной температуре. В качестве катализаторов использовались органические соединения металлов лантаноидной группы, меди и цинка. Используя метод УФ спектроскопии для изучения скорости разложения имитаторов ФОВ, авторы показали, что полное разложение ряда фосфорорганических эфиров происходит уже через 30 секунд после начала реакции. Авторы новой технологии предлагают использовать технологию каталитического метанолиза для детоксикации поверхностей различного типа, включая электронное и оптическое оборудование.

Исследование процесса разложения диэтил-4-нитрофенилового эфира фосфорной кислоты (параоксона), катализируемого ионами La^{3+} в метанольных растворах при различных значениях pH, представлено в статье [78]. Показано, что La-содержащий катализатор в концентрации $2 \times 10^{-3} \text{M}$ в метаноле ускоряет разложение параоксона в 10^9 раз при значении pH среды, близком к нейтральному. При этом основную роль в процессе разрушения связи $\text{P}-\text{OAg}$ играет образующийся в метанольной среде димер метоксида лантана.

В статье [79] приведены данные об ускорении реакций разложения ФОС, в частности параоксона при использовании этанола в качестве спиртовой среды. На графике зависимости концентрации этокси-ионов в реакционной среде [OEt] от значения [s pH] этой среды, полученном при потенциометрическом титровании, видны два участка, свидетельствующие о том, что в реакционной среде формируется димер или комплекс более высокого порядка, или изменяется число этоксигрупп, которые скоординированы с ионами металла, причем димер формируется в менее полярной этанольной среде быстрее и при более низкой концентрации ионов лантана, чем в метаноле. Были получены данные, свидетельствующие о том, что этанолиз параоксона является реакцией второго порядка. Отмечено, что скорость разложения параоксона в среде этанола при pH 7.3 в присутствии 2 мМ La_2^{3+} снижается примерно в два раза, по сравнению со скоростью метанолиза. Снижение активности катализатора в этанольной среде, как предполагают авторы статьи, объясняется ион-парным взаимодействием между металлом и этоксигруппой, или сказываются пространственные эффекты, которые, более значительны для спиртов с длинной углеродной цепочкой. Полученные данные свидетельствуют, что каталитический этанолиз параоксона происходит в $4,4 \times 10^{11}$ раз быстрее, чем в отсутствие катализатора. Эти данные имеют большое практическое значение, так как токсичность этанола гораздо меньше токсичности метанола, что может значительно расширить область применения металлкаталитического алкоголиза, в частности каталитические рецептуры на основе этанола могут применяться для обеззараживания кожных покровов.

В работе [80] приведены данные исследования кинетики разложения S-арилтиофосфонатов (рисунок 6) при различных значениях pH спиртовых растворов. Использование спиртовых сред позволяет повысить растворимость ФОС (пестицидов и имитаторов ОБ) и ускорить реакции разложения. При этом реакции значительно ускоряются La^{3+} катализатором, находящимся в спиртовой среде в виде димера $\text{La}^{3+}_2(\text{OCH}_3)_x$, где $x = 2 \div 5$ в зависимости от pH раствора. Разрыв возникающей связи La^{3+} - метилтиофосфонат происходит за период времени в диапазоне 5×10^{-3} - 5.5×10^{-5} сек при pH=8.4 и за 1.6×10^{-1} - 4×10^{-3} сек при pH 11.7. Повышение скорости деструкции для этих соединений по сравнению с их реакциями с метоксигруппами в отсутствие катализатора в среднем составляет 7×10^{10} при pH 8,4 и 1.5×10^9 при pH 11,7. Замена воды на легкие спирты не приводит к появлению кислых фосфорорганических продуктов разложения, которые ингибируют катализатор. Главным же преимуществом использования спиртовых сред является, как показано в работе, быстрое разложение в таких каталитических системах соединений - имитаторов ОБ (О-этил-S-арил

метилтиофосфонатов). При изменении концентрации $[\text{La}(\text{Tff})_3]$ в диапазоне 1 – 2,5 мМ, была определена константа скорости реакции псевдопервого порядка для реакции разрыва S-арил связи.

Полученные данные позволили авторам предположить возможность быстрой деструкции соединений группы VX в присутствии 1мМ катализаторов, содержащих ионы La^{3+} и Zn^{2+} , с разрывом связи P–S связи образуется нетоксичный продукт *O*-этил *O*-метил метилтиофосфонат и не происходит образование токсичного продукта гидролиза VX - S-2(N,N-диизопропиламиноэтил)метилтиофосфоната (E 2192).

Для разложения фосфорорганических эфиров таких как фосфонаты, тиофосфонаты и тиофосфаты были предложены металлсодержащие катализаторы, привитые на твердые носители. В работе [81] представлены данные об исследовании процесса метанолиза ФОС на катализаторах, содержащих ионы Zn^{2+} и Cu^{2+} . Катализаторы представляли собой комплексы Zn^{2+} и Cu^{2+} с 1,5,9-триазациклододеканом или фенантролином, которые были химически привиты на пористые твердые носители на основе полистирола. В работе показано, что разложение фосфорорганических эфиров в нормальных условиях и при pH=8,4 на этих катализаторах ускорялось более чем в два миллиона раз. Причем после проведения нескольких циклов разложения ФОС на катализаторах последние могут быть реактивированы и использованы повторно. Исследование каталитической активности проводили на полимерах с различной пористостью. Было отмечено, что для разложения фосфорорганических эфиров более эффективными оказались катализаторы, нанесенные на широкопористые полимеры. Это, вероятно, связано с большей доступностью активных центров на поверхности полимеров. Скорость разложения соединений отслеживали методом УФ-спектроскопии. Пористыми полимерами с привитыми к их поверхности металл содержащими катализаторами предполагается заполнять колонки, через которые в дальнейшем можно пропускать экстракты, содержащие ФОС, и осуществлять их разложение.

Для деструкции ФОС: пестицидов и ОВ, в работе [82] были предложены катализаторы, содержащие ионы металлов лантаноидной группы (La^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Yb^{3+}) на твердых носителях. В работе изучался метанолиз фосфорорганических эфиров: параоксона, *O*-этил-*p*-нитрофенил метилфосфоната и соединений-имитаторов ОВ, таких как *S*-3,5-дихлорфенил метилтиофосфонат. В качестве твердых носителей были использованы силикагель и пористый полистирол. К поверхности силикагеля, модифицированной имонодиуксусной кислотой, были привиты ионы La^{3+} . Катализаторы показали высокую активность при pH в интервале 8,8 – 11. Скорость разложения ФОС в

присутствии катализатора увеличилась в 1000 и более раз по сравнению с реакциями метоксилирования, но при этом было отмечено, что константы скорости реакций разложения в гомогенной среде в присутствии катализаторов почти на два порядка выше. Также было отмечено, что не наблюдается вымывания металлов с поверхности твердых носителей, т.е. содержание катализатора на частицах твердых носителей незначительно меняется при проведении пяти и более циклов разложения ФОС. Поэтому авторы полагают, что скорость реакции падает с медленным проникновением ФОС в частицы носителя, т.е. лимитирующей стадией протекания реакции является диффузия ФОС в поры частиц носителя.

В исследовании [83] приведены данные об эффективности разложения параоксона в водной среде, содержащей 80% диметилсульфоксида в присутствии La-содержащего катализатора. Скорость реакции в присутствии катализатора увеличивается почти в 10^5 раз, по сравнению со скоростью простого гидролиза.

В работе [84] приведены данные об определении скорости разложения токсичного продукта гидролиза VX – (S-2(N,N-диизопропиламиноэтила)метилтиофосфорной кислоты (E 2192). В результате проведенных исследований было показано, что время полураспада E2192 в присутствии ионов La^{3+} в метанольной среде с pH 8.4 составляет 4 – 8 минут, при pH=11.7 - 27 минут. В работе показана высокая эффективность каталитической системы, содержащей ионы La^{3+} , для разложения S-содержащих ароматических метилтиофосфонатов.

Каталитический алкоголиз является примером неводной дегазации ФОС. Так как исследования по изучению деструкции ФОС методом каталитического алкоголиза проводились только на имитаторах ОВ и без привлечения таких методов идентификации как хромато-масс-спектрометрия, в работах отсутствуют данные о продуктах распада, образующихся при разложении ФОВ и об эффективности разложения именно этих соединений. В то же время, эти сведения должны предшествовать рекомендации к внедрению в практику той или иной рецептуры, поскольку основными аргументами конкурентоспособности рецептуры являются быстрота дегазации в рамках определенного технологического решения, а также оценка токсичности и опасности продуктов дегазации для окружающей природной среды и человека. Поэтому одной из задач настоящей работы являлось исследование эффективности процесса каталитического метанолиза для деструкции RVX в гомогенных и гетерогенных системах, а также идентификация продуктов его нейтрализации. Основным инструментом экологического контроля процесса нейтрализации высокотоксичных веществ являются методики определения

остаточного содержания этих веществ в дегазирующих составах и на обработанных поверхностях. Как уже отмечалось, в отношении вещества RVX, обладающего высокой сорбционной активностью и часто непредсказуемым поведением в объектах сложного и неизвестного химического состава, контроль его остаточных количеств на уровне безопасных концентраций является сложнейшей задачей.

1.6 МЕТОДЫ ЦЕЛЕВОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ RVX В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

При проведении экоаналитического контроля по окончании работ по уничтожению ФОВ на ОУХО особую важность приобретает контроль полноты дегазации поверхностей технологического оборудования и строительных конструкций, анализ твердых отходов, которые подлежат утилизации. Соединения группы VX в составе многокомпонентных матриц способны вступать во взаимодействия с несколькими компонентами одновременно. При этом могут быть одновременно задействованы разные активные центры одной и той же молекулы. Характер и результат таких взаимодействий заранее не могут быть предсказаны. Ситуация осложняется тем, что активные компоненты техногенной или природной матрицы часто неизвестны.

Благодаря наличию амино-, *O*- и тиофосфоновых эфирных групп соединения типа VX обладают значительно более высокой способностью сорбироваться различными матрицами в сравнении с другими ФОВ. В связи с этим, в окружающей среде только малая часть агента присутствует в газовой фазе, в то время как основная его часть адсорбирована на твердых поверхностях, включая взвешенные частицы [85,86]. Перечисленные обстоятельства затрудняют определение остаточных количеств V-агентов в объектах сложного и неизвестного состава.

В работе [87] методом масс-спектрометрии вторичных ионов показано, что в следовых количествах VX на поверхности бетона наполовину разлагается в течение 2-3 часов при комнатной температуре с разрушением связей P-S и S-C. Авторы полагают, что деструкция идет по механизму щелочного гидролиза в присутствии слоя воды на поверхности образца бетона. Также было установлено, что с увеличением нанесенного количества VX процесс разложения идет значительно медленнее.

Определение ФОВ V-типа в таких матрицах является чрезвычайно сложной задачей ввиду их высокой способности сорбироваться различными материалами. Прогноз принципиальной возможности определения V-агентов в тех или иных материалах, как правило, неоднозначен ввиду дефицита сведений о степени их устойчивости в различных

средах. Механизм и кинетика разложения RVX в модельных средах могут существенно отличаться от процессов, протекающих в реальных объектах (почва, стройматериалы и др.). Литературные данные по поведению RVX и других ФОВ в строительных материалах, в т.ч. в пластмассах и других полимерах, лакокрасочных покрытиях, битумах, керамике и т.д., чрезвычайно ограничены. Известно, что ФОВ достаточно легко проникают в различные материалы (краска, пластмассы, резина). Период так называемой “самоочистки” материалов путем испарения V-агента или его деградации в матрице может занимать несколько дней и даже недель, в зависимости от условий окружающей среды (в частности, от температуры и влажности), а также типа материала (адсорбционная и абсорбционная емкость, наличие каталитически активных основных центров). Авторами работы [88] был определен период разложения VX на металлических поверхностях при 15°C. При нанесении на металлическую поверхность парообразных смесей (скорость подачи паров V-агента составляла 4 м/с) и жидкого VX в виде капель диаметром больше 2 мм период «самоочистки» для VX составил 6-8 дней. Учитывая большую персистентность RVX, стоит ожидать увеличения периода его деструкции.

В работе [89] исследована сорбционная активность некоторых материалов в отношении VX. В качестве тест-объектов использовали графитированный уголь, а также природные минералы, содержащие, соответственно, железо и алюминий в гидроксидированных формах, - гетит (желтую охру) и монтмориллонит (глину). Показано, что максимальной удерживающей способностью в отношении VX обладает уголь, промежуточной – гетит и наименьшей – монтмориллонит. Адсорбция на гетите активизируется в присутствии растворенных органических соединений. При этом разложение VX на сухом гетите происходит более активно, чем в присутствии воды.

В работе [90] методом масс-спектрометрии вторичных ионов с анализатором типа “ионная ловушка” показано, что VX практически полностью разлагается поверхностным слоем бетона. Авторы изучали взаимосвязь между степенью деградации VX в образцах бетона и условиями окружающей среды. Исследования показали, что бетон, состоящий в основном из карбоната кальция и песка и имеющий высокое значение pH (10 и выше), при температуре 24°C нейтрализует 50% внесенного в образцы VX за 3 часа, 99% в течение 15 часов, и только одна десятимиллионная часть первоначальной концентрации VX сохраняется в бетоне через 50 часов. Кинетика процесса описывается кривой первого или псевдопервого порядка, а период полураспада VX составляет около 3-х часов.

В работе [91] описана методика определения остаточных количеств VX в пробах почвы по продукту деградации VX - бис(диизопропиламиноэтил)дисульфиду. Суть

предложенной методики заключается в высокотемпературной экстракции продукта щелочного гидролиза VX - бис(диизопропиламиноэтил)дисульфида из равновесной паровой фазы на микроволокно с неподвижной фазой из полидиметилсилоксана (PDMS) с толщиной слоя неподвижной фазы 100 мкм. Авторы работы получили линейную зависимость сигнала масс-спектрометра в режиме полного ионного тока от концентрации бис(диизопропиламиноэтил)дисульфида в диапазоне концентраций VX в пробе от 1 до 100 ppm.

В статье [92] представлена процедура извлечения добавок VX в концентрациях от 10 до 100 мкг/г почвы из разных типов почв буфером на основе *трис*(гидроксиметил)аминометана (ТРИС-буфером) при pH, близком к pK_a VX. Авторы работы считают, что эффективная экстракция VX из почв невозможна, потому что почвы обычно имеют pK_a гораздо ниже, чем pK_a VX. В этом случае VX находится в почве в виде связанной четвертичной соли. Поэтому авторы предполагают, что предварительная обработка почвы слабощелочным буфером позволяет сдвинуть равновесие от VXH^+ формы в сторону VX, что способствует повышению эффективности экстракции его органическими растворителями. Авторы рекомендуют использовать для экстракции V-агентов из почвы 1М ТРИС-буфер с $pH=9$, а затем переэкстрагировать их в смесь растворителей гексан:дихлорметан (85:15). Определение VX и продуктов его разложения проводилось методом газовой хроматографии с пламенно-фотометрическим детектором. В качестве подтверждающего метода использовали ГХМС в режиме регистрации полного ионного тока. Использование предложенного метода экстракции позволило определять добавку VX на уровне 10 мкг/г в образцах различных типов почв в течение трех месяцев хранения образцов. Коэффициент извлечения при экстракции ТРИС-буфером с $pH=9$ составил от 40 до 60% для разных типов почв. При этом через две недели после внесения добавок в почвы из образцов удавалось извлечь примерно 50% VX от исходного количества добавки. Через месяц это количество снизилось до 45%. Через 90 дней из почвы удавалось извлечь не более 5% от исходного количества VX, т.е. 0,5 мкг/г. При этом авторы отмечают значительное увеличение в образцах содержания в почвах бис(2-диизопропиламиноэтил)дисульфида, важнейшего продукта распада VX.

В международной литературе также приведен ряд других современных высокочувствительных методов анализа V-агентов.

В США увеличили чувствительность газохроматографического метода дериватизацией VX с применением фторирующих реагентов [93]. Для мониторинга VX в воздухе объектов УХО использовались автоматизированные системы на основе

хроматографов фирмы «Agilent Technologies» (США), оснащенных масс-селективными и пламенно-фотометрическими детекторами, работающими совместно с термодесорберами Dynatherm. Однако конкретные данные о чувствительности методики не приведены.

В работе [94] приведены данные об определении RVX с моноэтаноламином в количестве $10^{-9}\%$. Аналогичная чувствительность метода достигнута и при триметилсилильной дериватизации продуктов разложения [95].

Использование метода ГХ возможно при дериватизации продуктов разложения VX (RVX) и другими реагентами. При анализе нелетучих продуктов деструкции VX методом газовой хроматографии с масс-селективным детектором могут быть использованы различные процедуры дериватизации. Например: метилирование при помощи диазометана [96], обработка металлическим натрием [97], связыванием бутирилхолиностеразой с последующим выделением необходимого субстрата фторидами [98]. Показано, что данным методом можно определить продукты деструкции VX и RVX в битумированных массах [99] и в растительном масле [100].

Трудности, связанные с извлечением V-агентов из сложных матриц и их последующим хроматографическим анализом, привели к тому, что в ряде работ [101] было высказано предложение выносить суждение о присутствии VX в пробе на основании идентификации продуктов его распада. С таким подходом все же трудно согласиться, особенно в том случае, когда необходимо исследовать полноту очистки зараженных поверхностей. С другой стороны, обнаружение в пробах продуктов превращений VX указывает на то, что объекты находились в контакте с веществом и требуют особых подходов к обработке и анализу.

Следует отметить хорошие результаты при использовании нового метода быстрого определения продуктов деструкции V-агентов методом лазерной ионизации в масс-спектрометрии [102].

Для количественного анализа содержания VX и RVX все чаще применяют высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ). В этом случае не требуется их дериватизация [103]. В последнее время появились данные о возможности определения RVX в водных матрицах в концентрации $1 \cdot 10^{-6}$ г/см³ методом высокоэффективной жидкостной хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения (ВЭЖХ-МС), однако присутствующие в воде неорганические соли, значительно снижают чувствительность определения (до двух порядков). Следует отметить, что использование в указанном методе ВЭЖХ колонки с хиральной фазой позволяет разделить энантиомеры VX [104].

Для определения VX используются также электрохимические методы анализа. Так, в работе [105] был использован электрод на основе оксидов олова и индия. Для количественного определения VX можно использовать методы капиллярного электрофореза [106] и ЯМР P^{31} спектроскопии [107]. Однако еще большая чувствительность была достигнута при использовании энзимсодержащих электродов ($< 8 \times 10^{-12}$ г/см³) [108].

Спектральные методы анализа позволяют анализировать не только исходное ОВ, но и продукты его деструкции [109]. При этом следует отметить универсальность данного вида методов, которые позволяют анализировать широкий ассортимент токсичных химикатов различными спектральными методами [110].

Следует отметить, что в настоящее время не оставлены попытки разработать новые биохимические методы анализа. Поскольку смывы с чистых металлических поверхностей не содержат матричных компонентов, способных ингибировать холинэстеразу, для контроля их загрязненности может быть применена биохимическая методика. В 2010 г разработана и аттестована методика МВИ 031-04-330-2010, адаптированная к мешающему влиянию компонентов дегазирующих составов и продуктов разложения ФОВ, отвечающая установленному гигиеническому нормативу уровня загрязнения веществом VX поверхности технологического оборудования, основанная на планшетном варианте метода Хестрина. Методика отличается повышенной специфичностью в сравнении с предыдущей версией и повышенной производительностью, поскольку в ней реализован планшетный вариант. Данные о разработке нового метода определения RVX в различных матрицах представлены в работе [111].

На ОУХО и бывших предприятиях по производству ОВ используются несколько хроматографических методик выполнения измерений массовых концентраций RVX. Эти методики являются вариантами метода, предложенного в работе [112], в основу которого положен газохроматографический принцип определения V-агента после его концентрирования на сорбционной трубке с одновременной конверсией на фильтрах, импрегнированных фторидом серебра до соответствующего эфира метилфторфосфоната, с дальнейшей термодесорбцией полученного производного и определением пламенно-фотометрическим детектором.

Разработанная в Саратовском институте РХБЗ «Методика выполнения измерений массовых концентраций вещества типа Vx в воздухе рабочей зоны газохроматографическим методом с пламенно-фотометрическим детектированием для анализа RVX при проведении санитарно-промышленного контроля», является вариантом

метода и применяется при проведении санитарно-промышленного контроля на объектах УХО [113].

«Методика выполнения измерений уровня загрязнения поверхности технологического оборудования веществом типа VX газохроматографическим методом с применением пламенно-фотометрического и масс-селективного детекторов» МВИ № 031-04-222-07 заключается в определении массовой концентрации RVX в анализируемом растворе на газовом хроматографе методом абсолютной градуировки, основанном на дериватизации вещества RVX с помощью фторида серебра с последующей сорбцией деривата на сорбционную трубку с тефлоновой насадкой, с дальнейшей термодесорбцией, разделением анализируемого состава в хроматографической капиллярной колонке, детектировании разделенных компонентов масс-селективным или пламенно-фотометрическим детекторами. Используемая в рамках данной методики реакция конверсии RVX в соответствующий фторангидрид на таблетках, импрегнированных фторидом серебра, обеспечивает более высокую чувствительность анализа в сравнении с недериватизированным веществом. Применение конверсии позволяет достичь пределов обнаружения, отвечающих данному гигиеническому нормативу (нижняя граница линейного диапазона соответствует $\frac{1}{2}$ ПДУ). Методика разработана Саратовским военным институтом РХБЗ и рекомендуется к применению на объектах по уничтожению химического оружия (УХО) и бывших предприятиях по производству отравляющих веществ для оценки соответствия гигиеническим нормам содержания RVX в смывах с поверхности технологического оборудования.

В работе [114] представлены исследования по разработке методики определения низких концентраций VX (на уровне ppb объемн.) в воздухе помещений. Анализируемый воздух пропускают через стеклянную трубку, заполненную стеклянными шариками. Затем проводится экстракция VX с шариков изопропанолом. Перед анализом в экстракт вносится дейтерированный внутренний стандарт. Анализ полученного экстракта проводится методом жидкостной хроматографии на тандемном квадрупольном масс-спектрометре (ВЭЖХ-МС-МС), ионизация методом электроспрея в режиме регистрации положительных ионов. Линейный динамический диапазон определения VX от 0.1 ПДК для воздуха населенных пунктов до предельно допустимой концентрации для кратковременного воздействия при условии отбора 24 литров образца в течение 1 часа (т.е. со скоростью 0,4 л/мин). Точность и воспроизводимость метода оценивалась методом добавки известного количества VX в трубку.

Авторы считают, что данный метод имеет преимущество перед методом

термодесорбции в сочетании с ГХ определением VX в воздухе с использованием конвертирования его во фторангидрид на фильтрах с фторидом серебра, так как он обеспечивает более высокую селективность и чувствительность. Однако серьезным ограничением использования этого метода является высокая стоимость ВЭЖХ-МС-МС приборов, по сравнению с газовыми хроматографами в сочетании с термодесорбером, которым оснащено большинство лабораторий на объектах УХО.

В руководстве [115, С. 207-211] для определения VX в смывах рекомендуется проводить отбор проб с различных поверхностей хлопковыми материалами, фильтровальной бумагой или кварцевыми волокнами. Согласно предложенной процедуре пробы смывов экстрагируют органическими растворителями (ацетоном, этилацетатом, дихлорметаном) или тяжелой водой для анализа методами ГХМС и ЯМР. Затем экстракты концентрируют в токе азота, определение ОВ проводят методом ГХМС непосредственно в экстрактах или после силилирования для определения нелетучих соединений. Водорастворимые соединения определяют в смывах методами ЯМР и ВЭЖХ-МС (после фильтрации), или полученные водные вытяжки упаривают досуха, и сухой остаток обрабатывают силилирующим агентом для получения летучих производных и таким методом определяют нелетучие водорастворимые соединения.

В методике МВИ 031-02-125-05 используется метод измерения массовой концентрации RVX в реакционных массах, основанный на экстракции его из реакционной массы гексаном, частичной очистке экстракта от основной массы содержащихся в смеси продуктов разложения RVX и избыточных количеств компонентов дегазирующей рецептуры РД-4М с одновременным относительным обогащением экстракта [116]. Отделение определяемого компонента от сопутствующих соединений достигается в газохроматографической капиллярной колонке с последующей регистрацией результатов разделения масс-селективным детектором. Для уменьшения влияния нестабильности условий хроматографического разделения и небольших отклонений воспроизводимости объема вводимой пробы применяется метод внутреннего стандарта. В качестве вещества - свидетеля используют раствор гексахлорбензола. Данная методика разработана и рекомендуется для определения остаточного содержания RVX в реакционных массах, получаемых в результате реакции указанного отравляющего вещества с дегазирующей рецептурой РД-4М на объектах по уничтожению химического оружия.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) RVX в строительных отходах, включая шлам после печей термообезвреживания, при демонтаже объектов по уничтожению химического оружия составляет $5 \cdot 10^{-5}$ мг/кг. В 2010 г во ФГУП

«ГосНИИОХТ»: была разработана МВИ «Методика выполнения измерений содержания вещества типа VX в зольных остатках газохроматографическим методом с применением пламенно-фотометрического детектора». Данная методика является чрезвычайно трудоемкой, но до последнего времени не имела альтернативы.

Для контроля содержания RVX на окрашенных поверхностях применяется разработанная ФГУП «ГосНИИОХТ» «Методика выполнения измерений содержания уровня загрязнения веществом типа VX лакокрасочных покрытий металлических конструкций газохроматографическим методом с применением пламенно-фотометрического детектора».

Методика газохроматографического определения микроколичеств RVX в продуктах сжигания, образующихся после детоксикации элементов строительных конструкций, средств индивидуальной защиты, отработанных дегазирующих растворов и других отходов производства (шлама) на уровне $(1,0 - 10,0) \cdot 10^{-8}$ мг/кг предложена авторами работы [117]. Методика основана на извлечении RVX из анализируемой матрицы смесью водных растворов моноэтаноламина и NaOH, с последующей реэкстракцией его в гексан. После упаривания гексанового экстракта досуха при добавлении соляной кислоты, RVX переводится в метиловый эфир О-изобутилметилфосфоновой кислоты (ДАМФ) в присутствии AgNO_3 и детектирования полученного соединения методом ГХ с использованием ПФД.

Наряду с целевым определением V-агентов в различных матрицах, одной из задач при проведении работ по выведению объектов УХО из эксплуатации является оценка токсичности образовавшихся отходов. Решение этой задачи требует комплексного подхода, включающего как определение в этих отходах следовых количеств ФОВ и продуктов их деструкции, так и идентификацию общепромышленных загрязнителей.

Процедуры анализа твердых образцов, цемента и смывов на наличие в них контролируемых по Конвенции (списочных) соединений приведены в пятой главе, вышедшего в декабре 2011 Руководства по анализу ОВ и продуктов их разложения [115].

Для мониторинга соединений, контролируемых по Конвенции, в [115] предложен ряд схем анализа твердых образцов различной природы. В качестве основных методов подготовки проб твердых образцов рекомендована жидкость-жидкостная экстракция (ЖЖЭ). Для очистки образцов от мешающих компонентов матрицы рекомендуется использование твердофазной экстракции (ТФЭ). Нелетучие продукты деструкции рекомендуется определять после получения их летучих производных. Анализ полученных экстрактов предлагается проводить методами газовой хроматографии с использованием

как масс-спектрометрических, так высокочувствительных селективных детекторов.

Таким образом, в литературе имеется большое количество работ, посвященных определению V-агентов и продуктов их деструкции в различных материалах, изучению механизмов их сохранения и разложения в окружающей среде. В обзоре [118] приведены данные более чем 600 исследований, посвященных проблемам определения и разложения боевых отравляющих веществ. При этом хроматографические методы остаются основными в анализе V-агентов в составе многокомпонентных проб. Следует отметить, что эти методы обладают значительными преимуществами перед другими, благодаря возможности сочетания в одном анализе разделения, идентификации компонентов пробы и их количественного определения.

В связи завершением работ по Федеральной целевой программе "Уничтожение запасов химического оружия" в Российской Федерации проводятся мероприятия, связанные с безопасным выведением объектов УХО из эксплуатации, а также с санацией загрязненных территорий, на которых были расположены объекты по хранению ХО и УХО. При этом на ОУХО экоаналитическому контролю подлежат воздух рабочей и санитарно-защитной зон, сточная и природная вода, почва в промышленной и санитарно-защитной зонах, поверхности технологического оборудования, материалы строительных конструкций, металлоотходы, реакционные массы и отходы производства, прошедшие процесс химической и термической обработки. На завершающей стадии этого процесса требуется также решение вопроса о возможности перемещения оборудования, использовавшегося для уничтожения ХО с закрываемого объекта на другие объекты УХО с целью дальнейшего его использования или утилизации вместе с другими металлическими отходами. Решение вопроса о возможности дальнейшей утилизации металлосодержащих отходов в качестве вторичного сырья для металлургической промышленности или об их захоронении может быть принято только после определения класса опасности отходов. Класс опасности отходов устанавливается только на основании данных целевого и обзорного анализа отходов при проведении экоаналитического контроля. Таким образом, разработка новых подходов к определению следовых количеств RVX и продуктов его разложения, а также общепромышленных загрязнителей в различных технологических средах, которые могли быть загрязнены ФОС в период эксплуатации объектов УХО, является актуальной аналитической задачей. Следовательно, основными задачами настоящего исследования являлась разработка новых методик определения RVX в смывах с поверхностями технологического оборудования, прошедшего дегазацию, а также в металлоотходах, образующихся на объектах УХО после проведения комплекса процедур по их дегазации.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовалось следующее оборудование и материалы:

Квадрупольный газовый хромато-масс-спектрометр QP-2010 Plus фирмы Shimadzu (Япония) с программным обеспечением GCMS Solution, оснащенный кварцевой капиллярной колонкой HP-5ms длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм, толщина слоя неподвижной фазой 0,25 мкм, номер по каталогу фирмы Agilent 19091S-433.

Квадрупольный газовый хромато-масс-спектрометр QP-2010 фирмы Shimadzu (Япония) с программным обеспечением GCMS Solution, оснащенный кварцевой капиллярной колонкой HP-5ms длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм, толщина слоя неподвижной фазой 0,25 мкм, номер по каталогу фирмы Agilent 19091S-433. Прибор оснащен автоматическим дозатором жидких проб.

Квадрупольный газовый хромато-масс-спектрометр Agilent 5975C фирмы Agilent (США) с программным обеспечением ChemStation, оснащенный кварцевой капиллярной колонкой HP-5ms длиной 25 м и внутренним диаметром 0,25 мм, толщина слоя неподвижной фазой 0,25 мкм, номер по каталогу фирмы Agilent 19091S-433. Прибор оснащен двумя инжекторами: инжектор для ввода проб в режимах с делением и без деления потока (Split/Splitless) и температурно-программируемым инжектором (PTV). Прибор оснащен автоматическим дозатором жидких проб.

Хроматограф газовый, модель HP 7890A, оснащенный пламенно-фотометрическим детектором (ПФД) фирмы “Agilent” (США) и программным обеспечением HP-GC ChemStation, оснащенный кварцевой капиллярной колонкой HP-5ms 30 м x 320 мкм x 0.25 мкм, номер по каталогу фирмы Agilent 123-5532. Прибор оснащен двумя инжекторами: инжектор для ввода проб в режимах с делением и без деления потока (Split/Splitless) и многофункциональным температурно-программируемым инжектором (MMI).

Термодесорбер АСЕМ-9300, фирмы «DYNATHERM inc» (США), оснащенный фокусирующей трубкой Focusing Trap 4- 1/12”, заполненной сорбентом Tenax TA, 60÷80 меш и сорбционной рубкой с комбинированным сорбентом SB Tenax-TA/LB HaySep D. Для конверсии RVX в изобутиловый эфир метилфторфосфоната использовались фильтры, импрегнированные фторидом серебра (AgF), которые помещались в специальную фторопластовую насадку, устанавливаемую непосредственно на входной конец сорбционной трубки.

Нагревательное устройство «Multi-block heater», номер по каталогу фирмы Supelco 33318-U

Ультразвуковая ванна «Elmasonic S» фирмы Elma Ultrasonic, Германия

Установка для твердофазной микроэкстракции, номер по каталогу фирмы Supelco 57333- U

Установка для концентрирования проб в токе азота, № 22970 или №2 3029-U по каталогу «Supelco»

Устройство для перемешивания жидких проб типа Vortex-Genie 2, фирмы «Scientific Industries inc.», США

Микроволокно 50/30 мкм DVB/Carboxen/PDMS StableFlex, номер по каталогу фирмы Supelco 57550-U

Для ручного ввода проб использовали микрошприцы для газовой хроматографии фирмы «Hamilton» (США) вместимостью 0,1 см³ и 0,01 см³.

Стеклянная химическая посуда по ГОСТ 25336-82

Мерная стеклянная посуда ГОСТ 29227-91

Шаблон с отверстием площадью (1,000± 0,025) дм²

Государственный стандартный образец ГСО 8249-2004. Государственный стандартный образец (ГСО) состава аналога вещества VX с массовой долей основного вещества 91,0 - 95,0% масс. с погрешностью аттестованного значения ± 1 % при P=0,95.

2.2 ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ

Ацетонитрил «хч» (фирмы «Merck», Германия)

Гексан «хч»

Дихлорметан 99,8%, номер по каталогу фирмы Sigma-Aldrich, #270997

Амино-трис-гидроксиметан (ТРИС), номер по каталогу Sigma-Aldrich 154563, 1M водный раствор, pH 9

Кислота соляная, х.ч.

N,O-бис(триметилсилил)трифторацетамид (BSTFA, БСТФА), номер по каталогу фирмы Supelco 33035-U

Метилфосфоновая кислота, номер по каталогу фирмы Aldrich 28,986-8

O-изобутилметилфосфоновая кислота, синтезирована НИИ химии Санкт-Петербургского Госуниверситета (содержание основного вещества 98%)

Сульфат натрия безводный, «хч»

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709

Азот газообразный сжатый марки А ТУ 51-940-80

2.3 ПАРАМЕТРЫ РАБОТЫ ПРИБОРОВ

При разработке методик целевого анализа RVX в смывах с непитывающих поверхностей технологического оборудования и металлоотходов для дозирования проб большого объема использовали инжектор PTV, установленный на газовом хромато-масс-спектрометре Agilent 5975C, и инжектор MMI, установленный на газовом хроматографе Agilent 7890A. Рабочие параметры инжекторов PTV и MMI, а также условия хроматографического разделения и детектирования приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2 - Режим работы PTV инжектора при вводе пробы объемом 100 мм³ с помощью автодозатора и программа хроматографического разделения пробы

Тип инжектора	PTV Inlet
Газ-носитель	гелий
Начальный режим	PTV Solvent Vent (отдувка растворителя)
Начальная температура инжектора	45 °С
Давление	0,3 psi
Общий поток гелия	63,5 см ³ /мин
Поток для обдувки прокладки	3 см ³ /мин
Температурная программа	45 °С в течение 4 минут
Скорость подъема температуры инжектора	720 °С/мин
Конечная температура инжектора	250 °С
Режим экономии гелия	20 см ³ /мин через 8 минут
Поток гелия для продувки	60 см ³ /мин до 6,5 минут
Поток гелия для продувки инжектора	200 см ³ /мин
Температура охлаждения детектора	До 25°С
Режим ввода пробы автодозатором	5 мм ³ x 20 = 100 мм ³
Режим программирования термостата колонки: T _{нач} 45 °С (5 мин) подъем температуры до 280 °С со скоростью 20 °С/мин. Выдержка при конечной температуре 15 минут. Регистрация сигнала масс-спектрометра проводилась в режиме SIM (мониторинг двух ионов m/z 86 и m/z 99). Режим работы масс-спектрометра – ионизация электронами. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ.	

Режим работы газового хроматографа, модель HP 7890A.

Таблица 3 - Режим работы ММІ инжектора при вводе пробы объемом 100 мм³ с помощью автодозатора и программа хроматографического разделения пробы

Тип инжектора	ММІ Inlet
Газ-носитель	азот
Начальный режим	ММІ Solvent Vent (отдувка растворителя)
Начальная температура инжектора	35 °С
Начальный поток	0,5 см ³ /мин
Время выдержки при начальном потоке	4,5 мин
Скорость увеличения потока азота	30,98 см ³ /мин
Конечный поток азота через инжектор	2 см ³ /мин
Поток для обдувки прокладки	3 см ³ /мин
Температурная программа	35 °С в течение 3 минут
Режим ввода	5 мм ³ x 25 = 100 мм ³
Скорость подъема температуры инжектора	720 °С/мин
Конечная температура инжектора	280 °С
Режим экономии гелия	20 см ³ /мин через 8 минут
Температура охлаждения детектора	до 30°С
Режим ввода	5 мм ³ x 20 = 100 мм ³
Режим программирования термостата колонки: T _{нач} 35 °С (5 мин) подъем температуры до 280 °С со скоростью 20 °С/мин. Выдержка при конечной температуре 20 минут	

Режим работы газового хроматографа HP 7890A и термодесорбера АСЕМ-9300 при определении содержания RVX в экстрактах из проб смывов с технологического оборудования и металлоотходов в режиме дозирования проб большого объема.

Таблица 4 – Рабочие параметры хроматографа HP 7890A и термодесорбера АСЕМ-9300

Условия нанесения экстракта на фильтр	
объем экстракта, наносимого на модифицирующий фильтр	0,02 см ³
объемная скорость воздуха через модифицирующий фильтр, после нанесения экстракта	(0,20±0,05) дм ³ / мин
время продувки модифицирующего фильтра после нанесения экстракта	1,0 мин
объем гексана, наносимого на модифицирующий фильтр для дополнительной промывки фильтра	0,05 см ³
время продувки модифицирующего фильтра после нанесения гексана	2 мин

Условия термодесорбции	
температура 8-ходового клапана	(200,0±1,0) °С
температура интерфейса	(230,0±1,0) °С
температура трубки во время удаления гексана	(50,0±1,0) °С
температура сорбционной трубки	(210,0±1,0) °С
начальная температура фокусирующей трубки	(37,0±1,0) °С
температура фокусирующей трубки	(220,0±1,0) °С
время нагрева сорбционной трубки для удаления гексана	(3,0±0,1) мин
время нагрева сорбционной трубки	(4,0±0,1) мин
время охлаждения сорбционной трубки	(1,0±0,1) мин
время нагрева фокусирующей трубки	(3,0±0,1) мин
объёмная скорость азота через сорбционную трубку	(20,00±0,01) см ³ /мин
Условия хроматографического разделения	
деление потока	0,1:1
температура инжектора	(250,0±1,0) °С
начальная температура термостата колонки	(50,0±1,0) °С
плато начальной температуры термостата колонки	1 мин
скорость подъема температуры термостата колонки	(16,0±0,1) °С/мин
конечная температура термостата колонки	(270,0±1,0) °С
выдержка при конечной температуре термостата колонки	10 мин
газ-носитель	азот
объёмная скорость газа-носителя через колонку	(2,00±0,01) см ³ /мин
Условия работы ПФД	
объёмная скорость поддувочного газа – азота	(60,0±0,1) см ³ /мин
объёмная скорость водорода	(75,0±0,1) см ³ /мин
объёмная скорость воздуха	(100,0±0,1) см ³ /мин
детектирование по каналу фосфора	λ - 525 нм
температура детектора	(250,0±1,0 °С

Режим работы хроматографа HP 7890A и термодесорбера АСЕМ-9300 при выполнении измерений массовых концентраций RVX в воздухе, содержащем аэрозоль дезинтеграции строительных конструкций.

Таблица 5 – Рабочие параметры газового хроматографа HP 7890A и термодесорбера АСЕМ-9300

Условия отбора и подготовки проб к анализу	
объемная скорость отбора воздуха	(2,50±0,05) дм ³ / мин.
время отбора пробы	20 мин
объем смеси гексан:хлористый метилен 30:70 для экстракции вещества типа VX с дисперсной фазы аэрозоля	0,05 см ³
количество нанесений смеси гексан:хлористый метилен на модифицирующий фильтр	5
объемная скорость воздуха при экстракции вещества типа VX с дисперсной фазы аэрозоля	(0,20±0,05) дм ³ / мин
время продувки фильтра при экстракции вещества типа VX с дисперсной фазы аэрозоля	2,0 мин.
Условия термодесорбции	
температура восьмифидового клапана	(200,0±1,0) °С;
температура интерфейса	(230,0±1,0) °С
температура трубки во время удаления гексана	(50,0±1,0) °С
температура сорбционной трубки	(210,0±1,0) °С
начальная температура фокусирующей трубки	(37,0±1,0) °С
температура фокусирующей трубки	(220,0±1,0) °С
время нагрева сорбционной трубки для удаления гексана	(3,0±0,1) мин
время нагрева сорбционной трубки	(4,0±0,1) мин
время охлаждения сорбционной трубки	(1,0±0,1) мин
время нагрева фокусирующей трубки	(3,0±0,1) мин
объемная скорость азота через сорбционную трубку	(20,00±0,01) см ³ /мин
Условия хроматографического разделения	
деление потока	0,1:1
температура инжектора	(230,0±1,0) °С
начальная температура термостата колонки	(50,0±1,0) °С
время выдержки колонки при начальной температуре	1 мин
скорость подъема температуры термостата колонки	(16,0±0,1) °С/мин
конечная температура термостата колонки	(270,0±1,0) °С
плато конечной температуры термостата колонки	10 мин
газ-носитель	азот
объемная скорость газа-носителя через колонку	(2,00±0,01) см ³ /мин
Условия работы ПФД	
температура детектора	(250,0±1,0) °С
объемная скорость поддувочного газа - азота	(60,0±) см ³ /мин
объемная скорость водорода	(75,0±) см ³ /мин
объемная скорость воздуха	(100,0±) см ³ /мин
детектирование по каналу фосфора	(λ - 525 нм)

2.4 ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.4.1. МОДЕЛЬНЫЕ ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для имитации реальных технологических поверхностей в работе использовались как новые металлические пластины, так и пластины со следами коррозии. Металлические пластины размечали с помощью стальной чертилки по шаблону с центральным отверстием 10x10 см. Для отбора проб с металлических поверхностей использовались марлевые тампоны, изготовленные из куска марли размером 40x40 мм, свернутой в комок и скрепленной хлопчатобумажной нитью. Вес тампона примерно 0,2 г.

Пробы с внесением RVX готовили следующим образом: на два марлевых тампона наносили по 50 мм³ стандартного раствора RVX в гексане с концентрацией 0,05 мкг/см³. Тампоны высушивались в вытяжном шкафу на воздухе в течение 10 минут и помещались в см³ смеси гексан:дихлорметан в объемном соотношении 1:1. Затем полученный экстракт концентрировался в потоке азота до объема 100 мм³. Приготовленные экстракты использовали для определения коэффициента извлечения RVX с тампонов и при разработке метода введения проб большого объема в инжекторы PTV и MMI.

Для разработки метода ввода проб большого объема виала с экстрактом вместимостью 0,1 см³ устанавливалась в автодозатор, и вся проба полностью вводилась в инжектор PTV или MMI инжектор при параметрах работы приборов, указанных в таблице 1 и 2. Для сравнения подготовленные выше указанных способом пробы вводились с инжекторы в «ручном» режиме с помощью микрошприца вместимостью 0,1 см³.

Для определения степени извлечения RVX с поверхности металлических пластин, имитирующих поверхность технологического оборудования, к пластине прикладывали металлический шаблон с отверстием 10x10 см. Очерчивали площадь равную 1 дм². Наочерченную поверхность равномерно шприцом на 100 мм³ наносили аттестованный по приготовлению раствор RVX гексане с концентрацией 0,05 мкг/см³. Пластины сушили в вытяжном шкафу на воздухе в течение 10 минут. Для отбора проб смывов с поверхностей использовали марлевые тампоны. Тампон смачивали смесью растворителей, слегка отжимали и протирали им с помощью пинцета выделенный участок контролируемой поверхности и помещали в виалу вместимостью 15 см³. Затем тот же участок поверхности протирали сухим тампоном и помещали его в ту же виалу и закрывали крышкой с тефлоновой прокладкой. В виалу добавляли 5 см³ смеси гексана и дихлорметана (1:1) и

помещали в устройство для перемешивания жидких проб, где проводили встряхивание в течение 5 минут. Содержимое виалы переносили в другую виалу – с коническим дном, вместимостью 5 см³ и упаривали в термостате при температуре 35 °С в токе азота до объема 0,3 см³. Процедуру экстракции повторяли дважды. Полученный экстракт порциями переносили шприцом вместимостью 0,1 см³ в коническую виалу вместимостью 0,1 см³ по мере упаривания добавляли оставшийся экстракт. Всю пробу упаривали до конечного объема 0,1 см³. При разработке метода ввода проб большого объема виалу устанавливали в автодозатор. Полученный экстракт полностью вводили в инжектор хроматографа, используя автоматический режим работы дозатора.

Для определения коэффициента извлечения RVX с поверхности металлических пластин при разработке методик МУК 4.1.37-2012 и МУК 4.1.39-2012 на поверхность модифицирующего фильтра наносят 0,02 см³ экстракта и проводят определение содержания RVX в пробе в соответствии с разделом 2.3.2 при параметрах работы хроматографа и термодесорбера, указанных в разделе 2.3.2.

Пробы строительной пыли

В качестве проб при разработке методики измерения содержания RVX в воздухе, содержащем аэрозоль дезинтеграции строительных конструкций, использовали строительную пыль, собранную в процессе проведения ремонтных работ. Для приготовления образцов пыли, с известным содержанием RVX взвешивали в бюксе 100 мг строительной пыли, заливали 0,5 см³ раствора RVX в гексане с массовой концентрацией 200 нг/см³. Смесь перемешивали в УЗИ ванне и оставляли в вытяжном шкафу до полного испарения растворителя при периодическом перемешивании. В стеклянных бюксах взвешивали навески воздушно-сухой пыли массой 7 - 10 мг. При этом считали, что содержание RVX в пыли составляет 2 нг/мг.

2.4.2 ПРОБЫ СМЫВОВ С ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Характеристика проб смывов с технологического оборудования, прошедшего дегазацию и подготовленного для транспортировки/перебазированию на другой объект УХО приведена в таблице 6.

Таблица 6 - Характеристика проб смывов с технологического оборудования, подготовленного для транспортировки/перебазирования на другой ОУХО.

Номер акта отбора пробы	Место отбора пробы	Маркировка пробы*	
Акт №2	Поверхность технологического оборудования стенда залива реагента	проба № 5 1-1в	Смыв ТРИС-буфером
		проба № 5 1-2в	
		проба № 5 1-1г	Смыв гексаном
		проба № 5 1-2г	
		проба № 5 1-1д	Смыв дихлорметаном
		проба № 5 1-2д	
		проба № 5 1-1а	Смыв ацетонитрилом
проба № 5 1-2а			
Акт №3	Поверхность технологического оборудования камеры шлюзования	проба № 7 1-1д	Смыв ТРИС-буфером
		проба № 7 1-2д	
		проба № 7 1-1г	Смыв гексаном
		проба № 7 1-2г	
		проба № 7 1-1д	Смыв дихлорметаном
		проба № 7 1-2д	
		проба № 7 1-1а	Смыв ацетонитрилом
проба № 7 1-2а			

*Каждая проба смыва содержала 3 марлевых тампона, помещенных в стеклянные бюксы с притертыми крышками.

С каждой единицы технологического оборудования после дегазации было отобрано по две параллельные пробы, каждая из которых представляла собой смыв с поверхности 12 дм³.

Для проведения экоаналитического контроля с объекта УХО в лабораторию поступили пробы смывов с металлоотходов (поверхности снарядов и металлических детали обрешетки снарядов), прошедших термообезвреживание, подлежащих утилизации, и пробы соскобов окалины с деталей технологического оборудования и снарядов, прошедших дегазацию. Целью проведения физико-химического исследования было определение класса опасности металлических отходов и решение вопроса о способе их утилизации.

**2.4.3 ПРОБЫ СМЫВОВ И СОСКОБОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ
БОЕПРИПАСОВ И ДЕТАЛЕЙ ОБРЕШЕТКИ, ПРОШЕДШИХ
ТЕРМООБЕЗВРЕЖИВАНИЕ**

Таблица 7 - Характеристика проб соскобов и смывов с металлических поверхностей боеприпасов и деталей обрешетки, прошедших термообезвреживание

Номер акта отбора пробы	Место отбора пробы	Маркировка пробы*	
Акты № 1-4	Смыв с боеприпасов после термообезвреживания	проба Б № 1.1 г	Смыв ТРИС-буфером
		проба Б № 1.2 г	
		проба Б № 1.1 г	Смыв гексаном
		проба Б № 1.2 г	
		проба Б № 1.1 д	Смыв дихлорметаном
		проба Б № 1.2 д	
		проба Б № 1.1 а	Смыв ацетонитрилом
		проба Б № 1.2 а	
Акты № 5-8	Смыв с поверхности металлических деталей обрешетки после термообезвреживания	проба О 1.1 г	Смыв ТРИС-буфером
		проба О 1.2 г	
		проба О 1.1 г	Смыв гексаном
		проба О 1.2 г	
		проба О 1.1 д	Смыв дихлорметаном
		проба О 1.2 д	
		проба О 1.1 а	Смыв ацетонитрилом
		проба О 1.2 а	
Акт № 9	Соскоб с боеприпасов после термообезвреживания	Соскоб массой 100 г с боеприпасов после термообезвреживания	
Акт № 10	Соскоб с металлических деталей обрешетки после термо-обезвреживания	Соскоб массой 100 г с металлических деталей обрешетки после термообезвреживания	

*Каждая проба смыва содержала 3 марлевых тампона, помещенных в стеклянные бюксы с притертыми крышками.

С каждого объекта исследования (корпус снаряда, детали металлической обрешетки) было отобрано по две параллельные пробы, каждая из которых представляла собой смыв с поверхности 12 дм³. Пробы соскобов со снарядов и с металлических деталей обрешетки, прошедших термообезвреживание, представляли собой частицы металлической окалины бурого цвета размером примерно 1мм x 1 мм, массой около 100 г.

2.5 МЕТОДЫ ПОДГОТОВКИ ПРОБ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ДЛЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ СМЫВОВ С ПОВЕРХНОСТЕЙ ОБОРУДОВАНИЯ, ПРОШЕДШЕГО ДЕГАЗАЦИЮ

В данной работе были разработаны схемы, проведения физико-химического исследования проб смывов с непитающих металлических поверхностей оборудования и с металлоотходов, прошедших различные процедуры детоксикации. Проведение физико-химических исследований необходимо как для принятия решений о возможности перебазирования технологического оборудования, прошедшего процедуры дегазации с одного объекта УХО на другой, так и для определения класса опасности металлоотходов, Схемы, по которым предлагается проводить исследования, приведены на рисунках 16 и 17 в разделе 3.2.2. Описание проб дано в разделе 2.4.2 и в таблицах 6 и 7. Ниже приведено описание процедур подготовки проб и исследования экстрактов из проб смывов. Исследования проб смывов и соскобов проводились методом газовой хроматографии (ГХ) и хромато-масс-спектрометрии (ГХМС) на оборудовании, приведенном в разделе 2.1.

2.5.1 Описание процедур физико-химического исследования смывов (схема 1) с поверхностей оборудования

В таблице 8 представлена маркировка подготовленных проб смывов с технологического оборудования и методы физико-химического исследования подготовленных экстрактов по схеме 1.

Тампоны со смывами с металлических поверхностей технологического оборудования извлекали пинцетом из бюксов. Все тампоны объединяли для проведения экстракции в одной пробирке вместимостью 20 см³. Все бюксы дважды ополаскивали ацетонитрилом (2×0,5 см³), полученные смывы приливали к тампонам. В пробирку добавляли 5 см³ ацетонитрила. Образец подвергали ультразвуковой обработке в течение 15 минут. После обработки пробы ультразвуком тампоны тщательно отжимали пинцетом, полученный экстракт сливали в колбу вместимостью 50 см³. Обработку марлевых тампонов со смывами повторяли последовательно еще двумя порциями ацетонитрила по 5 см³. Затем проводили экстракцию тремя порциями дихлорметана (5 см³ × 3). Полученные экстракты объединяли. Обезвоживание объединенного экстракта проводили сульфатом натрия. В объединенный экстракт из растворов с массовой концентрацией 200 мкг/см³ дейтерированных нафталина-d8 и диоктилфталата-d4 шприцем вместимостью 25 мм³ вносили по 3 мкг внутренних стандартов.

Таблица 8 - Характеристика проб смывов

Характеристика пробы		Группа определяемых соединений Метод определения
Проба 5	Проба 7	
5.1 Экстракт из тампонов органическими растворителями: ацетонитрилом и дихлорметаном	7.1 Экстракт из тампонов органическими растворителями: ацетонитрилом и дихлорметаном	Целевое определение RVX Идентификация летучих и среднелетучих органических соединений методом ГХ
5.2 sil Силилированный экстракт	7.2 sil Силилированный экстракт	Определение нелетучих соединений в виде триметилсилильных эфиров Для определения методом ГХМС
5.3 Вытяжка из тампонов ТРИС-буфером	7.3 Вытяжка из тампонов ТРИС-буфером	Определение методом ТФМЭ-ГХМС для идентификации летучих и среднелетучих органических соединений
5.4 Экстракт из вытяжки ТРИС-буфером смесью органических растворителей гексан:дихлорметан	7.4 Экстракт из вытяжки ТРИС-буфером смесью органических растворителей гексан:дихлорметан	Целевое определение. Идентификация летучих и среднелетучих органических соединений методом ГХМС

Концентрирование полученных экстрактов проводили в токе азота до конечного объема 150 мм³. В соответствии со схемой анализа полученный экстракт делится на три части для проведения целевого определения RVX по МУК 4.1.37-2012 или МУК 4.1.39-2012, идентификации его соединений-маркеров и проведения обзорного анализа.

Анализ экстракта методом ГХМС на приборе QP 2010 Plus с целью идентификации летучих компонентов.

Условия газохроматографического разделения: температура испарителя 250 °С; объем вводимой пробы 1 мм³; ввод пробы без деления потока (1,0 мин); температурная программа: начальная температура колонки 50 °С (5 мин), скорость подъема температуры 10 °С/мин, конечная температура колонки 270 °С, выдержка при конечной температуре 30 мин; газ-носитель гелий, расход газа-носителя через колонку 1 см³/мин. Ввод пробы в инжектор хроматографа в режиме Splitless -1 мин. Объем вводимой пробы 2 мм³.

Масс-спектрометрический анализ: режим сканирования по полному ионному току в диапазоне m/z 45-500, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, температура ионного источника 200 °С, температура интерфейса – 270 °С.

Вторую часть экстракта (50 мм³) подвергали дериватизации для определения в ней нелетучих соединений методом ГХМС. Для получения летучих ТМС производных третью аликвотную часть (50 мм³) упаривали досуха, затем вносили 20 мм³ раствора внутреннего стандарта - *мета*-фторбензойной кислоты в ацетонитриле с концентрацией 20 мкг/см³, добавляли 20 мм³ ацетонитрила, 40 мм³ БСТФА. Выдерживали пробы при 70°C в течение 30 минут. Затем пробу объемом 2 мкл анализировали методом ГХМС для идентификации нелетучих компонентов.

Идентификация нелетучих органических соединений в экстрактах методом ГХМС на приборе QP 2010:

Условия газохроматографического разделения: температура испарителя 250 °C; объем вводимой пробы 1 мм³; ввод пробы без деления потока (1,0 мин); температурная программа: начальная температура колонки 80 °C (5 мин), скорость подъема температуры 15 °C/мин, конечная температура колонки 270 °C, выдержка при конечной температуре 30 мин; газ-носитель гелий, расход газа-носителя через колонку 1 см³/мин. Ввод пробы в инжектор хроматографа в режиме Splitless -1 мин. Объем вводимой пробы 2 мм³.

Масс-спектрометрический анализ: режим сканирования по полному ионному току в диапазоне m/z 45-500, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, температура ионного источника 200 °C, температура интерфейса – 270 °C.

2.5.2 Описание процедур подготовки проб смывов с поверхности оборудования по схеме 2 (рисунок 17)

Марлевые тампоны со смывами, сделанными гексаном, ацетонитрилом, дихлорметаном и ТРИС-буфером с общей площади исследуемого объекта 12 дм², извлекали пинцетом из бюксов и помещали в стеклянную пробирку вместимостью 20 см³. Бюксы обмывали водным раствором ТРИС-буфера (рН 9) (2×0,5 см³), полученный смыв приливали в пробирку с тампонами. Проводили трехкратную экстракцию 5 см³ 1М ТРИС-буфера с рН=9 в УЗИ ванне в течение 15 минут. После каждой обработки ультразвуком тампоны тщательно отжимали пинцетом, экстракт сливали в чистую пробирку. Экстракты объединяли. Затем отбирали 10 см³ полученного экстракта в виалу вместимостью 14 см³, экстракт насыщали NaCl (2 г на ~15-16 см³ экстракта), Виалу с раствором укупоривали завинчивающейся крышкой с тефлоновой прокладкой и использовали для определения в экстракте легколетучих соединений методом твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) из паровой фазы над полученным экстрактом. Для этого микроволокно 50/30 мкм DVB Carboxen/PDMS StableFlex вводили через

прокладку в паровую фазу над образцом и проводили концентрирование летучих соединений на микроволокно при температуре 50°C в течение 30 минут при непрерывном перемешивании пробы на магнитной мешалке.

ГХМС анализ паровой фазы над ТРИС-буфером.

Качественный анализ паровой фазы методом термодесорбции сконцентрированных соединений с волокна в инжекторе хроматографа. Хроматографическое разделение проводили на газовом хромато-масс-спектрометре QP 2010 Plus в режиме программирования температуры от 50 °С (5 минут), затем подъем температуры со скоростью 10 °С/мин до 150 °С, следующая ступень подъем температуры со скоростью 15 °С/мин до 270 °С. Выдержка при конечной температуре 15 минут. Режим работы масс-спектрометра: режим сканирования по полному ионному току в диапазоне m/z 45-500, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, температура ионного источника 200 °С, температура интерфейса – 270 °С.

После проведения ТФМЭ раствор сливали с оставшимся экстрактом и проводили переэкстракцию в смесь растворителей гексан:дихлорметан (15:85). Экстракт осушали безводным сульфатом натрия, упаривали до объема 100 мм³ и добавляли в полученный органический экстракт по 3 мкг внутренних стандартов нафталина-d8 и диизооктилфталата-d4, используя для внесения растворы с массовой концентрацией 200 мкг/см³. Согласно разработанной схеме экстракт делится на две аликвоты по 50 мм³. Одну аликвоту предполагается использовать для целевого анализа RVX по МУК 4.1.37-2012 или МУК 4.1.39-2012. Так как целевое определение в рамках данной работы не проводилось, то в полученный экстракт анализировали на газовом хромато-масс-спектрометре QP 2010 Plus с целью идентификации в экстракте из пробы летучих и среднелетучих соединений, в том числе соединений, «генетически» связанных RVX.

ГХМС анализ проводили при условиях, приведенных выше для ГХМС анализа экстрактов из тампонов органическими растворителями на летучие соединения. Полученные данные обрабатывали с помощью программы деконволюции AMDIS с использованием библиотеки списочных соединений OCAD.

Водный слой вытяжки осторожно при непрерывном перемешивании подкисляли 50% водным раствором соляной кислоты до pH=2. Полученный раствор насыщали 1 г NaCl и проводили двукратную экстракцию нелетучих кислот ацетонитрилом (2 x 3 см³). Полученный экстракт упаривали досуха в конической вials вместимостью 5 см³, вносили 20 мм³ раствора *мета*-фторбензойной кислоты в ацетонитриле с концентрацией 20

мкг/см³ в качестве внутреннего стандарта, добавляли 20 мм³ ацетонитрила, 40 мм³ БСТФА, и проводили дериватизацию пробы при 70°C в течение 30 минут. Пробу анализировали методом ГХМС анализом для идентификации в пробе соединений-маркеров RVX и других нелетучих компонентов.

Для определения коэффициента извлечения МФК и *и*БМФК с тампонов по выше предложенной процедуре один тампон смачивали гексаном, второй тампон ацетонитрилом, третий дихлорметаном и четвертый тампон ТРИС-буфером с pH=9. Смоченные тампоны отжимали с помощью пинцета и помещали в стеклянный стаканчик вместимостью 50 см³. Тампоны размещали в один слой на дне стакана. Шприцем вместимостью 25 мм³ по возможности равномерно наносили на тампоны по 10 мм³ растворов МФК и *и*БМФК с концентрацией 10 мкг/см³. Тампоны выдерживали на воздухе в течение 15 минут и заливали 3 см³ ТРИС-буфера с pH=9 и обрабатывали в УЗИ ванне в течение 15 минут. Тампоны отжимали пинцетом, полученный экстракт переносили в пробирку вместимостью 10 см³. Экстракцию ТРИС-буфером проводили трижды. Полученный экстракт подкисляли до pH=2, добавляли 0,5 г NaCl и проводили двукратную экстракцию нелетучих кислот ацетонитрилом (2 x 3 см³). Полученный экстракт переносили в коническую виалу вместимостью 5 см³, упаривали в токе азота досуха, вносили 10 мм³ раствора *мета*-фторбензойной кислоты в ацетонитриле с концентрацией 20 мкг/см³ в качестве внутреннего стандарта, добавляли 20 мм³ ацетонитрила, 40 мм³ БСТФА, и проводили дериватизацию пробы при 70°C в течение 30 минут. Пробу анализировали методом ГХМС при условиях, приведенных выше для ГХМС анализа нелетучих соединений маркеров RVX.

Параллельно в коническую виалу вместимостью 5 см³ вносили по 10 мм³ растворов МФК и *и*БМФК с концентрацией 10 мкг/см³, добавляли к пробе 10 мм³ раствора *мета*-фторбензойной кислоты в ацетонитриле с концентрацией 20 мкг/см³ в качестве внутреннего стандарта, добавляли 20 мм³ ацетонитрила, 40 мм³ БСТФА, и проводили дериватизацию пробы при 70°C в течение 30 минут. Дериватизированную пробу анализировали методом ГХМС при условиях, приведенных выше для ГХМС анализа нелетучих соединений маркеров RVX. Коэффициент извлечения МФК и *и*БМФК с тампонов составил 0,8. Предел определения ИФК и *и*БМФК составляет 2 нг/мм³ экстракта.

Масс-спектрометрические данные обрабатывали с помощью стандартного программного обеспечения GCMS Solution с использованием библиотечного поиска по библиотекам масс-спектров NIST05 и программы AMDIS с подключенной к ней библиотекой OCAD. Программное обеспечение AMDIS (Automated Mass Spectral

Deconvolution and Identification System), разработанное Национальным институтом стандартов и технологий (NIST) США [119], предназначено для интерпретации хромато-масс-спектрометрических данных и позволяет не только провести идентификацию пиков, но и выделить из перекрывающихся пиков отдельные компоненты. AMDIS представляет собой интегрированный набор процедур для автоматизированной идентификации компонентов. Интерпретация данных в программе AMDIS состоит из следующих этапов:

1. Анализ шума.
2. Поиск компонентов.
3. Деконволюция.
4. Идентификация компонентов.

На первом этапе происходит анализ нулевой линии и расчет уровня шума. Затем анализируется каждая масса и идет поиск максимумов пика. Если есть максимумы пиков в той же точке для других масс, то предполагается наличие пика и формируется общий пик. На следующем этапе происходит поиск неразделенных компонентов. Если программа находит перекрывающиеся пики, то происходит деконволюция, т.е. извлечение каждого компонента из общего пика. В результате из хромато-масс-спектрометрических данных выделяются "чистые" спектры для каждого пика и извлекаются близко элюирующиеся пики. На последнем этапе происходит идентификация компонентов по библиотекам масс-спектров. Программа AMDIS была разработана специально для идентификации списочных химикатов для целей Конвенции. Программа может работать с небольшими по объему масс-спектрометрическими базами данных: пестицидов, наркотических веществ и т.д. – в зависимости от решаемой задачи. Примером таких спектральных библиотек является OCAD - центральная аналитическая база данных ОЗХО для списочных ТХ, контролируемых в соответствии с Конвенцией. Использование программы деконволюции и специализированной библиотеки OCAD позволяет провести в автоматическом режиме целевой поиск соединений, контролируемых в соответствии с Конвенцией. В случае обнаружения программой деконволюции «списочных» ТХ, в ручном режиме обработки масс-спектрометрических данных проводилось дополнительное исследование обнаруженного пика, если масс-спектр соединения совпадал с библиотечным не менее, чем на 80%, и величина индекса удерживания совпадала со справочным значением в пределах ± 40 единиц индекса, выносилось окончательное решение о наличии или отсутствии в пробе токсичного соединения. Индексы удерживания определяли, как с помощью программы AMDIS, так и с помощью программного обеспечения GCMS Solution, используя в качестве реперных соединений смесь алканов C₁₀–C₃₆. С помощью

программы AMDIS проводили исследование проб смывов, экстракция из которых проводилась как органическими растворителями, так и ТРИС-буфером с дальнейшей переэкстракцией смесью растворителей гексан:дихлорметан (15:85). С помощью программы проводился поиск списочных нелетучих компонентов и в силилированных пробах.

Количественную оценку содержания в пробах идентифицированных компонентов проводили по методу внутреннего стандарта. В качестве внутренних стандартов использовали соединения, заведомо не содержащиеся ни в одной из проб: дейтерированный нафталин-d8 и дейтерированный диизооктилфталат-d4 (для оценки содержания в пробах летучих компонентов) и *мета*-фторбензойную кислоту (для нелетучих компонентов).

Идентификацию общепромышленных загрязнителей в пробах проводили также в ручном режиме с использованием библиотеки масс-спектров NIST 05.

2.5.3. Методы исследования смывов с деталей оборудования и снарядов, прошедших процедуры дегазации и термообезвреживания аналогичны схемам физико-химического исследования смывов с технологического оборудования, прошедшего дегазацию, т.е. исследование проводили по схемам 1 и 2.

2.6 ПРОЦЕДУРЫ ПОДГОТОВКИ ПРОБ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ СОСКОБОВ

Для определения интегральных характеристик соскобов (схема 3) брали навеску массой примерно 1 г, взвешивали в бюксе и затем высушивали ее в сушильном при температуре 105°C до постоянного веса. По разности масс определяли влажность пробы.

Затем навеску помещали в лодочку, взвешивали и прокаливали при 500°C прокаливали в муфельном шкафу в течение 2 часов. Определяли зольный остаток и по разнице масс определяли общую массу органических соединений, находившихся на частицах соскобов.

Физико-химическое исследование образцов соскобов проводили в соответствии со схемой 4 (рисунок 19).

Процедуры подготовки проб соскобов к исследованию по схеме 4

На аналитических весах взвешивали навеску соскоба массой ($2 \pm 0,1$) г. Навеску обрабатывали тремя порциями по 5 см³ ацетонитрила с использованием ультразвуковой ванны и тремя порциями по 5 см³ хлористого метилена с использованием ультразвуковой ванны. Полученные экстракты объединяли, обезвоживали сульфатом натрия. Вносили в экстракт дейтерированные стандарты нафталина-d8 и диоктилфталата-d4 по 1 мкг и проводили концентрирование экстракта в токе азота до объема 200 мм³. Экстракт делили на две аликвоты. Первую аликвоту анализировали методом ГХМС для определения летучих компонентов. Вторую аликвоту упаривали досуха, вносили 20 мм³ раствора *мета*-фторбензойной кислоты в ацетонитриле с концентрацией 20 мкг/см³ в качестве внутреннего стандарта, добавляли 20 мм³ ацетонитрила, 40 мм³ БСТФА, и проводили дериватизацию пробы при 70°C в течение 30 минут. Затем пробу анализировали методом ГХМС анализом для идентификации в пробе нелетучих компонентов.

Процедуры подготовки проб соскобов с поверхности оборудования к анализу по схеме 5 (рисунок 20)

На аналитических весах взвешивали навеску соскоба массой ($2 \pm 0,1$) г. Навеску обрабатывали тремя порциями по 5 см³ 1М водным раствором ТРИС-буфера с pH=9 в ультразвуковой ванне. Экстракты объединяли. Из объединенного экстракта отбирали 10 см³ в хроматографическую вials вместимостью 14 см³, насыщали его NaCl, закупоривали вials крышкой с тефлоновой прокладкой. В вials через прокладку вводили микроволокно 50/30 мкм DVB Carboxen/PDMS StableFlex и при непрерывном

перемешивании пробы на магнитной мешалке проводили концентрирование летучих соединений из паровой фазы на волокно при температуре 50°C в течение 30 минут. Анализ сконцентрированных на микроволокне соединений проводили методом ГХМС для определения водорастворимых нейтрально-основных легколетучих и среднелетучих органических соединений. После проведения ТФМЭ раствор сливали с оставшимся экстрактом и проводили переэкстракцию в смесь растворителей гексан:дихлорметан (15:85). Экстракт осушали безводным сульфатом натрия, упаривали до объема 200 мм³ и добавляли в полученный органический экстракт по 2 мкг внутренних стандартов нафталина-d8 и диизооктилфталата-d4, используя для внесения растворы с массовой концентрацией 20 мкг/см³.

Биохимический скрининг отходов и целевой физико-химический анализ на наличие остаточных количеств RVX, проведенный на объекте показал, что уровень загрязнения веществом типа VX поверхности термообезвреженного металлического лома корпусов боеприпасов и металлических частей обрешеток снарядов, хранящихся на объекте УХО, не превышает ПДУ ($2 \cdot 10^{-6}$ мг/дм²). Поэтому полученный экстракт анализировали методом ГХМС только с целью идентификации в пробе летучих и среднелетучих компонентов, в том числе генетически связанных с RVX.

Водный слой вытяжки осторожно при непрерывном перемешивании подкисляли 50% водным раствором соляной кислоты до pH=2. Полученный раствор насыщали NaCl и проводили экстракцию нелетучих кислот ацетонитрилом. Полученный экстракт упаривали досуха, вносили 20 мм³ раствора *мета*-фторбензойной кислоты в ацетонитриле с концентрацией 20 мкг/см³ в качестве внутреннего стандарта, добавляли 20 мм³ ацетонитрила, 40 мм³ БСТФА, и проводили дериватизацию пробы при 70°C в течение 30 минут. Пробу анализировали методом ГХМС для идентификации в пробе нелетучих компонентов. ГХМС анализ проб соскобов проводили при условиях, аналогичных указанным для обзорного анализа проб смывов.

Процедуры подготовки проб для проведения обзорного анализ паровой фазы над пробами соскобов методом высокотемпературной экстракции на микроволокно (рисунок 21 схема б)

Для определения летучих соединений над пробами соскобов в 4 см³ виале на аналитических весах взвешивали навеску соскоба массой (1±0,1) г. Виалу укупоривали крышкой с тефлоновой прокладкой. Виалу выдерживали в устройстве для термостатирования проб при температуре 80°C в течение 1 часа. Затем через прокладку в

виалу вводили микроволокно 50/30 мкм DVB Carboxen/PDMS StableFlex проводили в течение 15 минут концентрирование летучих соединений из паровой фазы над образцом. Пробу анализировали методом ГХМС для определения в паровой фазе пробы летучих компонентов. Идентификация летучих органических соединений в паровой фазе над пробами соскобов методом ГХМС на приборе QP 2010 Plus:

Условия газохроматографического разделения: температура испарителя 250 °С; ввод пробы без деления потока (0,75 мин); температурная программа: начальная температура колонки 70 °С (5 мин), скорость подъема температуры 10°С/мин до температуры 150 °С, затем подъем до температуры 270 °С со скоростью 15 °/мин, выдержка при конечной температуре 15 мин; газ-носитель гелий, расход газа-носителя через колонку 1 см³/мин.

Масс-спектрометрический анализ: режим сканирования по полному ионному току в диапазоне m/z 35-400, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, температура ионного источника 200 °С, температура интерфейса – 280 °С.

Целевой анализ полиароматических соединений

Определение полиароматических соединений (ПАУ) в пробах соскобов проводили методом ВЭЖХ на жидкостном хроматографе фирмы Agilent с детектором диодная матрица. Для определения ПАУ взвешивали на аналитических весах навеску (4±0,1) г. Из навески проводили последовательно троекратную экстракцию смесью гексан:ацетон (1:2) трижды по 5 см³ и затем троекратную экстракцию дихлорметаном (5 см³ x 3). Экстракты концентрировали до объема и в каждом экстракте определяли ПАУ методом ВЭЖХ с детектором диодная матрица. По данным каждого определения проводили расчет суммарного количества ПАУ в пробе.

Определение состава металлов в пробах соскобов методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии

Для определения металлов, входящих в состав образцов соскобов навески проб: № 1(соскобы снарядов) – 0,141 г, проба № 2 (соскобы с обрешетки) - 0,140 г растворяли в царской водке с использованием ультразвуковой бани. Определение состава проводили на атомно-абсорбционном спектофотометре АА-6800.

2.7 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ RVX В УСЛОВИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО МЕТАНОЛИЗА

Приготовление дегазирующей рецептуры

Компоненты дегазирующей рецептуры и La-содержащий катализатор, привитой на твердый носитель, были предоставлены авторами патента [72] на метод разложения ФОС в условиях каталитического алкоголиза. В качестве катализатора используется трифлат лантана, который растворяется в метанольном буфере, содержащем 4-этилморфолин. Перед использованием к 4 см³ метанольного буфера добавляли 220 мг трифлата лантана и 12 мм³ активатора - насыщенного раствора гидроокиси магния в метаноле.

La-содержащий катализатор на твердом носителе представляет собой силикагель с размером частиц 40-63 мкм, с эффективным диаметром пор 60Å. К поверхности силикагеля привиты функциональные группы бензилхлорида. Носитель модифицировали иминодиуксусной кислотой, после чего к модифицированный силикагель насыщали ионами лантана. Содержание ионов La³⁺ на модифицированном носителе составляет 0,36 ммоль/г по данным работы [78].

В работе использовали стандартный образец RVX - ГСО 8249-2004. Все работы с RVX и его растворами проводили при строгом соблюдении правил техники безопасности при работе с ОБ в специально оборудованных лабораторных помещениях.

Приготовление рабочих растворов RVX.

Для проведения экспериментов по химической нейтрализации RVX в присутствии La-содержащего катализатора и градуировки хромато-масс-спектрометра растворы различных концентраций RVX в гексане и ацетонириле готовились методом объемного разбавления из ГСО 8249-2004.

Приготовление реакционной смеси.

В соответствии с рекомендациями разработчиков из приготовленной дегазирующей рецептуры отбирали 100 мм³ и добавляли к ним 2 мм³ RVX. Добавление стандартного образца RVX в каталитическую рецептуру проводили микрошприцем на 5 мм³. Реакционную смесь тщательно перемешивали в течение 30 секунд. Так как полученная реакционная смесь вызывала разрушение неподвижной жидкой фаза колонки,

определение остаточного содержания RVX после его нейтрализации каталитическим составом проводили в гексановых экстрактах.

Приготовление гексановых экстрактов из реакционной смеси.

Для приготовления гексанового экстракта через 1, 2, 5 и 10 минут после начала реакции отбирали по 10 мм³ реакционной смеси и добавляли их в коническую виалу вместимостью 150 мм³ в которую предварительно вносили 100 мм³ гексана. Полученную смесь тщательно перемешивали в течение 20 секунд. Экстракцию считали исчерпывающей, так как объем экстрагента в 10 раз превышал объем экстрагируемого раствора. После разделения слоев для газохроматографического анализа отбирали один микролитр экстракта.

Приготовление буфера для тестирования эффективности разложения RVX в гетерогенной каталитической системе.

Для приготовления метанольного буфера в хроматографическую виалу вместимостью 4 см³ вносили 2,4 см³ метанола, добавляли 0,1 см³ 0,2М раствора 4-этилморфолина в метаноле, предварительно нейтрализованного 0,2 М раствором хлорной кислоты. Конечная концентрация 4-этилморфолина в буферном растворе составляла 4·10⁻³М. Для приготовления гетерогенной каталитической системы взвешивали 50 мг La³⁺-содержащего привитого катализатора на твердом носителе промывали его тремя порциями метанола по 2,5 см³. Промытый твердый носитель катализатор добавляли в 2,5 см³ приготовленного метанольного буфера. Гетерогенную каталитическую систему готовили перед каждым добавлением RVX. Так как метанольный буфер не оказывал значительного разрушающего влияния на капиллярную хроматографическую колонку, то остаточное количество RVX определяли непосредственно в пробах реакционной смеси. В инжектор хроматографа вводили 1 мм³ реакционной смеси.

Дериватизация нелетучих продуктов деструкции RVX.

Идентификацию нелетучих продуктов разложения RVX, образующихся в условиях каталитического метанолиза, проводили после дериватизации этих соединений силилирующим агентом БСТФА. В 100 мм³ каталитической рецептуры добавляли 2 мм³ RVX, тщательно перемешивали, полученный раствор выдерживали в течение 3 часов, затем подкисляли его до pH=3 0,1н раствором HCl в метаноле. В коническую виалу объемом 150 мм³ отбирали 20 мм³ полученного раствора, добавляли 100 мм³ гексана и проводили экстракцию. Полученный экстракт помещали в коническую виалу объемом 5

см³, упаривали досуха и перерастворяли в 20 мм³ ацетонитрила, добавляли 10 мм³ раствора *мета*-фторбензойной кислоты с концентрацией 200 нг/мм³ в качестве внутреннего стандарта и приливали 50 мм³ силилирующего агента БСТФА. Полученную пробу выдерживали 30 мин при 70°C. В испаритель хроматографа вводили пробу объемом один микролитр.

Условия газохроматографического анализа.

Все исследования проводили на газовом хромато-масс-спектрометре QP 2010 Plus.

Градуировку прибора проводили методом внешнего стандарта с использованием градуировочных растворов RVX. Предел обнаружения RVX данным методом составляет 0,5 мкг/см³.

Хроматографическое разделение проводили в режиме программирования температуры колонки от 50°C (5 мин), с подъемом температуры со скоростью 10°/мин до 150°C, далее подъем температуры со скоростью 15°/мин до 250 °C и выдержкой при 250°C - 20 мин. Ввод пробы производили в режиме Splitless (1 мин). Объем вводимой пробы 1 мм³.

Для определения нелетучих продуктов деструкции RVX в гомогенной и гетерогенной каталитических системах из реакционной массы отбирали 100 мм³, упаривали досуха в токе азота. Затем к сухому остатку добавляли 50 мм³ силилирующего агента БСТФА и 50 мм³ ацетонитрила. После тщательного перемешивания пробу термостатировали при 70°C в течение 30 минут. Затем пробу охлаждали до комнатной температуры, отбирали 1 мм³ и вводили в инжектор хроматографа. Хроматографическое разделение проводили в режиме программирования температуры колонки от 80°C (1 мин), с подъемом температуры со скоростью 15°/мин до 250°C, и выдержкой при 250°C - 20 мин. Ввод пробы производили в режиме Splitless (1 мин). Объем вводимой пробы 1 мм³.

Определение остаточного содержания RVX в гетерогенной каталитической системе проводили в режиме программирования температуры колонки от 80°C (1 мин), с подъемом температуры со скоростью 15°/мин до 250°C, и выдержкой при 250°C - 10 мин. При регистрации продуктов разложения RVX в гетерогенной системе пробу вводили в хроматограф в режиме деления потока (Split1:50). Объем вводимой пробы составлял 1 мм³. Температурная программа в некоторых случаях варьировалась в зависимости от решаемой задачи.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 МЕТОДОЛОГИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СРЕД ПРИ САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ

Экоаналитический контроль является ведущим звеном в системе обеспечения безопасности условий труда. Целью экоаналитического контроля в период завершения уничтожения ХО является обеспечение безопасного вывода из эксплуатации объектов УХО. При разработке плана экоаналитического контроля технологических сред в зоне воздействия супертоксикантов (на примере отравляющего вещества RVX) на первый план выдвигается задача целевого определения в них самого V-агента. Сложность выполнения этой задачи в первую очередь обусловлена тем, что для обеспечения экологической безопасности на ОУХО в период вывода их из эксплуатации в гигиенических нормативах установлены чрезвычайно низкие нормы содержания RVX в технологических средах (таблица 9), которые требуют разработки новых методик определения ультраследовых концентраций RVX.

Таблица 9 - Санитарно-гигиенические нормативы содержания RVX в различных средах

Нормативы содержания RVX	
Воздух рабочей зоны (ПДК), мг/м ³	$5,0 \times 10^{-6}$
Вода водоемов (ПДК), мг/л	$2,0 \times 10^{-6}$
Атмосферный воздух (ОБУВ), мг/м ³	$5,0 \times 10^{-8}$
Воздух рабочей зоны (включая аэрозоль дезинтеграции строительных материалов) мг/м ³	$5,0 \times 10^{-6}$
Поверхность технологического оборудования после дегазации (ПДК), мг/дм ²	$2,5 \times 10^{-6}$
Поверхность металлических отходов, контактировавших с RVX, (лом боеприпасов, технологическое оборудование и металлоемкости), прошедших дегазацию и термообезвреживание (ПДК), мг/дм ²	$2,5 \times 10^{-6}$
Почва СЗЗ, ЗЗМ (ОДК, ПДК), мг/кг	$5,0 \times 10^{-5}$

Экоаналитический контроль предполагает получение максимальной информации о составе изучаемой технологической матрицы.

На рисунке 8 представлена общая схема проведения физико-химического исследования технологических матриц, разработанная для комплексного исследования

технологических сред. Первым этапом санитарно-химического исследования является целевое определение RVX в технологических средах на уровнях установленных гигиеническими нормативами.



Рисунок 8 - Схема проведения физико-химического исследования технологических матриц

Основными проблемами при определении микроконцентраций RVX являются его химическая неустойчивость, способность легко сорбироваться в технологических и природных матрицах и вступать во взаимодействие с ними. Поэтому необходимо учитывать возможность его деструкции при проведении подготовки проб. Особую сложность представляет собой извлечение RVX из таких сложных матриц как металлические, технологические и строительные отходы. В ряде работ [120] описаны методы, позволяющие повысить степень извлечения RVX из этих матриц. Однако с увеличением эффективности экстракции целевого компонента, одновременно с ним из сложных матриц соизвлекается значительное количество фоновых соединений, которые затрудняют детектирование RVX. Дополнительная очистка экстрактов осложняется высокой реакционной способностью RVX и часто приводит к значительным потерям целевого компонента.

Сложность детектирования следовых количеств RVX в полученных экстрактах методом ГХ-МС заключается также в том, что его масс-спектр, полученный в режиме электронного удара, содержит только два интенсивных иона с m/z 86 и 99. При высоком содержании в пробе других органических соединений, выделение следового количества целевого компонента часто оказывается невозможным даже в режиме мониторинга избранных ионов. Кроме компонентов матрицы, большой вклад в повышение фонового сигнала вносят реактивы, используемые при подготовке проб, так как для достижения низких пределов определения RVX, которые заложены в Гигиенических нормативах, при подготовке проб приходится прибегать в очень высокой степени концентрирования экстрактов. Соизвлечение из сложных матриц серу- и фосфорсодержащих соединений, значительно снижает эффективность использования высокочувствительных селективных детекторов для определения следовых концентраций RVX. Неорганические вещества, соизвлекаемые при экстракции из сложных матриц, также значительно снижают чувствительность определения RVX в полученных экстрактах. Перечисленные выше особенности целевого анализа RVX требуют разработки новых подходов к методам его извлечения из различных матриц, к способам концентрирования экстрактов и, при необходимости, получения производных для повышения чувствительности определения.

Вторым этапом экоаналитического контроля технологических сред является определение в пробах продуктов деструкции RVX. Исследование технологических сред на наличие в них продуктов разложения ОВ необходимо для установления факта загрязнения этой матрицы RVX и является безусловным показанием для обязательного дальнейшего исследования ее с целью определения возможного токсического воздействия на живые организмы. Веществами - маркерами RVX, как и других ФОВ, являются изобутилметилфосфоновая кислота и ее эфиры. К соединениям «генетически», связанным с RVX также относят МФК, N,N-диэтиламиноэтантол и продукт его окисления *бис*(2-диэтиламиноэтил)дисульфид а также метилдиэтаноламин и 2,2-диэтиламиноэтанол. Определение этих соединений невозможно в рамках одной универсальной процедуры, так они относятся к разным классам химических соединений и имеют различные физико-химические свойства, что требует применения различных методов подготовки проб и разработки новых методик определения продуктов деструкции RVX. Чаще всего идентификация соединений- маркеров проводится методом ГХМС. В сложных случаях для идентификации используют метод ГХМС/МС.

Третьим этапом экоаналитического контроля является идентификация и количественная оценка содержания в технологических средах всех токсичных

соединений. Токсичность проб, отобранных на объектах УХО, может быть обусловлена не только присутствием в них следовых количеств ФОС и продуктов деструкции, но также и наличием в них других опасных соединений. Для определения в технологических средах общепромышленных загрязнителей необходимо проведение обзорного анализа для идентификации и количественной оценки содержания в них всех токсичных соединений. Кроме того, в ходе проведения обзорного анализа возможно обнаружение в пробах ранее неизвестных продуктов трансформации ХО. Обзорный анализ проводят методом ГХМС с использованием стандартных баз масс-спектрометрических данных.

Таким образом, при использовании предложенной методологии проведения физико-химического исследования возможно установление степени токсичности технологической матрицы, факта ее загрязнения компонентами ХО и получение исчерпывающей информации об опасности исследуемого объекта для обслуживающего персонала и для окружающей среды.

Так как проведение целевого определения целевого определения RVX и его маркеров, а также идентификация общепромышленных загрязнителей в соответствии со стратегией, предложенной в разделе 3.1 не возможны в рамках одной процедуры, были разработаны схемы проведения физико-химического исследования смывов с металлических поверхностей технологического оборудования, прошедшего различные процедуры дегазации, и соскобов с металлических поверхностей, прошедших процедуры дегазации и термообезвреживания, которые будут представлены в разделах 3.3 и 3.4.

3.2 ЭКОАНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ СМЫВОВ С НЕВПИТЫВАЮЩИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ И СМЫВОВ С ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОТХОДОВ, ПРОШЕДШИХ ТЕРМООБЕЗВРЕЖИВАНИЕ

3.2.1 РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ЦЕЛЕВОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ RVX В СМЫВАХ С НЕВПИТЫВАЮЩИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ И В МЕТАЛЛОТХОДАХ ПРОШЕДШИХ ТЕРМООБЕЗВРЕЖИВАНИЕ

При разработке программы уничтожения ХО в Российской Федерации было принято решение о проведении всех работ по уничтожению боевых отравляющих веществ непосредственно на местах их бывшего производства и хранения. При этом оборудование, которое использовалось для уничтожения ХО на одном объекте, после его дегазации может быть в случае необходимости перебазировано на другой объект. Для обеспечения безопасности работ по перебазированию оборудования с одного объекта на другой потребовалась разработка методики определения остаточного содержания RVX в смывах с поверхностей технологического оборудования, прошедшего дегазацию и подлежащего перемещению/транспортировке за пределы объекта УХО.

В процессе уничтожения ХО образующиеся металлические отходы, представляющие собой детали металлических конструкций, металлические емкости для хранения БОВ (корпуса реакторов, снарядов), металлические детали обрешеток и т.п., рассматриваются как отходы и в дальнейшем подлежат утилизации в зависимости от их класса опасности. Для определения класса опасности металлоотходов ОУХО в первую очередь должно быть проведено целевое определение остаточного содержания в них RVX, которое возможно только при наличии соответствующей методики измерения.

В настоящее время капиллярная газовая хроматография в сочетании с масс-спектрометрическими и другими селективными детекторами остается самым распространенным методом определения следовых концентраций отравляющих веществ (ОВ), в частности RVX, в составе многокомпонентных смесей. Сочетание высокой эффективности разделения сложных смесей на капиллярных колонках, с использованием данных элемент-селективных и масс-спектрометрических детекторов позволяет определять RVX в различных матрицах с высокой степенью достоверности. При этом максимальная чувствительность и однозначность детектирования может быть получена

сочетанием капиллярной газовой хроматографии с tandemными масс-спектрометрами и масс-спектрометрами высокого разрешения.

В работе [121] показано, что для однозначной идентификации «списочных» по Конвенции соединений tandemная газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХМС/МС) является наиболее чувствительным и точным методом. В статье подчеркивается, что ГХМС/МС метод имеет огромное преимущество перед ГХМС при определении списочных соединений в сложных технологических и природных матрицах.

В наших исследованиях чувствительность tandemного масс-спектрометра Agilent 7000 при введении 1 мм^3 раствора RVX составила 200 пг. На рисунке 9 представлены хроматограммы, полученные при введении раствора RVX с концентрацией 200 нг/см^3 .

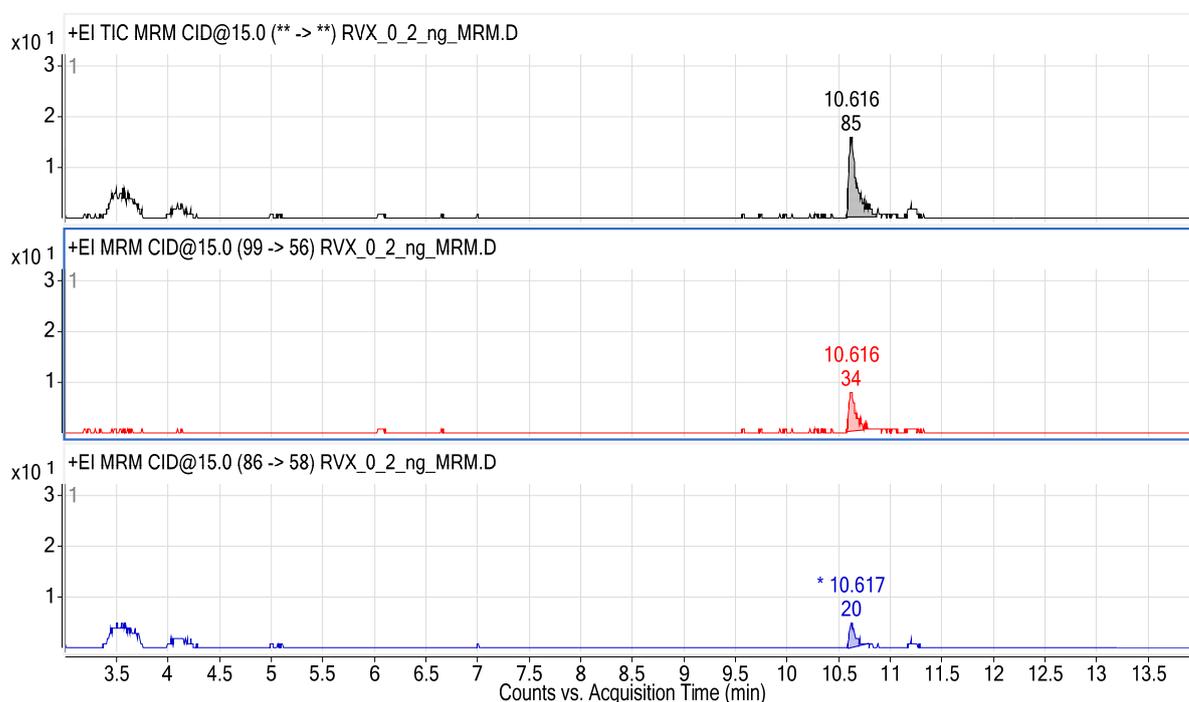


Рисунок 9 – Хроматограммы, полученные при введении раствора RVX с концентрацией 200 нг/см^3 . Черным цветом - хроматограмма по полному ионному току -TIC MRM, красным цветом - хроматограмма для MRM перехода m/z 99→56; синим цветом - хроматограмма для MRM перехода m/z 86→58).

Высокая стоимость tandemных МС детекторов по сравнению квадрупольными детекторами низкого разрешения не позволяет широко использовать их на объектах УХО, поэтому для определения следовых концентраций RVX в сложных матрицах требуется разработка эффективных процедур подготовки проб и анализа. Наиболее очевидными путями решения этой задачи являются: повышение степени извлечения целевого компонента из матрицы за счет оптимизации процедуры экстракции или увеличение объема пробы, вводимой в хроматограф.

Увеличение степени извлечения компонентов из смывов с поверхностей, прошедших обработку дегазирующими составами, сопровождается соизвлечением фоновых компонентов в экстракт. Очистка таких экстрактов методами переэкстракции или твердофазной экстракции часто приводит к потере целевых компонентов.

Для повышения чувствительности газохроматографического определения RVX в смывах с поверхностей технологического оборудования был опробован метод дозирования больших объемов экстрактов в капиллярную колонку хроматографа с помощью температурно-программируемых инжекторов типа PTV и MMI. Чаще всего такие инжекторы используются для введения термолabileльных проб и проб, содержащих компоненты, значительно различающиеся по температурам кипения. Но при необходимости такие инжекторы используются для ввода больших по объему проб. Преимуществом ввода больших объемов образцов 50-100 мм³ (LVI – large volume injection) перед «классическим» вводом 1-3 мм³ является возможность введения в прибор всей пробы, а не аликвотной части, что позволяет повысить предел обнаружения определяемого вещества. Вводу проб большого объема посвящено много исследований. Основные преимущества и ограничения этого метода изложены в работе [122]. В то же время многие авторы указывают на снижение чувствительности определения целевых веществ из-за влияния матричных компонентов. Чтобы избавиться от компонентов матрицы, используют два подхода: ввод пробы с программированием температуры или ввод пробы в пустой капилляр, соединенный с линией сброса паров растворителя и аналитической колонкой. В работе [123] предложен способ удерживания целевых и матричных компонентов на сорбенте, помещенном во вкладыш инжектора. Проба концентрируется на сорбенте. При этом отдувка растворителя из пробы происходит в отдельном устройстве - испарителе, находящемся вне хроматографа. Предложенный метод предполагает установку вкладыша с пробой, сконцентрированной в нем, в инжектор перед каждым анализом. Во время замены вкладыша закрывают поток газаносителя через колонку, что влечет за собой изменение параметров работы контроллеров газовых потоков. Термодесорбция пробы с сорбента в испарителе проходит в течение 10 минут, которые требуются для нагрева инжектора от 100 до 240°C, что как правило, приводит к размыванию пиков. Кроме того температура испарителя 240°C может оказаться недостаточной для десорбции целевых компонентов, а дальнейшее повышение температуры приведет к термодесорбции мешающих компонентов и переносу их в хроматографическую колонку. После проведения анализа вкладыш снова удаляется из инжектора. При использовании этой методики несколько снижается вероятность

загрязнения пробы матричными компонентами, но постоянная замена вкладышей инжектора ведет к частым разборкам испарителя и заметно снижает производительность прибора. По нашему мнению такой вариант дозирования проб не слишком удобен в процедурах следового количественного анализа.

Современные температурно-программируемые инжекторы типа PTV и MMI позволяют вводить большой объем пробы как в ручном режиме (за один ввод), так и серией последовательных введений, что может быть осуществлено при помощи штатного автодозатора. Для эффективного охлаждения ниже температуры кипения растворителя инжекторов PTV и MMI используется углекислый газ, который подается из баллона. Быстрый нагрев со скоростью до 720 градусов в минуту до требуемой температуры, при которой происходит ввод паров анализируемых соединений в хроматографическую колонку, обеспечивается мощными нагревателями. Хроматографический анализ с использованием дозирования проб большого объема предполагает возможность прямого определения RVX и исключения проблем, связанных с дериватизацией пробы.

Все эксперименты по разработке методики определения следовых концентраций RVX в смывах с металлических поверхностей оборудования проводились на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 5975C с газовым хроматографом Agilent 7890, на котором установлен инжектор PTV и на газовом хроматографе Agilent 7890 с инжектором MMI и ПФД.

В процессе разработки методики с использованием метода дозирования в хроматограф проб большого объема для повышения чувствительности были опробованы два режима ввода проб: ручной режим ввода пробы объемом 100 мм^3 и метод нескольких введений пробы малого объема ($5 \text{ мм}^3 \times 20 = 100 \text{ мм}^3$ в инжектор с помощью автодозатора. Были подобраны условия автоматического дозирования больших объемов калибровочных растворов с помощью автодозаторов Agilent в инжектор PTV, установленный на газовом хроматографе Agilent 7890A с МС детектором Agilent 5975C и в инжектор MMI, установленный на хроматографе Agilent 7890A с ПФД.

Условия автоматического дозирования 100 мм^3 пробы в инжекторы PTV и MMI с помощью автодозаторов Agilent и условия хроматографического разделения приведены в разделе 2.3.1 (таблицы 1 и 2). На рисунках 10 и 11 представлены хроматограммы, полученные на приборе Agilent 5975C при введении 100 мм^3 стандартных растворов RVX с исходной концентрацией $0,01 \text{ нг/мм}^3$ в автоматическом и ручном режимах.

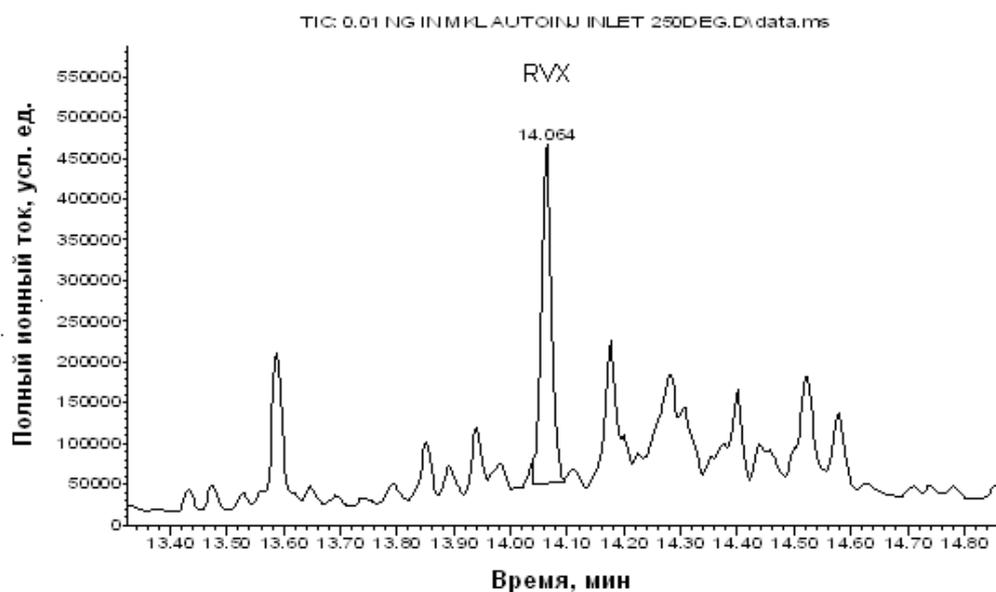


Рисунок 10 - Хроматограмма, полученная при введении с помощью автодозатора 100 мм^3 ($5 \text{ мм}^3 \times 20$) стандартного раствора RVX с исходной концентрацией $0,01 \text{ нг/мм}^3$

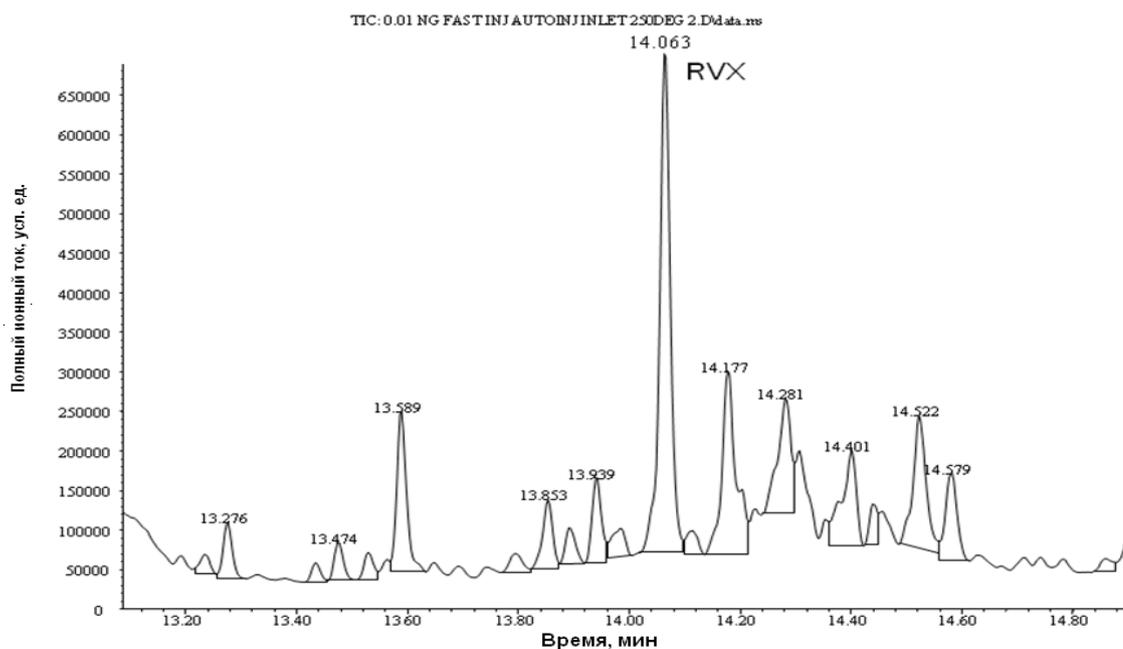


Рисунок 11 - Хроматограмма, полученная при ручном введении 100 мм^3 стандартного раствора RVX с исходной концентрацией $0,01 \text{ нг/мм}^3$. Пик со временем удерживания 14,063 соответствует RVX

В таблице 10 приведено сравнение данных по воспроизводимости значений площадей пиков и времен удерживания при различных способах ввода проб объемом 100 мм^3 в инжектор PTV в автоматическом и ручном режиме.

Таблица 10—Сравнение данных по результатам ввода проб объемом 100 мм³ в инжектор РТВ в автоматическом и ручном режиме

№№	Способ ввода образца	Время удерживания RVX, мин	Площадь пика, усл. ед.
1	Автоматический, 5 мм ³ x 20	14,063	838073
		14,062	867389
		14,063	825706
	Ср. значение	14,063	843700±3%
2	Ручной ввод, 100 мм ³ x 1	14,064	525404
		14,069	575472
		14,067	584611
	Ср. значение	14,065	561800±6%

Как следует из таблицы, автоматический ввод пробы является предпочтительным, при этом ручной ввод также показал высокую воспроизводимость.

В результате получены графики линейной зависимости отклика детекторов от количества введенного аналита. В качестве примера, рисунке 12 приведен график зависимости сигнала масс-селективного детектора (МСД) от содержания RVX в пробе.

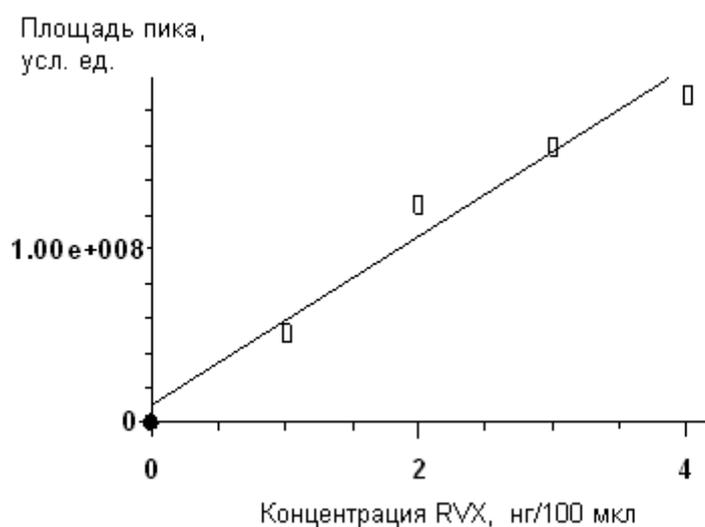


Рисунок 12 – Градуировочный график зависимости отклика МСД от массы RVX в пробе при введении пробы объемом 100 мм³ в РТВ-инжектор

Введение проб большого объема позволило обеспечить прямое количественное определение RVX в растворе с концентрацией 0,01 нг/мм³. В режиме ГХ-МС низкого разрешения такая чувствительность по этому веществу ранее не достигалась. Такой

режим может успешно применяться для определения RVX в «чистых» пробах. В качестве «чистых» могут рассматриваться аналитические пробы, в которых абсолютная величина фонового сигнала детектора не превышает значения высоты пика калибровочного раствора с минимальной массовой концентрацией определяемого вещества (в нашем случае уровень фонового сигнала должен быть меньше 50000 усл.ед. для МСД и 450 наноампер для ПФД). Полученный результат является важным, т.к. достигнутый уровень чувствительности обеспечивает прямое определение RVX в анализируемых объектах на уровне концентраций, соответствующих гигиеническим нормативам. Указанный подход может применяться для анализа атмосферного воздуха и питьевой воды.

Для разработки методики измерений уровня загрязнения веществом RVX непитывающих поверхностей технологического оборудования с использованием метода ввода проб большого объема на первом этапе была определена степень извлечения RVX. Процедура проведения экстракции RVX с тампонов и отбор образцов смывов с металлических пластин для определения приведены в разделе 2.2.1. В ряде экспериментов было установлено, что степень извлечения RVX с тампонов в среднем составляет 75%. Затем были проведены эксперименты по определению RVX в смывах с поверхностей металлических пластин. Метод отбора проб смывов приведен в разделе 2.2.1.

На рисунке 13 приведено сравнение фрагментов хроматограмм: черным цветом - хроматограмма экстракта из смыва с металлической пластинки, на которую было нанесено 5 нг RVX. На хроматограмме экстракта из смыва зарегистрирован огромный пик, полностью перекрывающий зону выхода пика RVX. Зеленой линией на рисунке приведено наложение фрагмента хроматограммы стандартного раствора RVX с концентрацией $0,05 \text{ нг/мм}^3$, введенного в автоматическом режиме работы автодозатора: $(5 \text{ мм}^3 \times 20) = 100 \text{ мм}^3$. Из рисунка видно, что пик RVX не отделяется от компонентов матрицы. Приведенный рисунок с наложенными фрагментами хроматограмм наглядно демонстрирует, что при введении большого объема экстракта значительно повышается общий фоновый ток и определение следовых количеств RVX в пробах экстрактов становится невозможным даже в режиме регистрации избранных ионов. При этом коэффициент извлечения целевого компонента гораздо ниже, чем при смывах с тампонов.

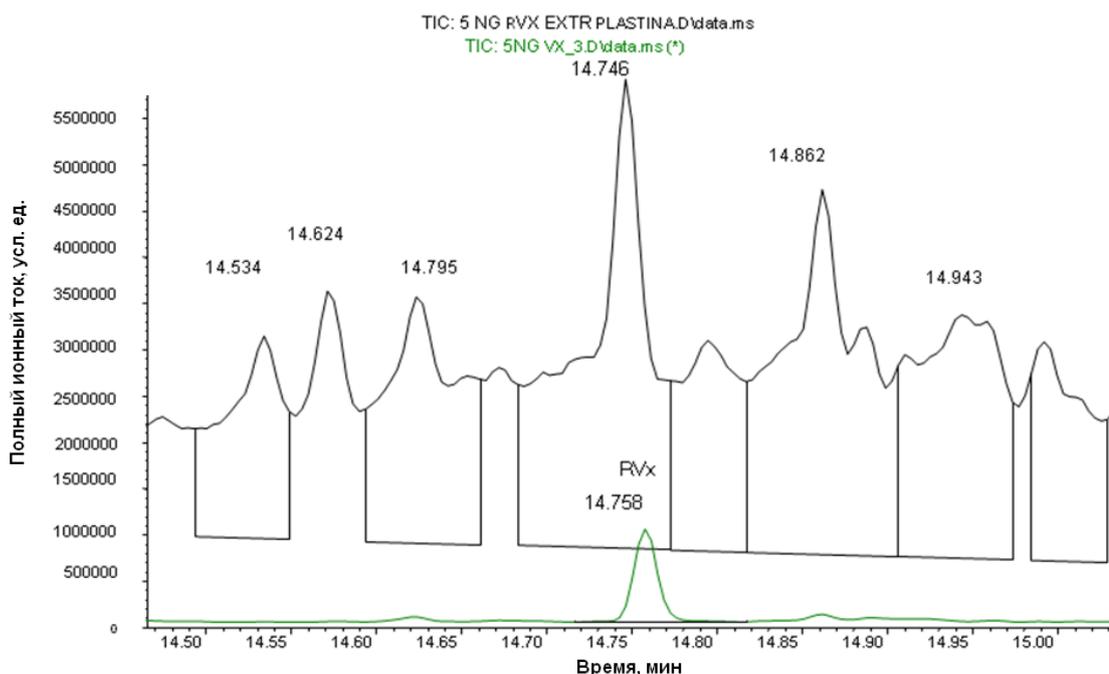


Рисунок 13 - Наложение фрагментов масс-хроматограмм стандартного раствора с концентрацией $0,05 \text{ нг/мм}^3$ при введении в автоматическом режиме пробы объемом 100 мм^3 , и экстракта из смыва с металлической платины, на которую был нанесено 100 мм^3 раствора RVX с исходной концентрацией $0,05 \text{ нг/см}^3$.

Аналогичные результаты были получены на газовом хроматографе 7890 Agilent при использовании установленного на нем инжектора ММІ. Даже использование селективного ПФ детектора не позволило достоверно выделить пик RVX из смеси фоновых компонентов. На рисунках 14 и 15 приведены хроматограмма экстракта тампонов, на которые был нанесен раствор RVX с исходной концентрацией $0,05 \text{ нг/см}^3$ и хроматограмма экстракта из смывов с поверхности металлической пластины, на которую был нанесено 100 мм^3 раствора RVX с исходной концентрацией $0,05 \text{ нг/см}^3$.

Проведенные эксперименты продемонстрировали, что при выполнении измерения массовой концентрации RVX на технологических поверхностях в этих условиях мы сталкиваемся с фактом присутствия на них разнообразных примесей, большая часть которых может оказывать влияние на результаты определения RVX. К этим примесям относятся продукты деструкции RVX, компоненты дегазационных растворов (сульфонол, перекись водорода, гипохлорит натрия, моноэтаноламин, фосфаты), а также минеральные соли и масла, органические растворители и другие соединения, которые могли использоваться в технологических процессах. Загрязнители создают высокий фоновый сигнал масс-спектрометра по массовым числам m/z 86 и 99, и высокий фоновый ток для

ПФД по каналу фосфора. Влиянием компонентов матрицы определяется невозможность использования метода введения больших объемов для определения содержания RVX на поверхности реальных образцов технологического оборудования. Вероятно, влияние примесей не сказывалось бы в такой мере на возможность прямого определения RVX с МС детектором, если бы RVX имел в масс-спектре характеристичные ионы, соответствующие более высокими массам.

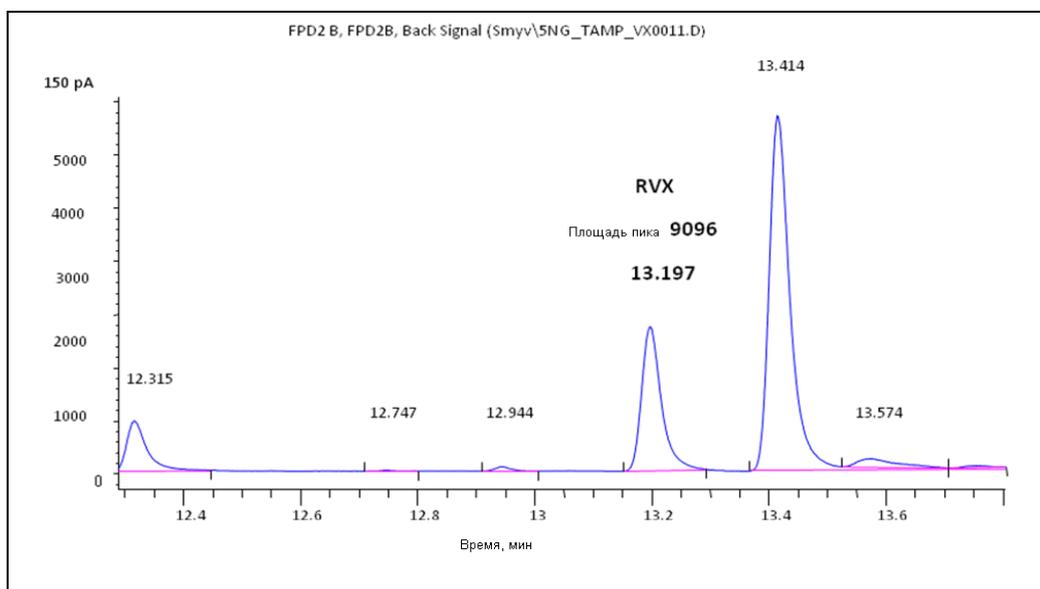


Рисунок 14 - Хроматограмма экстракта смыва с тампона, на который нанесено 5 нг RVX

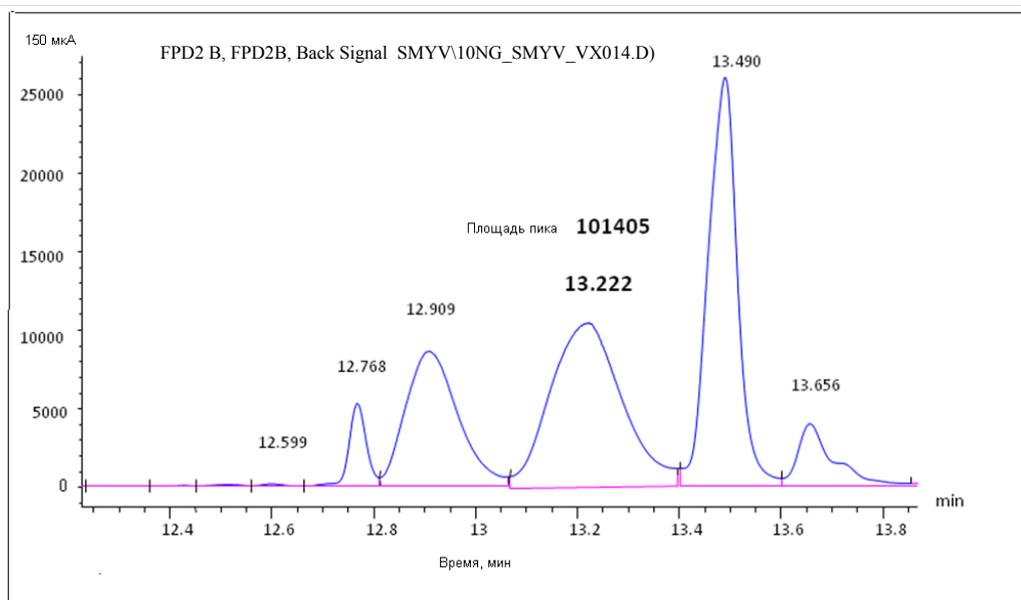


Рисунок 15 - Хроматограмма экстракта смыва с металлической поверхности, покрытой оксидом железа, на которую нанесено 5 нг RVX

Вследствие вышеизложенного, при разработке методик определения массовой концентрации RVX на металлических поверхностях технологического оборудования и в

отходах металла после термообезвреживания пришлось отказаться от прямого определения RVX в экстрактах.

Для разработки методик выполнения измерения массовой концентрации RVX на непитающихся металлических поверхностях технологического оборудования и в отходах металла решено было использовать метод, основанный на конверсии RVX в изобутил метилфторфосфонат фторидом серебра. Было предложено наносить достаточно большой объем экстракта из пробы непосредственно на фильтр, модифицированный AgF. Метод перевода RVX в изобутил метилфторфосфонат уже используется для определения его в смывах с металлических поверхностей по методике МВИ № 031-04-222-07, однако в этом методе дериватизация проводится в растворе.

Было предложено для определения содержания RVX полученные экстракты смывов объемом 20 мм³ наносить непосредственно на модифицирующий фильтр, установленный в тефлоновой насадке перед сорбционной трубкой, заполненной сорбентом SB Tenax-TA/LB HaySep D. Для чего трубку, соединенную с тефлоновой насадкой, подсоединяли к аспиратору, наносили экстракт на модифицирующий фильтр и проводили продувку модифицирующего фильтра и сорбционной трубки в течение одной минуты воздухом со скоростью 0,20 дм³/мин для переноса образовавшегося изобутил метилфторфосфоната в сорбционную трубку. После продувки модифицирующий фильтр дополнительно промывали 50 мм³ гексана, чтобы смыть остаточные количества RVX и изобутил метилфторфосфоната с фильтра и еще раз продували фильтр воздухом в течение двух минут. При этом весь образовавшийся изобутил метилфторфосфонат концентрировался на сорбционной трубке. Далее трубку отсоединяли от тефлоновой насадки и аспиратора и устанавливали ее в термодесорбер, где при температуре трубки 50°C сначала проводили дополнительную отдувку из трубки гексана потоком азота со скоростью 20 см³/мин в течение трех минут, затем сорбционную трубку нагревали до 210°C. Сконцентрированные на трубке соединения потоком азота переносились на фокусирующую трубку термодесорбера, заполненную сорбентом Tenax TA и имеющую температуру 40°C. Через четыре минуты после начала нагрева сорбционной трубки газовые потоки термодесорбера автоматически переключались, и начинался нагрев до 220°C фокусирующей трубки, соединенной с капиллярной колонкой газового хроматографа. Вещества, десорбирующиеся с трубки, потоком газа-носителя переносились в хроматографическую колонку. Одновременно стартовала температурная программа термостата хроматографа и начиналось хроматографическое разделение смеси. После переключения потоков термодесорбера, происходит регенерация

сорбционной и фокусирующих трубок в токе азота при температуре 220°C. При использовании нового метода введения сконцентрированных проб в хроматограф было установлено, что коэффициент, учитывающий потери RVX при пробоотборе и подготовке проб для невпитывающих поверхностей, составляет 0,6, а для металлоотходов 0,5. Предложенная схема определения содержания RVX в экстрактах из смывов с технологического оборудования имеет ряд преимуществ:

- сконцентрированный в экстракте RVX переводится на модифицирующем фильтре в более летучее соединение, которое хроматографируется в виде узкого симметричного пика;

- для менее летучих компонентов матрицы температуры нагрева сорбционной и фокусирующей трубок оказываются недостаточными для их десорбции, и они задерживаются на сорбционной и фокусирующей трубках, что значительно ограничивает их маскирующее влияние на пик изобутилметилфторфосфоната;

- после цикла термодесорбции газовые потоки в трубках меняют свое направление, и при температуре 220°C обратными потоками проводится удаление матричных компонентов с сорбционной и фокусирующей трубок. По окончании анализа термодесорбер готов к новому циклу. Параметры работы хроматографа и термодесорбера и условия хроматографического разделения пробы приведены в разделе 2.3.3.

Предложенный подход отличается от использованного в методике МВИ № 031-04-222-07 тем, что на модифицирующий фильтр с AgF наносится большой объем экстракта из смывов с металлических поверхностей, что позволяет значительно повысить чувствительность метода определения.

Полученные результаты позволили разработать и аттестовать «Методику измерений массовой концентрации вещества типа Vx на невпитывающих поверхностях технологического оборудования газохроматографическим методом с применением пламенно-фотометрического детектора в диапазоне от 0,000001 до 0,0001 мг/дм²» МУК 4.1.37-2012 и «Методику измерений содержания вещества типа Vx на поверхности металлоотходов, прошедших термообезвреживание, газохроматографическим методом с пламенно-фотометрическим детектированием в диапазоне от 0,000001 до 0,0001 мг/дм²» МУК 4.1.39-2012. В таблицах 11 и 12 приведены приписанные характеристики погрешности измерений и ее составляющих методик МУК 4.1.37-2012 и МУК 4.1.39-2012 соответственно.

Таблица 11 - МУК 4.1.37-2012. Диапазон измерений, значения показателей

воспроизводимости¹, правильности, точности², предела воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/дм ²	Показатель воспроизводимости ¹ / (относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при доверительной вероятности P=0,95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности ² / (границы относительной погрешности при доверительной вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95), R, %
от 0,000001 до 0,00001 вкл.	18	8	36	50
св. 0,00001 до 0,0001 вкл.	16	7	32	44

Таблица 12 - МУК 4.1.39-2012 Диапазон измерений, значения показателей,

воспроизводимости¹, правильности, точности² и предела воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/дм ²	Показатель воспроизводимости ¹ / (относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при доверительной вероятности P=0,95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности ² / (границы относительной погрешности при доверительной вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95), R, %
от 0,000001 до 0,00005 вкл.	19	8	38	53
св. 0,00005 до 0,0001 вкл.	15	7	30	42

¹ показатели воспроизводимости методик оценены по результатам межлабораторного эксперимента (L=2).

² показатели точности методик соответствуют расширенной неопределенности $U_{отн}$ (в относительных единицах) при коэффициенте охвата k=2.

Методики переданы для использования в промышленно-санитарные лаборатории центров гигиены и эпидемиологии ФМБА России для обеспечения санитарно-

эпидемиологической безопасности персонала и охраны окружающей среды. Предел обнаружения RVX по этим методикам обеспечивает определение на уровне 0,2 ПДК.

Методика МУК 4.1.37-2012 предназначена для оценки полноты дегазации непитающихся поверхностей технологического оборудования и соответствия гигиеническим нормативам остаточного уровня загрязнения веществом типа Vx поверхностей технологического оборудования при перемещении/транспортировке его за пределы объекта по уничтожению химического оружия.

Методика МУК 4.1.39-2012 предназначена для определения класса опасности металлоотходов (лом черных и цветных металлов химических боеприпасов, ранее снаряженных Vx, металлоемкости, технологическое оборудование), прошедших термообезвреживание, и принятия решения об их дальнейшей утилизации.

3.2.2 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОБ СМЫВОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Целью физико-химического исследования смывов с технологического оборудования, прошедшего дегазацию и подготовленного для транспортировки/перебазирования на другой объект, являлось обеспечение полной безопасности обслуживающего персонала при транспортировке/перебазировании этого оборудования на другой объект. Физико-химическое исследование смывов с боеприпасов и металлических частей оборудования, прошедших процедуры дегазации и термообезвреживания, проводилось с целью контроля качества обезвреживания корпусов химических боеприпасов на объекте. Полученные данные по содержанию основных соединений и примесей в металлических конструкциях в дальнейшем использовались для расчета класса опасности металлических отходов, образующихся на объекте УХО.

Схемы проведения физико-химического исследования смывов с металлических поверхностей технологического оборудования, прошедшего различные процедуры дегазации представлены на схемах 1 и 2 (рисунки 16 и 17). Предложенные схемы включают в себя:

- целевое определение RVX в смывах;
- анализ проб смывов с целью идентификации в них нелетучих списочных токсичных химикатов, контролируемых по Конвенции и нелетучих органических

соединений загрязнителей, образующих летучие ТМС производные соединений в рамках предложенной процедуры силилирования;

- обзорный анализ проб с целью идентификации летучих органических соединений в составе анализируемых образцов;

Апробация предложенных схем проводилась на реальных пробах, отобранных на объектах УХО.

Схема 1 (рисунок 16) предполагает отбор пробы смывов с металлических поверхностей технологического оборудования и металлоотходов тампонами, смоченными различными растворителями: гексаном, дихлорметаном, ацетонитрилом и ТРИС-буфером. Использование растворителей различной природы позволяет отобрать с поверхности более широкий спектр загрязнителей (полярных, неполярных, водорастворимых). Следующий этап проведения исследования предполагает экстракцию двумя типами растворителей из объединенной пробы (12 тампонов). Каждым растворителем смывы отбирались с площади 3 дм². Суммарная площадь, с которой отбирались смывы составляла 12 дм², Таким образом полученные пробы смывов являлись представительными. Использование двух типов экстрагентов в режиме трехкратной экстракции с тампонов каждым растворителем в сочетании с УЗИ обработкой должно обеспечить максимальное извлечение из проб соединений-загрязнителей различной природы. Полученный экстракт концентрируется до объема 150 мм³ и делится на три аликвотные части.

Целевой анализ по предлагаемой схеме должен проводиться по аттестованным методикам МУК 4.1.37-2012 для определения RVX на непитьвающих поверхностях технологического оборудования и МУК 4.1.39-2012 для определения RVX в металлических отходах, в которых для повышения чувствительности определения используется метод ввода пробы большого (20 мм³) объема. Методики обеспечивают определение остаточного содержания RVX на уровнях более низких, чем заложены в гигиенических нормативах.

Определение во второй аликвоте нелетучих соединений-маркеров RVX в виде летуч производных (ТМС производных) предполагает их идентификацию и оценку их количественного содержания, так как аттестованные методики определения таких соединений в смывах с металлических поверхностей отсутствуют. Долгоживущим соединением - маркером ФОВ (зарина, зомана и соединений типа VX) является МФК, являющаяся конечным продуктом деструкции ФОВ и способная сохраняться в объектах окружающей среды в течение длительного времени.

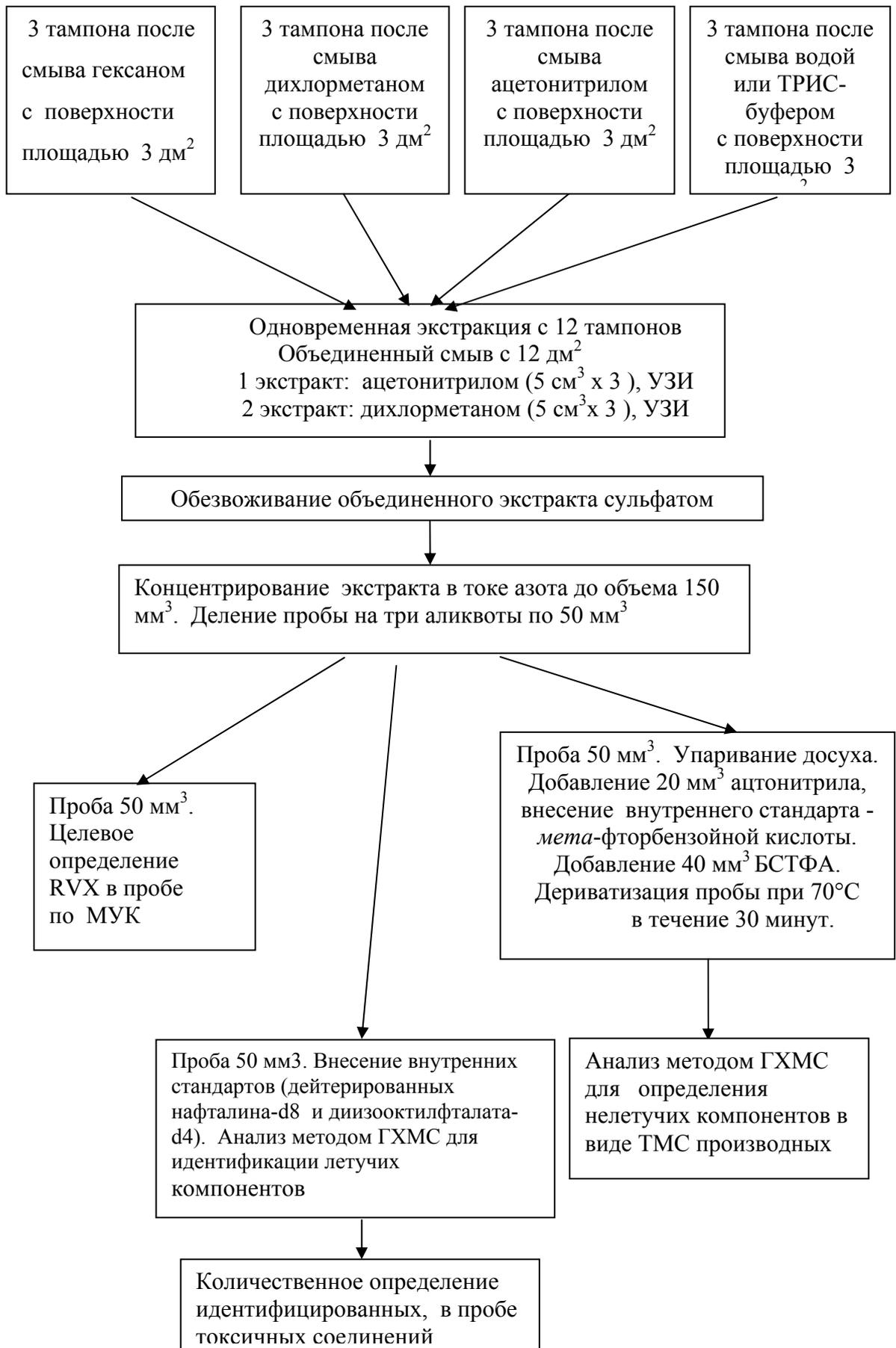


Рисунок 16 – Схема 1 физико-химического исследования смывов

Другой продукт разложения RVX - *O*-изобутил метилфосфонат (*и*БМФК) в объектах окружающей среды медленно гидролизуеться до МФК и, поэтому может быть маркером относительно недавнего контакта исследуемой пробы с RVX. Наличие *и*БМФК также свидетельствует о том, что проба безусловно контактировала с RVX. В пробах *O*-изобутилметилфосфонат обычно определяется совместно с МФК.

Анализ нелетучих полярных и термически нестабильных фосфоновых кислот (МФК и *и*БМФК) методом ГХМС возможен только после перевода их в летучие производные. В качестве дериватирующего реагента был использован *N,O*-*бис*-триметилсилилтрифторацетамид (БСТФА). ТМС эфиры в большей мере представлены в базах данных масс-спектров и индексов удерживания, чем другие производные. Идентификацию триметилсилильных эфиров нелетучих продуктов разложения RVX проводится в режиме селективного детектирования по характеристичным ионам m/z 153 и 169 (для *и*БМФК) и m/z 225 (для МФК), и по временам удерживания. Критерием надежной идентификации является детектирование сигнала с соотношением сигнал:шум не менее 3:1 при времени удерживания, совпадающем в пределах 0,2 мин со временем удерживания, установленным для триметилсилильного производного аутентичного препарата, или совпадающем в пределах 0,02 единиц с относительным временем удерживания по отношению к внутреннему стандарту (*мета*-фторбензойной кислоте, m/z 153 и 197). В случае спорных ситуаций (если сравниваемые показатели находятся на границе возможных значений или пик определяемого вещества перекрывается с пиком неизвестного вещества на уровне, превышающем 25% средней высоты) требуется регистрация полных масс-спектров в диапазоне m/z 73-450. Для надежной идентификации необходимо, чтобы в масс-спектре присутствовали все пики, имеющие относительную интенсивность более 10% как в масс-спектре метил *бис*-триметилсилильного эфира аутентичного препарата или в библиотечном (справочном) спектре. При этом необходимо, чтобы максимальное расхождение в значениях относительных интенсивностей ионов в анализируемом и справочном масс-спектрах не превышало 20%. Масс-спектры метил *бис*-триметилсилильных производных МФК, *и*БМФК и *мета*-фторбензойной кислоты приведены в таблице 13.

Коэффициент извлечения с тампонов при экстракции органическими растворителями составляет **0,75**. Предел обнаружения МФК и *и*БМФК в пробе смывов составляет 2 нг/мм³. В этой же аликвоте могут быть идентифицированы в виде силилированных производных и другие нелетучие токсичные соединения, которые при взаимодействии с БСТФА образуют летучие соединения.

Таблица 13 - Полные масс-спектры и времена удерживания ТМС производных *μ*БМФК, МФК и *мета*-фторбензойной кислоты на капиллярной колонке с неподвижной жидкой фазой типа HP-5ms длиной 25 метров

Соединение	Масс-спектр ИЭ [70 эВ, m/z ≥40, I _{отн.} ≥ 3%]	RT, мин	Относительные времена удерживания RT(<i>μ</i> БМФК)/ RT(ФБК)
МФК	75 (100), 76 (8), 77 (8), 147 (14), 225* (62), 226 (11), 227 (5)	5,72 ±0,2	0,85±0,02
<i>μ</i> БМФК	75 (18), 151 (15), 153* (100), 154 (9), 169* (30), 209 (3)	6,51 ±0,2	0,97 ±0,02
<i>мета</i> - фторбензойная кислота	75 (12), 95 (43), 123 (62), 153 (59), 154(8), 197 (100), 198 (15)	6,73 ±0,2	

*Массовые числа ионов, использованных в режиме мониторинга избранных ионов

Обзорный анализ общепромышленных загрязнителей согласно схеме 1 проводится в третьей аликвоте методом ГХМС. Для проведения оценки количественного содержания летучих органических соединений в экстракт вводятся внутренние стандарты (дейтерированных нафталина-d8 и диизооктилфталата-d4). Хроматограммы, полученные для силилированных проб и в ходе обзорного анализа экстрактов из смывов обрабатываются как в «ручном» режиме с использованием штатного программного обеспечения, так с помощью программы деконволюции AMDIS. Данные, полученные в ходе обзорного исследования проб смывов, являются основанием для решения вопроса о необходимости проведения целевого определения токсичных компонентов, которые идентифицированы в пробах.

В работе [88] для более полного извлечения VX и продуктов его деструкции из почвы был предложен метод экстракции VX из образцов 1 М водным раствором ТРИС-буфера, имеющим pH близкий pK_a VX. Авторы использовали метод для целевого и ретроспективного анализа почв. С использованием описанного в статье метода была разработана схема экстракции RVX и продуктов его деструкции 1 М ТРИС-буфером с pH=9 из проб смывов (схема 2) для проведения их физико-химического исследования.

Предварительно было проведено определение минимальной концентрации RVX в смывах с металлических поверхностей при экстракции целевого компонента с тампонов 1М ТРИС-буфером при pH=9. На три марлевых тампона, помещенных в стеклянную пробирку вместимостью 20 см³, наносили 50 мм³ раствора RVX с концентрацией 1 мкг/см³ и проводили трехкратную экстракцию ТРИС-буфером с pH=9 (5 см³ × 3). Затем

проводили процедуру переэкстракции из ТРИС-буфера в смесь растворителей гексан: дихлорметан в соответствии с процедурой, приведенной в разделе 2.5.2. Экстракт упаривали до объема 50 мм³. Полученный пик RVX можно было определить на хроматограмме только по масс-фрагментам m/z 86 и 99. Предел обнаружения RVX методом ГХМС на приборе QP2010 Plus в режиме сканирования по полному ионному току в диапазоне 45 – 350 а.е.м. и введении в инжектор газового хроматографа 2 мкл градуировочного раствора составляет 0,5 нг/мм³. В результате был сделан вывод, что при использовании предложенной процедуры экстракции RVX с тампонов ТРИС-буфером с последующей переэкстракцией в смесь растворителей возможно определение RVX при содержании его на металлической поверхности в концентрации не ниже 50 нг/дм². При этом удается извлечь не более 60% внесенного RVX. Полученный предел обнаружения не соответствует гигиеническим нормативам, кроме того значительная область хроматограммы перекрывалась извлеченным в экстракт аминок-трис-гидроксиметаном, поэтому в дальнейшем экстракты ТРИС-буфером из проб смывов использовались только для автоматического поиска списочных соединений с использованием программы деконволюции AMDIS. Результаты апробации предложенных схем физико-химического анализа на реальных образцах смывов, отобранных на объекте УХО, с поверхности технологического оборудования, прошедшего дегазацию и подготовленного в транспортировке/перебазированию, приведены в разделах 3.2.3. Подробное описание проб смывов приведено в разделах 2.4.2. и 2.4.3 в таблицах 5 и 6. Процедуры подготовки проб, соответствующие разработанным схемам, приведены в разделе 2.5.

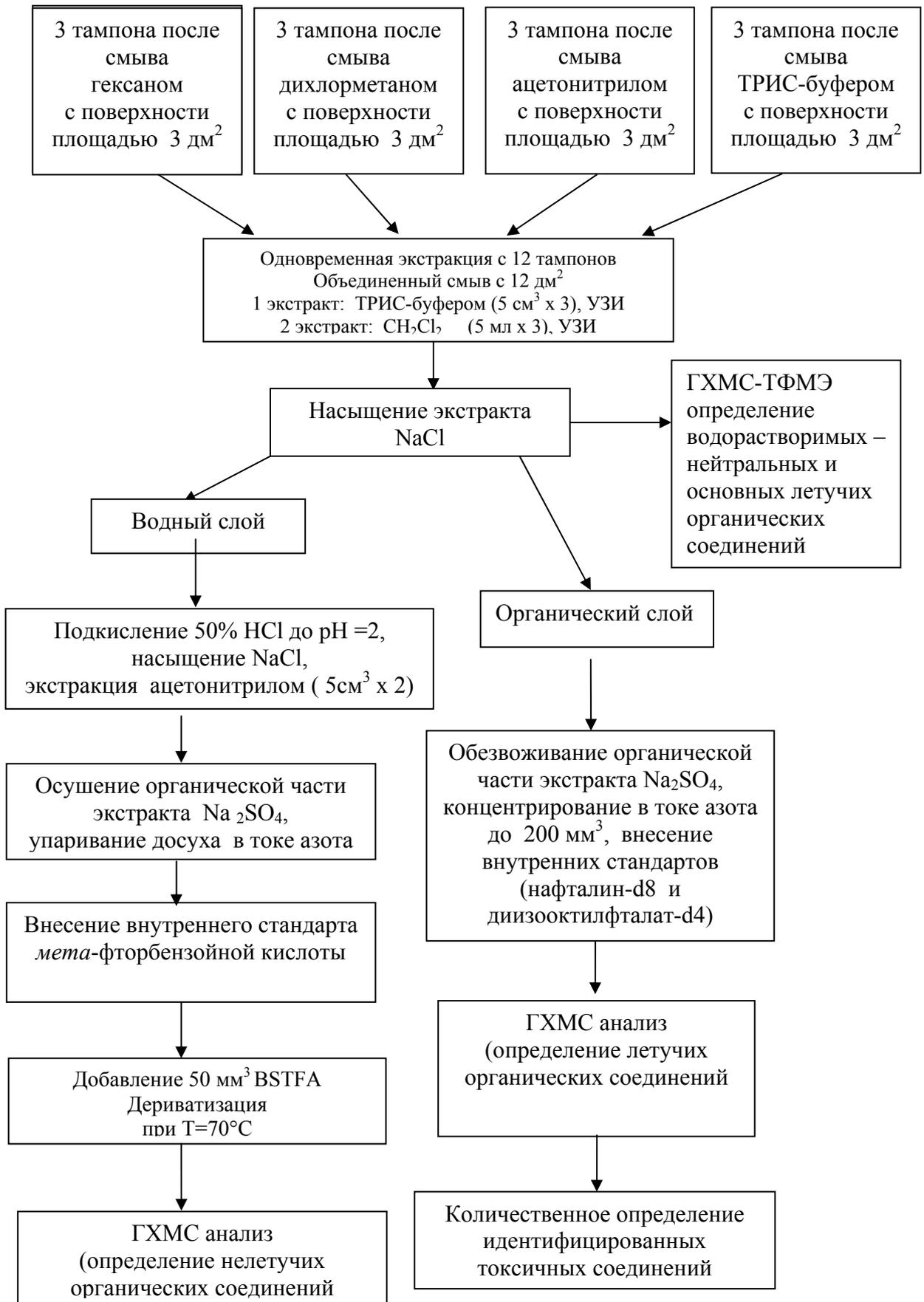


Рисунок 17 - Схема 2 физико-химического исследования смывов при проведении экстракции с тампонов ТРИС-буфером

В рамках данной работы целевое определение остаточного содержания RVX в пробах смывов с оборудования определялось в санитарной лаборатории объекта УХО. Для контроля качества дегазации технологического оборудования смывы были проанализированы биохимическим методом по МУК 4.1.69-2004 и газохроматографическим методом на оборудовании лаборатории по «Методике выполнения измерений уровня загрязнения поверхности технологического оборудования веществом типа VX газохроматографическим методом с применением пламенно-фотометрического и масс-селективного детекторов» МВИ № 031-04-222-07. В дальнейшем в соответствии с разработанной схемой целевое определение RVX при проведении контроля качества дегазации поверхностей предполагается использование МУК 4.1.37-2012.

Физико-химическое исследование проб смывов с металлических поверхностей оборудования (обрешетки снарядов и снаряды), прошедшего дегазацию и термообезвреживание, для санитарно-химической оценки качества обезвреживания корпусов химических боеприпасов на объекте уничтожения химического оружия проводили по схемам 1 и 2. Данные результатов исследования этих проб приведены в разделе 3.2.4.

3.2.3 СХЕМЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОБ СОСКОБОВ

Корпуса боеприпасов и металлический лом от обрешеток снарядов после дегазации и термообезвреживания предполагается отправлять на переплавку. После обжига корпуса боеприпасов покрыты толстым слоем солей, золы и окалины, которые легко снимаются при механической чистке. Эти твердые отходы соскобов с корпусов снарядов подлежат захоронению на полигоне. Для принятия окончательного решения вопроса о способе утилизации металлического лома и твердых отходов необходима санитарно-гигиеническая оценка безопасности их для персонала и окружающей среды. Санитарно-гигиеническая экспертиза предполагает определение класса опасности отходов, образующихся на объекте УХО, при этом важнейшим элементом оценки токсичности и опасности отходов является идентификация и количественное определение содержащихся в них токсичных веществ. Для определения фосфорорганических и других токсичных соединений в объектах производственной и окружающей среды необходимо проведение лабораторного физико-химического исследования образцов технологических отходов, которое включает в себя:

- определение интегральных характеристик: влажность, зольность (для почвы), рН, общее содержание фосфора;

- целевое определение ФОВ и их долгоживущих маркеров в целях установления факта воздействия ФОВ на исследуемые объекты;

- обзорный анализ списочных химикатов, контролируемых в соответствии с Конвенцией по запрещению химического оружия;

- обзорный анализ органических загрязнителей с целью определения, как общепромышленных загрязнителей, так и фоновых компонентов;

- целевой анализ токсичных соединений, идентифицированных в пробах;

- определение металлов в составе отходов.

Инструментом экоаналитического контроля всех стадий процесса уничтожения ОВ являются методики количественного химического анализа (КХА) как самих ФОВ, так и продуктов их превращений во всех объектах природной и техногенной среды, способных доставить фактор токсичности человеку.

Для проведения санитарно-химических исследований соскобов, прошедших термообезвреживание, в данной работе были разработаны схемы определения продуктов деструкции RVX и общепромышленных загрязнителей. Разработанные процедуры физико-химического исследования проб соскобов приведены на рисунках 18 - 21 (схемы 3 – 6). Цель исследования – определение класса опасности отходов для принятия решения о безопасных способах их дальнейшей утилизации.

Разработанная схема 3 (рисунок 18) предназначена для определения интегральных характеристик пробы соскобов: влажности и зольного остатка. Эти характеристики позволяют оценить общее содержание органических соединений в пробе

Схемы 4 и 5 (рисунки 19 – 20) предназначены для проведения целевого определения соединений маркеров RVX и обзорного анализа.

Схема 6 (рисунок 21) предназначена для идентификации летучих соединений в паровой фазе над образцом соскобов. Идентификацию проводили методом концентрирования их на микроволокно с последующей термодесорбцией сконцентрированных соединений в инжекторе хроматографа.

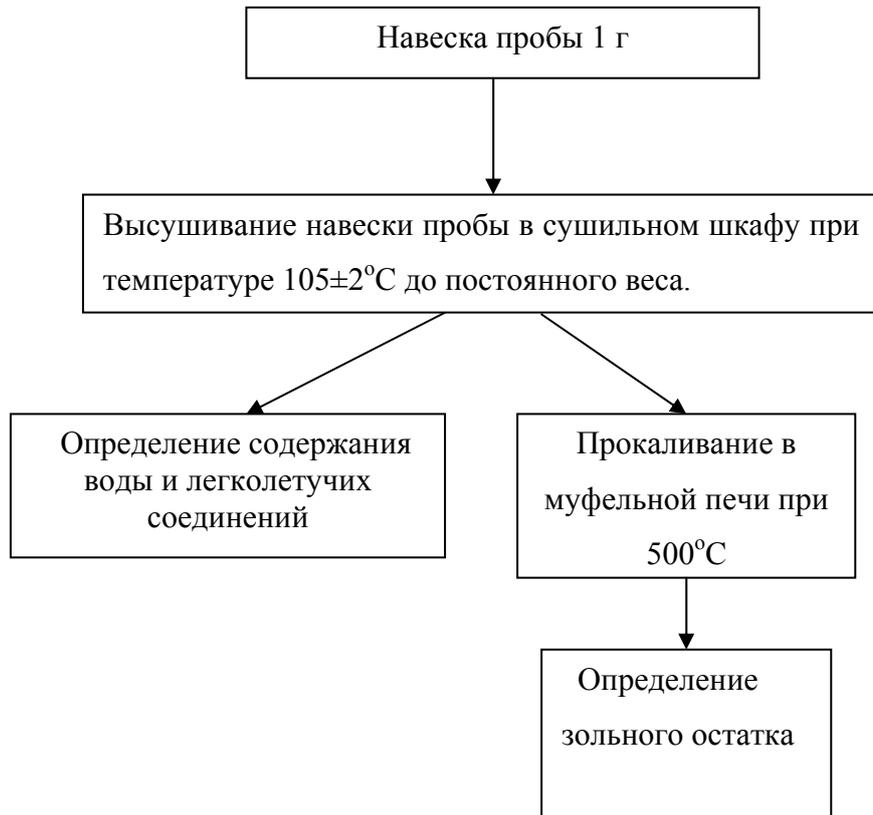


Рисунок 18 - Схема 3 - определение интегральных характеристик пробы соскоба



Рисунок 19 - Схема 4 физико-химического исследования пробы соскоба

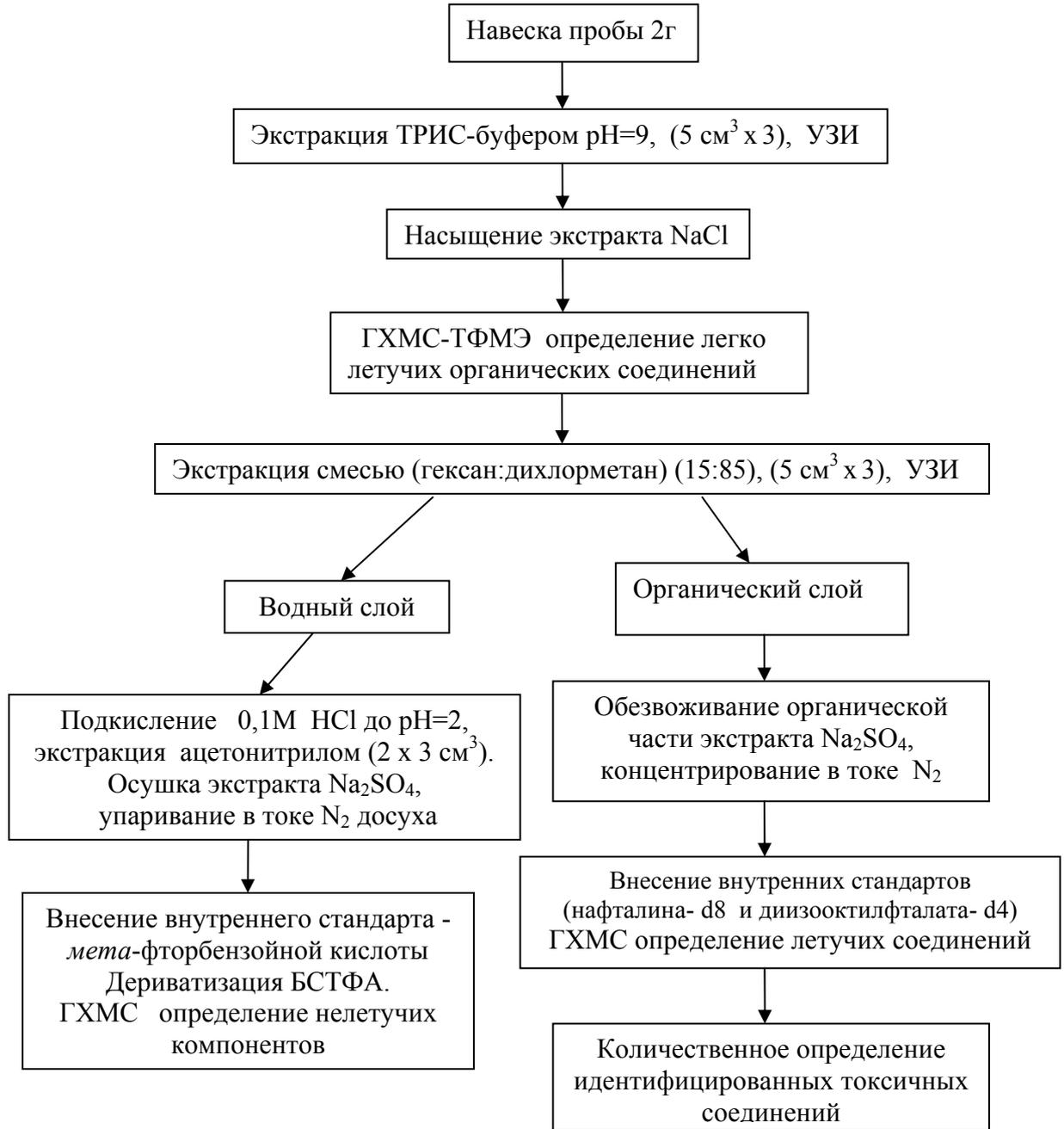


Рисунок 20 - Схема 5 физико-химического исследования пробы соскоба с использованием экстракции из соскоба ТРИС-буфером

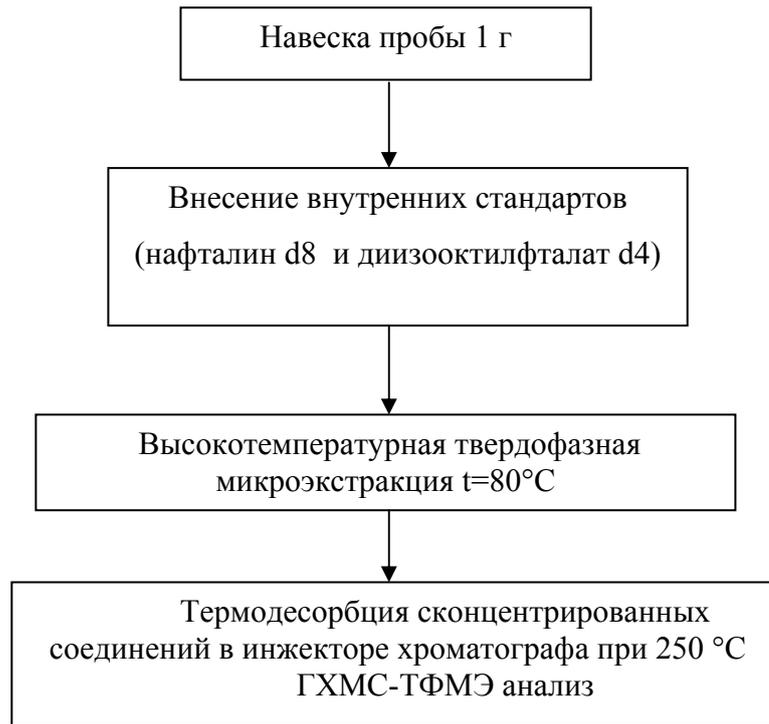


Рисунок 21 - Схема 6 - проведение идентификации летучих соединений в соскобах методом высокотемпературной твердофазной микроэкстракции

По данным, полученным при идентификации компонентов отходов и по результатам моделирования поступления токсических компонентов в контактные среды, составляется предварительное заключение классе опасности отходов, а также о необходимости дальнейшего их обезвреживания с целью снижения содержания в них особо опасных компонентов и предотвращения их миграции в контактные среды.

Однако, в отдельных случаях, в связи с отсутствием достаточного объема сведений об идентифицированных (возможно токсичных) компонентах отходов (параметры острой токсичности, норматива содержания вещества в объектах окружающей среды) такой расчет не может быть объективным и не отражает истинной опасности отхода. В этом случае проводятся дополнительные исследования токсичности отходов биохимическим методом или тестирование на гидробионтах. Полученные экспериментальные данные тестирования используются для окончательного определения класса опасности отходов.

3.2.4 МЕТОДИКА РАСЧЕТА КЛАССА ОПАСНОСТИ ОТХОДОВ ЛОМА ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ

Отходы, образовавшиеся на ОУХО, могут направляться на переработку, захоронение или размещаться на специальных полигонах. В статье 14 Федерального закона «Об отходах производства и потребления» [124] указывается, что перед направлением отходов на переработку или хранение для отходов должен быть определен класс опасности в зависимости от их степени негативного воздействия на окружающую среду. Дальнейшая судьба отходов определяется в зависимости от их класса опасности. Стандартные подходы к вопросу о судьбе отходов бывших объектов по производству ХО недостаточны, так как имеются большие трудности в определении класса их опасности. К отходам объектов по уничтожению ХО должны предъявляться особые требования, потому что места депонирования промышленных отходов ОУХО могут являться источником неблагоприятного воздействия на окружающую среду. Особенности отходов ОУХО являются контакты материалов с компонентами ХО, ограниченные сведения о поведении токсичных химикатов в различных материалах, наличие следовых количеств токсичных веществ, превалирование продуктов их деструкции, наличие компонентов дегазирующих сред. Эти факторы требуют нестандартных подходов к расчету класса опасности отходов ОУХО [125].

В настоящей работе расчетный класс опасности металлических отходов, ранее контактировавших с RVX, прошедших детоксикацию и термическое обезвреживание, рассчитывался на основании данных о составе отходов, и данных полученных при обзорном физико-химическом анализе и скрининговых исследованиях на остаточное загрязнение веществом типа VX. При расчете класса опасности отходов оценивался вклад каждого компонента отхода, исходя из его содержания, токсичности, физико-химических параметров и специфических эффектов. Следует отметить, что ОВ - основной фактор опасности, который определяет принципиальную схему проведения экспериментов, а именно, всесторонний целевой поиск вещества типа VX.

Отнесение отходов к классу опасности для окружающей природной среды (далее - ОПС) расчетным методом осуществлялось на основании показателя (К), характеризующего степень опасности отхода при его воздействии на ОПС, рассчитанного по сумме показателей опасности веществ, составляющих отход (далее компоненты отхода), для ОПС (K_i).

В основу расчета класса опасности отхода положена математико-статистическая модель, основанная на использовании систематизированного набора первичных показателей опасности каждого компонента отхода. Система первичных показателей опасности каждого компонента отхода формируется на основе токсикологических, санитарно-гигиенических и физико-химических параметров, при условии наличия в соответствующей справочной литературе данных по тому или иному показателю опасности для данного компонента [126].

В расчетах класса опасности использовался показатель информационного обеспечения, который учитывает опасность, обусловленную дефицитом данных по первичным показателям опасности для того или иного компонента отхода. Показатель информационного обеспечения рассчитывался путем деления числа установленных показателей (n) на 12 ($N=12$ — количество наиболее значимых первичных показателей опасности компонентов отхода для ОПС). Баллы присваивались в соответствии с вычисляемым диапазоном изменения показателя информационного обеспечения (таблица 14).

Таблица 14 - Ранжирование показателя информационного обеспечения

Диапазоны изменения показателя информационного обеспечения (n/N)	БАЛЛ
$<0,5(n<6)$	1
$0,5-0,7(n=6-8)$	2
$0,71-0,9(n=9-10)$	3
≥ 1	4

Для каждого первичного показателя опасности компонента отхода установлены 4 интервала его значений, либо указаны иные 4 характеристики, которые отвечают четырем уровням опасности компонента отхода [123]. Каждому уровню опасности компонента отхода соответствует определенный балл (таблица 15).

Значение относительного параметра опасности компонента отхода (X) определяли путем деления суммы баллов по всем показателям на число этих показателей.

Таблица 15 - Значимость первичных показателей опасности компонента отхода

№ пп	Наименование первичных показателей опасности компонента отхода	Значения, интервалы и характеристики первичных показателей опасности компонента отхода			
1.	ПДКп (ОДК), мг/кг	<1	1-10	10,1-100	>100
2.	Класс опасности в почве	1	2	3	-
3.	ПДКв (ОДУ, ОБУВ), мг/л	<0,01	0,01-0,1	0,11-1	>1
4.	Класс опасности в воде хозяйственно - питьевого использования	1	2	3	4
5.	ПДКр.х. (ОБУВ), мг/л	<0,001	0,001-0,01	0,011-0,1	>0,1
6.	Класс опасности в воде рыбохозяйственного использования	1	2	3	4
7.	ПДКс.с. (ПДКм.р., ОБУВ), мг/м ³	<0,01	0,01-0,1	0,11-1	>1
8.	Класс опасности в атмосферном воздухе	1	2	3	4
9.	ПДКпп (МДУ, МДС), мг/кг	<0,01	0,01-1	1,1-10	>10
10.	Lg(S, мг/л/ПДКв, мг.л)*	>5	5-2	1,9-1	<1
11.	Lg (C _{нас} , мг/м ³ /ПДКр.з)**	>5	5-2	1,9-1	<1
12.	Lg (C _{нас} , мг/м ³ / ПДКс.с. или ПДКм.р.)**	>7	7-3.9	3,8-1,6	<1.6
13.	Lg Коw(октанол/вода) ***	>4	4-2	1,9-0	<0
14.	LD ₅₀ , мг/кг	<15	15-150	151-5000	>5000
15.	LC ₅₀ мг/м ³	>500	500-5000	5001-50000	>50000
16.	LC ₅₀ ^{водн} , мг/л/96ч	<1	1-5	5.1-100	>100
17.	Биологическая диссимилиация БД=БПК ₅ /ХПК 100%	<0.1	0,01-1,0	1,0-10	>10
18.	Персистентность (трансформация в окружающей природной среде)	Образование более токсичных продуктов, в т.ч. обладающих отдаленными эффектами или новыми свойствами	Образование продуктов с более выраженным влиянием других критериев опасности	Образование продуктов, токсичность которых близка к токсичности исходного вещества	Образование менее токсичных продуктов
19.	Биоаккумуляция (поведение в пищевой цепочке)	Накопление во всех звеньях	Накопление в нескольких звеньях	Накопление в одном из звеньев	Нет накопления
20.	Коэффициент информационного обеспечения	≤6	7-8	10 - 9	>10
21.	Балл	1	2	3	4

Примечание: * S (мг/л) растворимость компонента отхода (вещества) в воде при 20°С;

** $C_{\text{нас}}$ (мг/м³) насыщающая концентрация вещества в воздухе при 20°С и нормальном давлении;

*** K_{ow} коэффициент распределения в системе октанол/вода при 20°С.

Растворимость компонента отхода (S) находится из справочников как растворимость в воде при температуре 20° С.

Если $S = \infty$, то $Lg S/\text{ПДКв} = \infty$, присваивается балл = 1;

Если $S = 0$, то $Lg S/\text{ПДКв} = -\infty$, присваивается балл = 4.

Значения $C_{\text{нас}}$ определяются по таблицам термодинамических данных, и рассчитываются по уравнению:

$$C_{\text{нас}} = M \cdot P \cdot 1000 / 18,3 \text{ мг/м}^3,$$

где:

M – молекулярный вес вещества;

P – давление насыщенных паров при 20°С, мм рт. ст.

Значения ХПК₅ и БПК определяют экспериментальным путем

Перечень компонентов отхода и их количественное содержание (С) устанавливается по данным о составе черных металлов, предоставленным Дирекцией ОУХО и по результатам проведенного количественного физико-химического анализа смывов и соскобов

На основании формул расчета [124] рассчитывали относительный параметр экологической опасности (Z_i):

$$Z_i = 4 X_i / 3 - 1/3, \quad (1),$$

где X_i - усредненный параметр опасности компонента отхода;

На основании унифицированного относительного параметра экологической опасности (Z_i) рассчитывали $lg W_i$ по одной из следующих формул:

$lg W_i = \begin{cases} 4 - 4 / Z_i & \text{Для } 1 < Z_i < 2 \\ Z_i & \text{Для } 2 < Z_i < 4 \\ 2 + 4 / (6 - Z_i), \text{ где} & \text{Для } 4 < Z_i < 5 \\ Z_i = 4 X_i / 3 - 1 / 3. & \end{cases}$

На основании $lg W_i$ определяли W_i . Для некоторых компонентов опасных отходов использовали коэффициенты W_i , приведенные в Приложении 2 [122].

Показатель степени опасности компонента отхода (K_i) рассчитывали как соотношение концентраций компонентов отхода (C_i) с коэффициентом его степени опасности для ОПС (W_i). Коэффициентом степени опасности компонента отхода для ОПС является условный показатель, численно равный количеству компонента отхода,

ниже значения которого он не оказывает негативного воздействия на ОПС. Размерность коэффициента степени опасности для ОПС условно принимается как мг/кг [122].

Показатели степени опасности отдельных компонентов отхода рассчитывали по формулам:

$$K_1 = C_1/W_1; K_2 = C_2 / W_2, \dots K_n = C_n / W_n \quad (2)$$

Где: C_1, C_2, \dots, C_n – концентрация i -го компонента в отходе (мг/кг).

W_1, W_2, \dots, W_n - коэффициент степени опасности i -го компонента отхода (мг/кг)

Суммарный индекс опасности K равен сумме показателей степени опасности для ОПС K_i всех компонентов отхода:

$$K = K_1 + K_2 + K_3 + K_n \quad (3)$$

Для расчета использованы известные коэффициенты опасности отдельных компонентов отхода, приведённые в приложении 2 к Приказу МПР РФ от 15.06.2001 г. N 511. Ранжирование отхода по классам опасности проведено на основании суммарного индекса опасности «К» в соответствии с утвержденными положениями [123] (таблица 16).

Таблица 16 - Классификация опасности отходов для окружающей природной среды по суммарному индексу опасности

Класс опасности отхода	Степень опасности отхода для ОПС (К)
I	$K > 10^4$
II	$10^4 \geq K > 10^3$
III	$10^3 \geq K > 10^2$
IV	$10^2 \geq K > 10$
V	$K \leq 10$

Класс опасности отходов устанавливали по степени возможного вредного воздействия на ОПС при непосредственном или опосредованном воздействии опасного отхода в соответствии с таблицей 17.

Таблица 17 - Ранжирование степени возможного вредного воздействия опасных отходов на окружающую природную среду [125]

N пп	Степень вредного воздействия опасных отходов на ОПС	Критерии отнесения опасных отходов к классу опасности для ОПС	Класс опасности отхода для ОПС
1.	Очень высокая	Экологическая система необратимо нарушена. Период восстановления отсутствует.	I класс Чрезвычайно опасные
2.	Высокая	Экологическая система сильно нарушена. Период восстановления не менее 30 лет после полного устранения источника вредного воздействия.	II класс Высокоопасные
3.	Средняя	Экологическая система нарушена. Период восстановления не менее 10 лет после снижения вредного воздействия от существующего источника.	III класс Умеренно опасные
4.	Низкая	Экологическая система нарушена. Период самовосстановления не менее трех лет.	IV класс Малоопасные
5.	Очень низкая	Экологическая система практически не нарушена.	V класс Практически неопасные

3.2.5 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОБ СМЫВОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

3.2.5.1 Результаты исследования проб смывов с металлических поверхностей оборудования, подготовленного для перебазирования/транспортировки, с целью идентификации в них списочных токсичных химикатов и общепромышленных загрязнителей

Идентификация соединений-загрязнителей в пробах смывов с металлических поверхностей проводилась методом ГХМС в соответствии с п.2.5. На рисунках 18 и 19 представлены масс-хроматограммы экстрактов из тампонов органическими растворителями, полученные при исследовании на содержание летучих органических соединений проб смывов 5.4 и 7.4 (таблица 7).

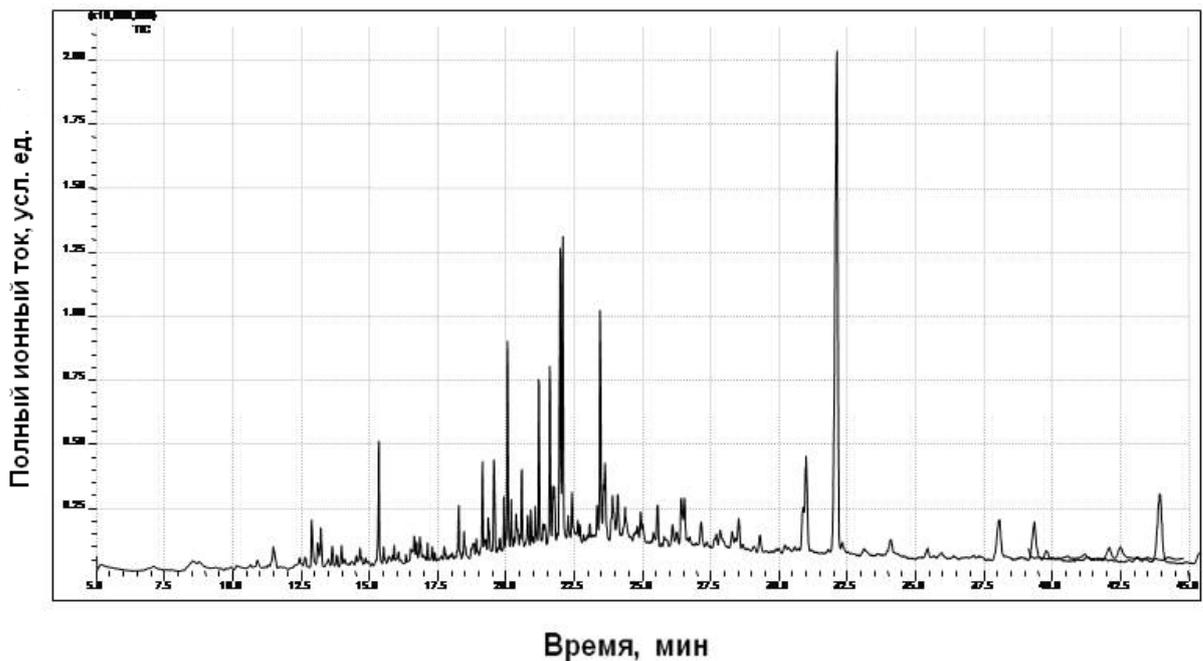


Рисунок 18 - Масс-хроматограмма фракции летучих органических соединений, полученная при ГХМС анализе экстракта органическими растворителями из образца смыва № 5.1

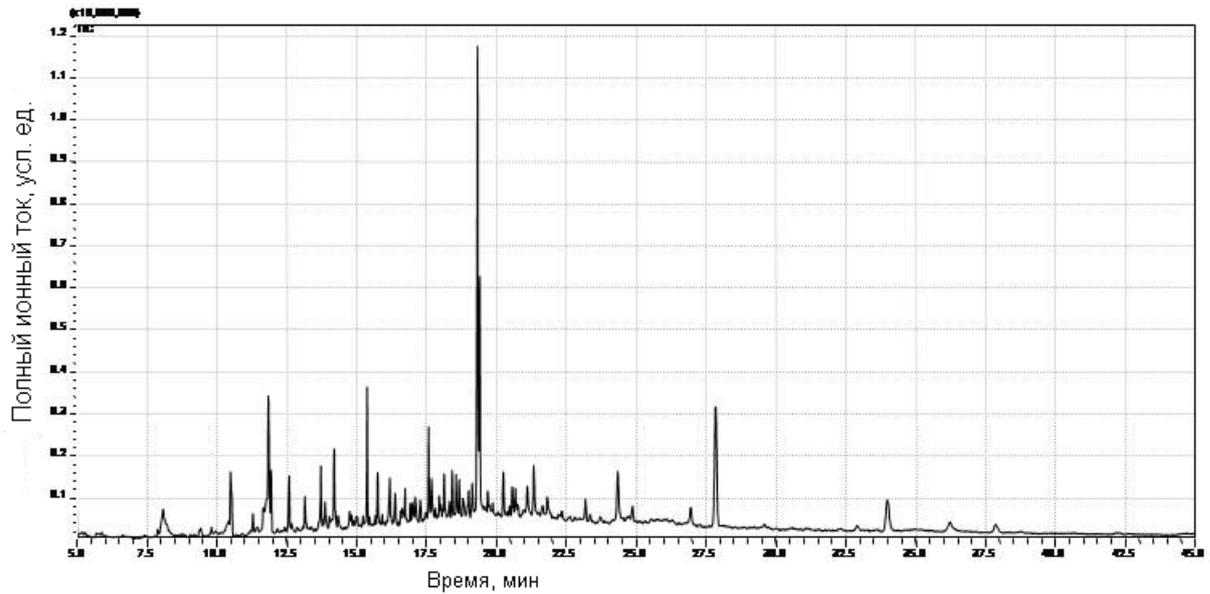


Рисунок 19 - Масс-хроматограмма фракции летучих органических соединений, полученная при ГХМС анализе экстракта органическими растворителями из образца смыва № 7.1

На рисунках 20 и 21 в качестве примера, представлены масс-хроматограммы, полученные при анализе силилированных проб 5.2 sil и 7.2 sil для определения содержания в них нелетучих органических соединений.

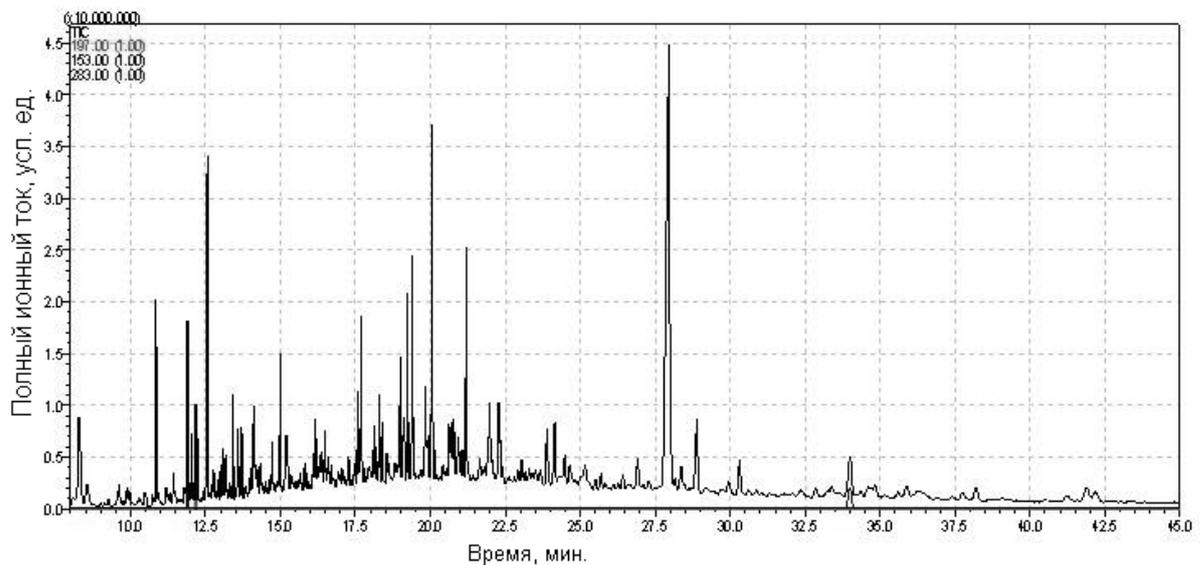


Рисунок 20 - Масс-хроматограмма фракции нелетучих органических соединений, полученная при ГХМС анализе образца смыва 5.2 sil

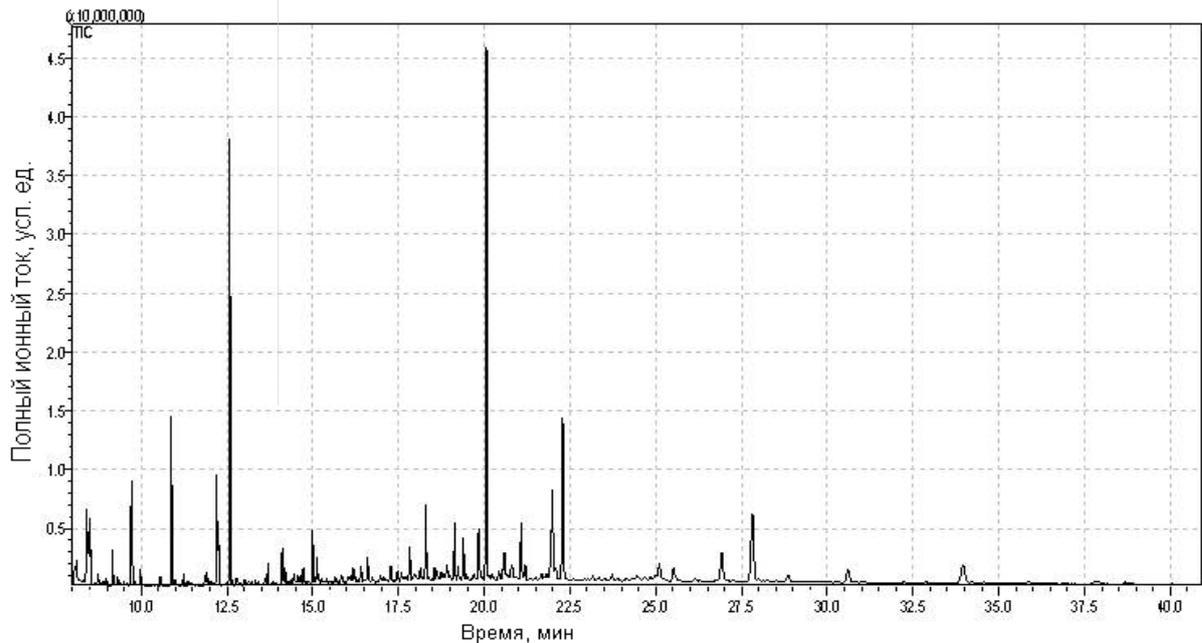


Рисунок 21 - Масс-хроматограмма нелетучих органических соединений, полученная при ГХМС анализе образца смыва 7.2 sil

В экстракте из пробы смывов т.5, полученном из вытяжки ТРИС-буфером, (раздел 2.5.3 схема 2) в режиме автоматического поиска с помощью системы AMDIS отравляющего вещества RVX и списочных соединений не идентифицировано.

В экстракте ТРИС буфером из пробы смывов т.7 (раздел 2.4.2, схема 2) в режиме автоматического поиска с помощью системы AMDIS идентифицирован метилдиэтанолламин, входящий в список соединений, контролируемых по Конвенции. Присутствие метилдиэтанолламина подтверждено в режиме «ручной» обработки хроматограммы.

В режиме автоматического поиска списочных соединений также были обработаны хроматограммы экстрактов их проб смывов органическими растворителями (ацетонитрилом и дихлорметаном). На основании полученных данных и после «ручной» проверки масс-спектральных данных было сделано заключение, что в экстрактах из проб смывов в точках отбора 5 и 7 не обнаружено летучих списочных токсичных химикатов (ориентировочный предел обнаружения в рамках обзорного анализа 0,01 мкг/дм³).

При анализе проб смывов на содержание нелетучих органических соединений в автоматическом режиме в образце с шифром «7.2 sil» идентифицированы следующие продукты разложения RVX: *изо*-пропилметилфосфоновой кислоты (*и*ПрМФК), МФК и *и*БМФК. При обработке масс-спектрометрических данных «вручную» было

подтверждено наличие в пробе МФК и *и*БМФК. Присутствие *и*ПрМФК в пробе при «ручной» обработке масс-спектральных данных не было подтверждено.

На рисунке 22 представлен участок хроматограммы пробы с шифром «7.2 sil», реконструированной по характеристичным для *и*БМФК и МФК масс-фрагментам.

Количественная оценка содержания нелетучих списочных соединений была проведена с использованием метода абсолютной калибровки с использованием стандартов МФК и *и*БМФК. По результатам измерения было определено содержание *и*БМФК в экстракте из пробы смывов т.7 (внутренняя поверхность камеры шлюзования), и пересчитано на единицу площади поверхности. Содержание *и*БМФК составило 0,05 мкг/дм². Рассчитанное содержание МФК на единицу поверхности составило 0,02 мкг/дм².

В пробе смывов с поверхности технологического оборудования стенда залива реагента (поддон тележки т.5) нелетучих списочных токсичных химикатов не обнаружено (ориентировочный предел обнаружения нелетучих органических соединений в рамках обзорного анализа 0,1-0,05 мкг/дм²)

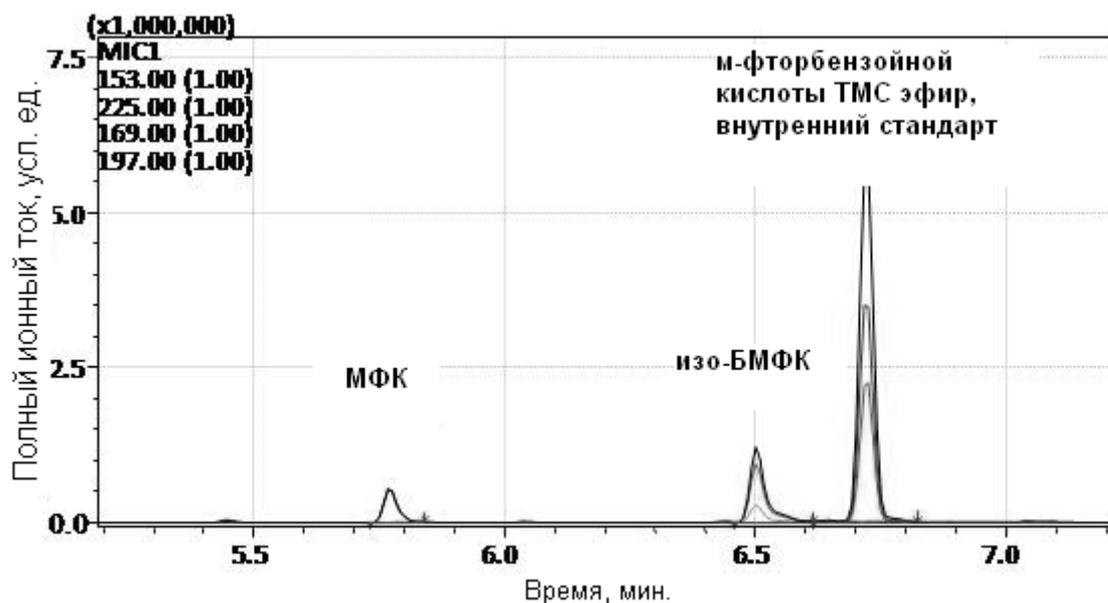


Рисунок 22 - Масс-хроматограмма, реконструированная по характеристичным ионам для МФК (m/z 225), *и*БМФК (m/z 153, 169) и мета-фторбензойной кислоты (m/z 153, 197). Шифр пробы «7.2 sil»

Экстракты 5.3 и 7.3 (раздел 2.5.1 таблица 7) использовались для целевого поиска списочных соединений и, в частности, для определения возможного присутствия RVX в пробах. В этих экстрактах сначала проводили концентрирование легколетучих

органических соединений из паровой фазы на микроволокно в соответствии с процедурой, изложенной в разделе 2.5.3.2. Затем проводили экстракцию смесью растворителей, экстракт упаривали и анализировали методом ГХМС. Полученные данные обрабатывали с помощью программы AMDIS и библиотеки OCAD.

При проведении исследования оказалось, что ТРИС активно сорбируется на микроволокно и значительная часть хроматограммы перекрыта пиком трис(гидроксиметил)аминометана. Тем не менее, использованный метод концентрирования при «ручной» обработке масс-спектрометрических данных с использованием библиотеки NIST 05 подтвердил наличие в пробах смывов ряда соединений, определенных при обзорном анализе экстрактов, сделанных смесью органических растворителей. Так N,N-диэтил-2-аминоэтанол был определен в и в паровой фазе и в экстракте органическими растворителями из пробы 7. Также были идентифицированы спирты (октанол, нонанол), альдегиды (нонаналь, деканаль), жирные кислоты (C9-C18), эфиры (трибутилфосфат, дифенилкрезилфосфат, бутил цитрат, эфиры ди-, триэтиленгликоля и др.), фталаты. В результате проведенной экстракции из тампонов ТРИС-буфером с последующим концентрированием органических соединений на микроволокно, была получена дополнительная информация о составе пробы.

В таблицах 1 и 2 (Приложение 1) представлены химические соединения, идентифицированные в рамках обзорного анализа с использованием библиотеки масс-спектров NIST05 в образцах смывов, отобранных в точках 5 и 7. Идентификацию соединений проводили на основании интерпретации полученных масс-спектральных данных в «ручном» режиме и значений хроматографических индексов удерживания (RI), рассчитанных с использованием как программного обеспечения GCMS Solution, так и с использованием аддитивных схем, описанных в работе [127]. Для определения индексов удерживания идентифицированных соединений в качестве реперных компонентов использовали смесь n-алканов (C₉-C₃₀). Смесь алканов хроматографировали при условиях проведения обзорного анализа. Индексы использовались для предотвращения грубых ошибок при идентификации. Идентификация считалась достоверной при 80% совпадении полученного масс-спектра с библиотечным и при условии различия определенных индексов удерживания с индексами удерживания в базе данных NIST не более чем на 50 ед. (при условии наличия RI в базе данных). Идентифицированные соединения в таблицах разбиты на отдельные группы по классам соединений. Количественная оценка содержания идентифицированного соединения проводилась по отношению к внутреннему стандарту.

Результаты физико-химического анализа проб смывов с поверхностей технологического оборудования, прошедшего дегазацию и подготовленного к перебазированию на другой объект:

- в пробах смывов с поверхности технологического оборудования стенда залива реагента (точка 5) и с поверхности технологического оборудования камеры шлюзования (точка 7) не обнаружены летучие органические соединения, «генетически» связанные RVX (ориентировочный предел обнаружения в рамках обзорного анализа 0,01-0,1 мг/дм²).

- в пробе смывов с поверхности технологического оборудования стенда залива реагента (поддон тележки т. 5) не обнаружено нелетучих списочных соединений (ориентировочный предел обнаружения нелетучих органических соединений в рамках обзорного анализа 0,01-0,05 мкг/дм²).

- в пробе смывов с поверхности технологического оборудования камеры шлюзования (точка 7) в концентрации 0,05 мкг/дм² обнаружен *O*-изобутил метилфосфонат – продукт распада RVX. В пробе также идентифицирована метилфосфоновая кислота - маркер ФОВ, в концентрации 0,02 мкг/дм². Обнаруженные соединения свидетельствуют о контакте исследованных поверхностей с RVX. Идентификация и количественное определение *O*-изобутил метилфосфонат и метилфосфоновой кислоты достоверны, так как подтверждены с использованием образцов сравнения.

- органические соединения, идентифицированные в пробах, относятся как к общепромышленным загрязнителям, так и к загрязнителям, характерным для предприятий, связанных с производством, хранением и уничтожением ХО. В исследованных образцах обнаружены алифатические и ароматические углеводороды, жирные спирты и кислоты, альдегиды, эфиры жирных карбоновых кислот, фталаты и другие промышленные загрязнители (диапазон концентраций 0,01-3,0 мкг/дм²). Их источниками могут быть технологические среды, химическое сырье, дегазирующие и моечные растворы (метилдиэтаноламин) и др.

На основании комплексной оценки данных, полученных в результате физико-химических исследований, биохимических исследований проб по методам Хестрина и Элмана и исследования проб смывов на тест-культурах (клеточных культурах и гидробионтах) было сделано заключение, что загрязнение поверхности продегазированного оборудования можно характеризовать как «малоопасное» для человека и окружающей среды.

3.2.6 РЕЗУЛЬТАТЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СМЫВОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОТХОДОВ, РАНЕЕ ИМЕВШИХ КОНТАКТ С RVX, ПОСЛЕ ДЕГАЗАЦИИ И ТЕРМООБЕЗВРЕЖИВАНИЯ

В рамках проводимого экоаналитического контроля пробы смывов с поверхности лома металлических отходов после дегазации и термообезвреживания анализировали в лаборатории ОУХО в соответствии с МВИ № 031-04-222-07. Газохроматографический анализ проводили с использованием комплекса фирмы «Agilent Technologies» (США) и термодесорбера «DYNATHERM» модель АСЕМ 9300. В результате проведенного целевого определения установлено, что уровень загрязнения веществом типа VX поверхности лома металлов не превышает 1×10^{-6} мг/дм² (чувствительность метода анализа 1×10^{-6} мг/дм²). Уровень загрязнения веществом типа VX поверхности одного боеприпаса составляет $1,4 \times 10^{-6}$ мг/дм², что не превышает ПДУ (2×10^{-6} мг/дм²). Уровень загрязнения веществом типа VX поверхности металлических частей обрешеток не превышает 1×10^{-6} мг/дм².

Результаты идентификации соединений–маркеров RVX и обзорного анализа экстрактов из смывов приведены ниже. На рисунках 23 и 24 представлены хроматограммы, фракции летучих органических соединений, полученные при ГХМС исследовании цетонитрильных вытяжек из образцов смыва с металлических деталей обрешетки и смыва с боеприпаса после термообезвреживания.

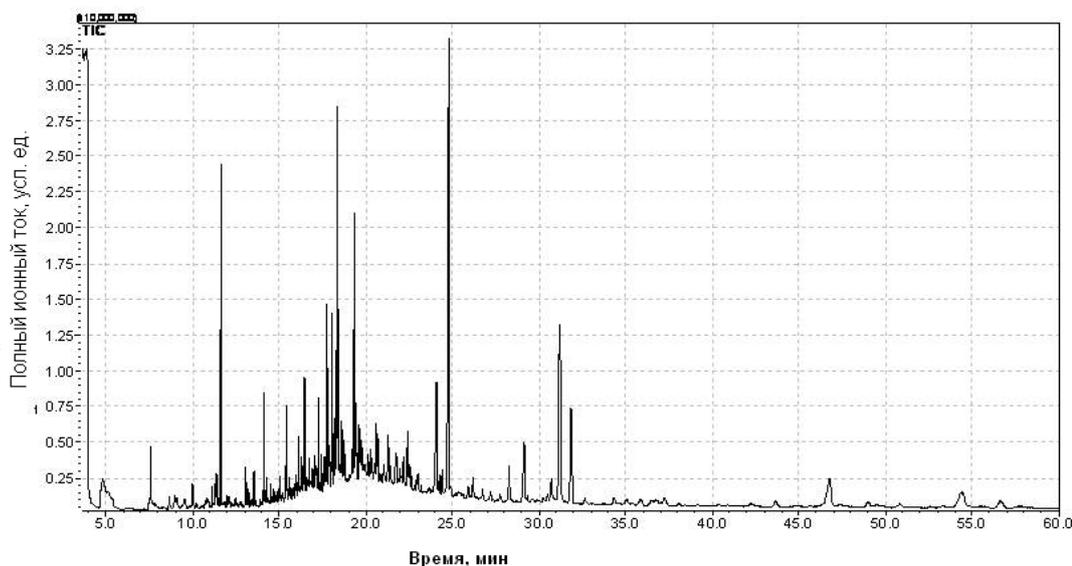


Рисунок 23 - Масс-хроматограмма фракции летучих органических соединений, полученная при ГХМС анализе ацетонитрильной вытяжки образца смыва с металлических деталей обрешетки после термообезвреживания

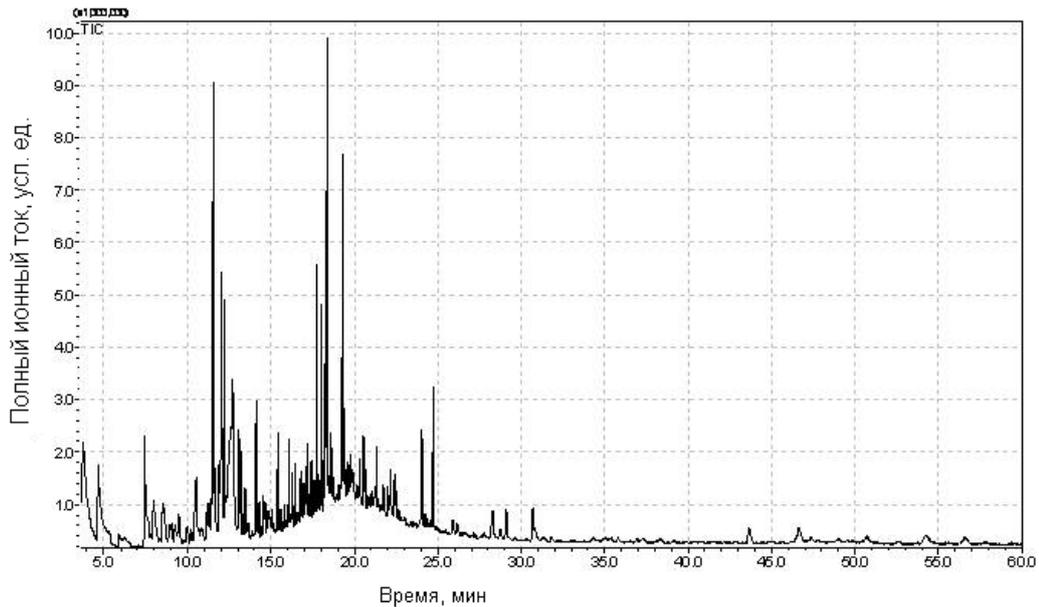


Рисунок 24 - Масс-хроматограмма фракции летучих органических соединений, полученная при ГХМС анализе ацетонитрильной вытяжки образца смыва с боеприпасов после термообезвреживания.

В таблицах 3 и 4 (Приложения 1) представлены химические соединения, идентифицированные в образце смыва с металлических деталей обрешетки после термообезвреживания в рамках обзорного анализа с использованием библиотеки масс-спектров NIST05.

В результате проведенных исследований в ацетонитрильном экстракте из пробы смывов с обрешетки идентифицирован продукт разложения RVX – N,N-диэтиламиноэтантол в концентрации 0,02 мг/дм².

В пробе смыва с поверхности снаряда идентифицированы продукт разложения RVX – N,N-диэтиламиноэтантол в концентрации 0,01 мг/дм² и изобутилметилфосфоновая кислота в концентрации <0,01 мг/дм².

В ходе обзорного анализа в пробе смыва с обрешетки идентифицирован значительное количество токсичных соединений: ксилол, изомеры триметилбензола, 4-метилфенол, фенилэтиловый спирт, 2,4'-бисфенол, 2-феноксиэтанол, бензилбензоат, целый ряд азотсодержащих соединений, полиароматические углеводороды (нафталин, метил-нафталины, антрацен, пирен, флуорантен)

В образце смыва с боеприпасов после термообезвреживания идентифицированы триметилбензол, 4-метилфенол, фенокисиэтанол, бензальдегид, фенилэтиловый спирт, полиароматические углеводороды (нафталин, метил-нафталинн, антрацен, пирен, флуорантен, 2-изопропил-10-метилфенантрен), азотсодержащие соединения: N-фенил- 1-

нафтиламин, N-трет-бутилэтиламин, 3-этил-5-метилпиридин, N,N-дибутилформамид, 2,4,6-триметилпиридин. В пробах также идентифицированы спирты, кетоны, альдегиды, кислоты, фталаты, предельные углеводороды.

3.2.7 РЕЗУЛЬТАТЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОБ СОСКОБОВ С БОЕПРИПАСОВ, РАНЕЕ СНАРЯЖЕННЫХ RVX, И С МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ДЕТАЛЕЙ ОБРЕШЕТОК СНАРЯДОВ ПОСЛЕ ТЕРМООБЕЗВРЕЖИВАНИЯ

Целью физико-химического исследования была санитарно-химическая оценка качества обезвреживания корпусов химических боеприпасов. При проведении санитарно-химических испытаний на ОУХО был проведен скрининг отходов корпусов боеприпасов и металлических частей обрешеток снарядов на загрязнение остаточными количествами RVX биохимическим методом с использованием МУК № 4.1.69-2004. В пробах соскобов с металлических частей обрешеток – вещество RVX биохимическим методом обнаружено не было. Было показано, что уровень загрязнения веществом типа VX поверхности термообезвреженного металлического лома корпусов авиационных боеприпасов и металлических частей обрешеток снарядов, хранящихся на ОУХО, не превышает ПДУ (2×10^{-6} мг/дм²).

Методом ГХМС в рамках обзорного исследования в экстрактах из соскобов, полученных по схемам 4 и 5 остаточное количество RVX на уровне выше 0,05 мкг/г определено не было.

Было проведено определение интегральных характеристик исследованных образцов соскобов. Результаты представлены в таблице 18. Высокое содержание органических среднелетучих и нелетучих соединений в образце соскоба с боеприпасов может быть связано с недостаточным соблюдением условий термообезвреживания (температуры, времени обжига).

На рисунке 25 представлена масс-хроматограмма фракции летучих органических соединений, полученная при ГХМС анализе ацетонитрильной вытяжки образца соскоба с металлических деталей обрешетки после термообезвреживания.

Таблица 18 - Интегральные показатели исследованных проб соскобов

№	Характеристика пробы	Содержание воды и легколетучих соединений, % от исходной массы	Содержание органических среднетлетучих и нелетучих соединений, % от исходной массы	Минеральный остаток, % от массы высушенной при 105°C пробы
1	Соскоб с внутренней поверхности боеприпасов после термообезвреживания	5,1	10,1	90,0
2	Соскоб с металлических деталей обрешетки после термообезвреживания	0,1	не обнаружено	99,9

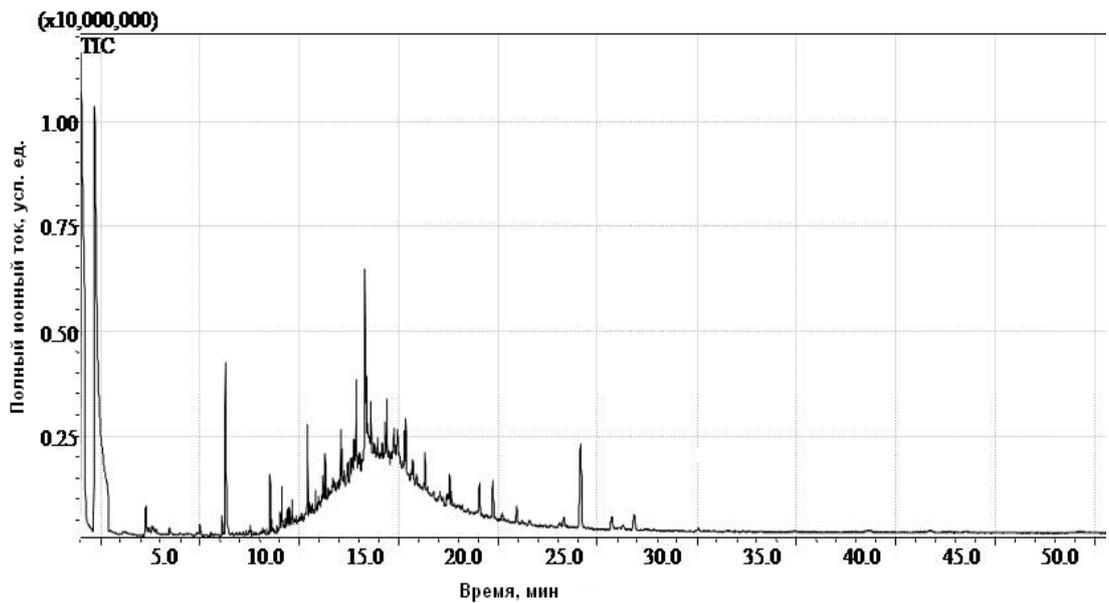


Рисунок 25 - Масс-хроматограмма фракции летучих органических соединений, полученная при ГХМС анализе ацетонитрильной вытяжки из образца соскоба с металлических деталей обрешетки после термообезвреживания

В таблице 5 (Приложение 1) представлены химические соединения, идентифицированные в образце соскоба с металлических деталей обрешетки после термообезвреживания в рамках обзорного анализа с использованием библиотеки масс-спектров NIST05. В таблице суммированы результаты анализов, проведенных по различным схемам, описанным выше.

При анализе летучих соединений в экстракте из соскоба с металлических деталей обрешетки, прошедших термообезвреживание были идентифицированы изобутилметил метилфосфонат, 2-диэтиламиноэтанол, бис[2-(диэтиламино)этил]дисульфид. Также

идентифицирован целый ряд производных пиридина. В силилированном экстракте определены следовые количества МФК и *и*БМФК (менее 0,01 мг/кг).

При ГХМС анализе ацетонитрильной вытяжки образца соскоба с металлических деталей обрешетки был идентифицирован ряд аминоэтилморфолинов. На рисунке 26 представлен участок реконструированной по иону с массовым числом m/z 100 (характеристичный ион аминоэтилморфолинов) масс-хроматограммы, представленной на рисунке 27, иллюстрирующий серию аминоэтилморфолинов. Ориентировочное суммарное содержание аминоэтилморфолинов в образце соскоба с металлических деталей обрешетки не превышает 0,15 мг/кг.

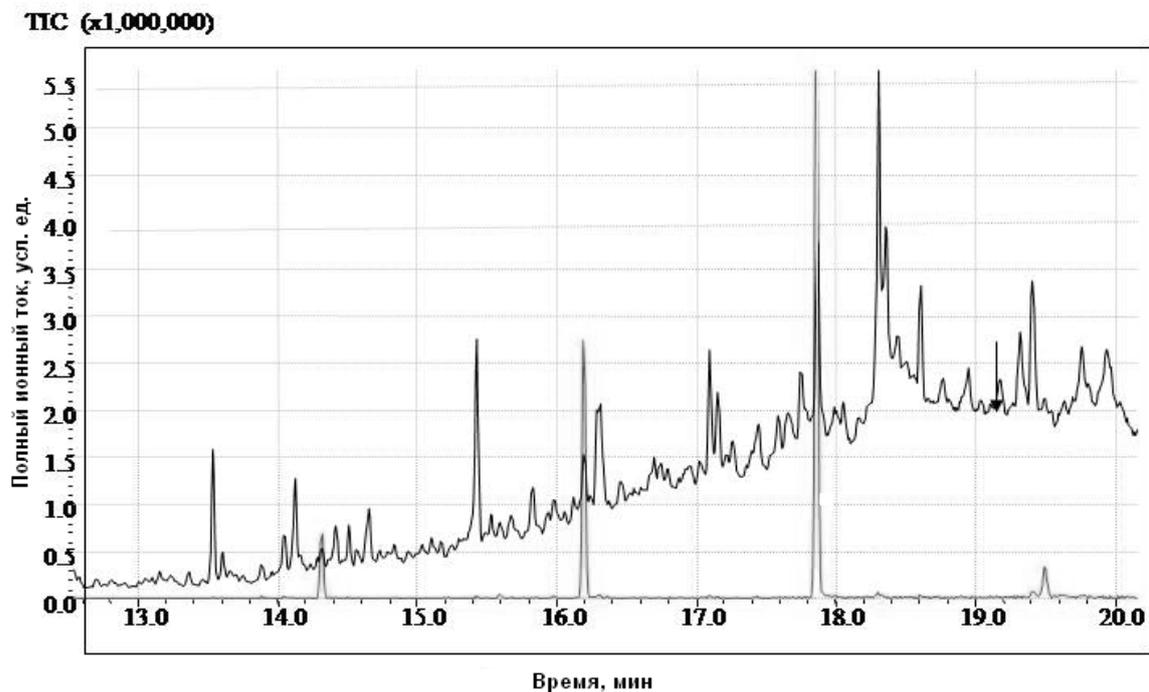


Рисунок 26 - Участок масс-хроматограммы фракции летучих органических соединений, реконструированной по иону с массовым числом m/z 100

В экстракте из соскоба с металлических деталей обрешетки 1М ТРИС буфером с $pH=9$ из пробы соскоба с обрешетки (приготовленном согласно разделу 2.4.3) в режиме «ручной» обработки хроматограммы был идентифицирован изобутилметил метилфосфонат.

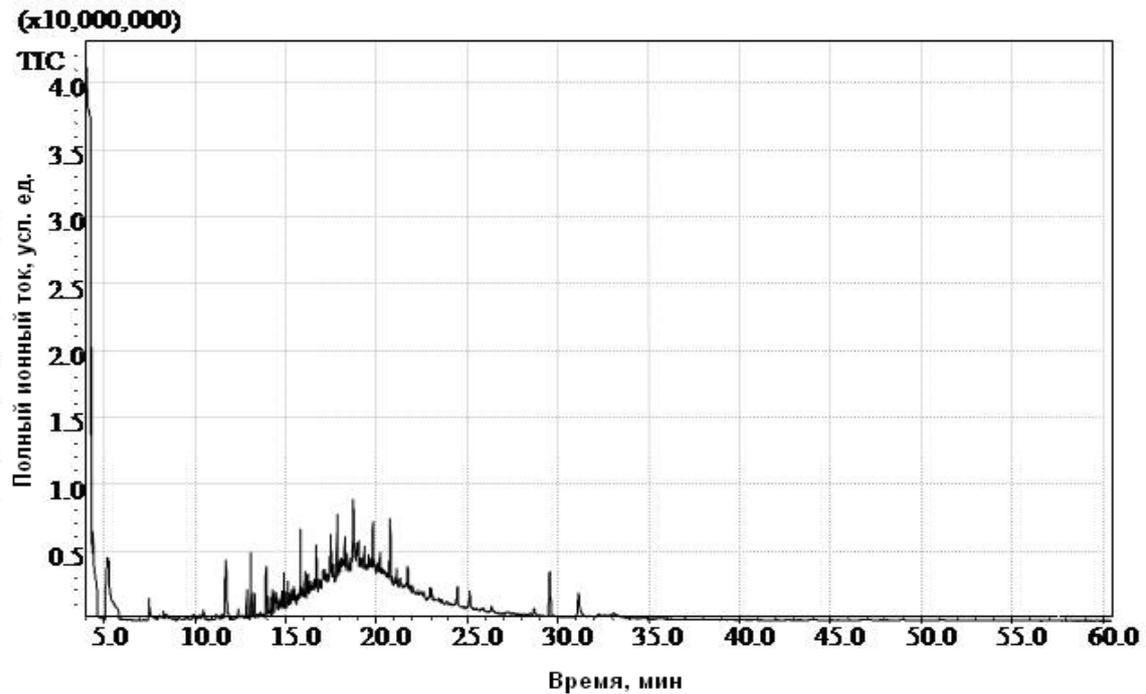


Рисунок 27 - Масс-хроматограмма фракции летучих органических соединений, полученная при ГХМС анализе ацетонитрильной вытяжки из образца соскоба с боеприпасов после термообезвреживания

При проведении идентификации по результатам ГХМС анализа было установлено, что в образце соскоба с боеприпасов присутствуют полиароматические углеводороды (ПАУ). Целевое определение ПАУ в образце соскоба с боеприпасов проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с детектором диодная матрица.

В таблице 19 представлены результаты целевого определения ПАУ в образце соскоба с боеприпасов после термообезвреживания методом ВЭЖХ. Калибровочные определения проводили по стандартной смеси, содержащей 16 определяемых полиароматических соединений ПАУ.

Следует отметить, что суммарное содержание ПАУ ориентировочно в 4 раза превышает измеренное, т.к. на хроматограммах зарегистрировано большее количество производных ПАУ, то есть составляет примерно 8,4 мг/кг. В отсутствии соответствующих стандартных образцов точную концентрацию этих соединений в пробе рассчитать не представляется возможным.

Дополнительно был проведен целевой анализ на содержание полихлорированных бифенилов (ПХБ) в образце соскоба с боеприпасов методом ГХМС. По результатам определения не выявлено наличия в образце соскоба с боеприпасов ПХБ в концентрации выше 0,002 мг/кг.

Таблица 19 - Полиароматические углеводороды, идентифицированные в образце соскоба с боеприпасов после термообезвреживания

№№ пп	Идентифицированное соединение	Ориентировочное содержание, мг/кг
1	Аценафтилен	0,025
2	Аценафтен	0,050
3	Антрацен	0,022
4	Бенз(а)антрацен	0,067
5	Бенз(а)пирен	0,047
6	Бензо(g,h,i)перилен	0,066
7	Бенз(b)флуорантен	0,053
8	Бенз(k)флуорантен	0,035
9	Дибензо(a,h)антрацен	0,004
10	Индено (1.2.3-cd)пирен	0,065
11	Фенантрен	0,370
12	Флуорантен	0,450
13	Флуорен	0,440
15	Пирен	0,261
16	Хризен	0,149
	Суммарное содержание	2,104

В экстракте 1М ТРИС буфером с рН=9 из проб соскобов с внутренней поверхности снарядов (раздел 2.4.3) идентифицированы изобутилметил метилфосфонат и *бис*[2-(диэтиламино)-этил] дисульфид.

В таблице 6 (Приложение 1) представлены химические соединения, идентифицированные в образце соскоба с боеприпасов после термообезвреживания в рамках обзорного анализа с использованием библиотеки масс-спектров NIST 05 и в рамках целевого анализа на содержание ПАУ.

В силилированном экстракте из соскоба с боеприпаса идентифицирована *и*БМФК в концентрации <0,01 мг/кг.

Результаты исследования паровой фазы над соскобами методом высокотемпературной твердофазной микроэкстракции

В таблицах 7 и 8 (Приложения 1) представлены химические соединения, идентифицированные в рамках обзорного анализа паровой фазы над пробами соскобов с обрешетки и со стенок снарядов (соответственно) в условиях высокотемпературной микроэкстракции на волокно с использованием библиотеки масс-спектров NIST 05. Количественная оценка идентифицированных соединений не проводилась. В таблице 20 представлены результаты определения металлов атомно-абсорбционным методом в пробах соскобов.

Таблица 20 - Результаты определения содержания металлов атомно-абсорбционным методом в пробах соскобов

Номер п/п	Наименование показателя	Содержание металлов в пробах соскобов, мг/кг	
		Снаряды	Обрешетка
1	Массовая доля цинка	530,0	1200,0
2	Массовая доля никеля	440,0	420,0
3	Массовая доля хрома	98,0	280,0
4	Массовая доля кадмия	<0,02	< 0,02
5	Массовая доля свинца	<0,4	<0,4
6	Массовая доля мышьяка	<2,0	<2,0
7	Массовая доля сурьмы	< 200	<200
8	Массовая доля ртути	<0,02	<0,02
9	Массовая доля олова	<40	<40
10	Массовая доля кобальта	<0,02	<0,02
11	Массовая доля меди	530,0	520,0
12	Массовая доля марганца	25	40
13	Массовая доля железа	720,0	860

По результатам физико-химического анализа объединенных проб соскобов с внутренних поверхностей корпусов боеприпасов и металлических частей обрешеток снарядов после термообезвреживания было сделано следующее заключение:

- в пробе соскобов с внутренней поверхности боеприпасов около 5 % по массе составляют вода и летучие органические соединения (суммарно) и около 10% нелетучие и труднолетучие органические соединения. При максимальной температуре прокаливании 500 °С суммарная убыль массы составляет 15%. что указывает на «недожиг» содержимого боеприпаса.

- в пробе соскобов с внутренней поверхности боеприпасов идентифицированы продукты превращения RVX: *N,N*-диэтиламиноэтанол, изобутилметил метилфосфонат, бис[2-(диэтиламино)этил]дисульфид, изобутилметилфосфоновая кислота в концентрации

<0,01 мг/кг. Также в пробе идентифицированы полиароматические углеводороды (ПАУ) Методом ВЭЖХ было проведено количественное определение ПАУ, которое составило 8,4 мг/кг. Именно летучие и среднелетучие органические соединения рассматривались при определении класса опасности отходов как основной источник опасности. Причем наиболее токсичными из обнаруженных соединений являются полиароматические углеводороды, особенно, бенз(а)пирен.

- в паровой фазе над пробой с внутренней поверхности боеприпаса идентифицированы: бензол, толуол, хлорбензол, ксилолы и другие алкилбензолы, альдегиды $C_6 - C_9$, предельные углеводороды $C_7 - C_{16}$, полиароматические углеводороды. При обзорном анализе общепромышленных загрязнителей определен ряд пиридиновых соединений, алифатические спирты и альдегиды, различные эфиры, в частности фталаты.

В лаборатории объекта УХО методом газовой хроматографии с пламенно-фотометрическим детектированием в смывах с внутренней поверхности одного боеприпаса был обнаружен RVX на уровне ниже ПДУ ($1,3 \times 10^{-6}$ мг/дм²).

- пробе соскобов с металлических деталей обрешетки после термообезвреживания вода составляет около 0,1% по массе. При максимальной температуре прокаливании 500°C убыль массы пробы не отмечена. Таким образом, нелетучие и труднолетучие органические соединения составляют не более 0,1% по массе.

- в экстракте из пробы смывов с обрешетки идентифицирован продукт разложения RVX – N,N-диэтиламиноэтантол в концентрации 0,02 мг/дм².

- при обзорном анализе в пробе соскоба с обрешетки идентифицированы следующие соединения: алифатические спирты, альдегиды, кетоны и кислоты, полиароматические углеводороды, ряд аминоэтилморфолинов, фталаты и целый ряд пиридиновых соединений.

- в паровой фазе над пробой соскоба с обрешетки идентифицированы алифатические спирты, альдегиды, предельные углеводороды $C_9 - C_{17}$, толуол, феноксиэтанол.

- в паровой фазе над пробой соскобов над боеприпасом идентифицированы: бензол, толуол, хлорбензол, ксилолы и другие алкилбензолы, альдегиды $C_6 - C_9$, предельные углеводороды $C_7 - C_{16}$, полиароматические углеводороды, N,N-диэтилформамид.

- как следует из таблицы 17, основную матрицу металлических отходов составляет железо. Также велика доля марганца, меди, цинка, никеля и хрома, что характерно для легированных сталей.

3.3 РАСЧЕТ КЛАССА ОПАСНОСТИ ОТХОДОВ

Разработанные схемы проведения физико-химического анализа позволили идентифицировать и количественно оценить содержание как токсичных, так и общепромышленных загрязнителей в пробах смывов с металлических частей боеприпасов и обрешеток и в соскобах.

В данной работе расчет класса опасности токсичных металлических отходов, подлежащих паспортизации по Приказу МПР РФ от 15 июня 2001 г. № 511 [128] проводился с использованием данных, полученных на ОУХО при биохимическом скрининге загрязненности отходов RVX, газохроматографическом определении RVX в смывах, данных тестирования интегральной токсичности металлоотходов на гидробийонтах и данных, полученных в результате физико-химического исследования проб.

Данные об основном составе отходов, представленные администрацией ОУХО, свидетельствуют, что отходы представляют собой легированную сталь. С целью оценки класса опасности отходов корпусов боеприпасов, ранее снаряженных веществом типа VX расчетным методом, на ОУХО было определено массовое количество окалины в составе металла после термической обработки экспериментальным путем.

С этой целью проведено:

- получение опытного образца металлического лома с помощью плазменной резки от корпуса боеприпаса, ранее снаряженного веществом типа VX после термической обработки;
- взвешивание «опытного образца» с окалиной;
- механическое удаление слоя окалины (с обеих сторон);
- взвешивание «опытного образца» без окалины;
- расчет веса окалины.

Экспериментальная оценка весового содержания отхода для определения массового количества компонентов, входящих в состав окалины показала: в 1 кг отходов содержится основного металла (сталь высоколигированная) 997,39 г и окалины 2,61 г.

При формировании перечня приоритетных компонентов металлических отходов среди всех идентифицированных соединений (см. раздел 3.2.4 и Приложение 1) для расчета индексов опасности был использован принцип отбора:

- наиболее токсичные компоненты;

- присутствующие в относительно большом количестве;
- суммировании компонентов отхода, относящихся к одним гомологическим группам и присутствующих в отходах в малом количестве. Для удобства проведения расчетов идентифицированные соединения в таблицах были сгруппированы по гомологическим группам.

Используя полученные данные, был составлен перечень идентифицированных соединений и расчет их содержания в металлических отходах корпусов боеприпасов, ранее снаряженных RVX. Данные представлены в таблице 9 Приложения 1.

В связи с низким количественным содержанием ряда компонентов, количественная величина ряда соединений суммирована, исходя из принципа принадлежности химических соединений к определенным гомологическим группам. Следует отметить, что большинство идентифицированных в пробах компонентов недостаточно охарактеризованы первичными токсиколого-гигиеническими показателями (в доступной литературе). В этой связи проводился расчет объединенной группы соединений (с близкими физико-химическими свойствами) по расчетным индексам токсичности, установленным на основании токсиколого - гигиенических параметров наиболее изученных представителей. Результаты расчета показателей опасности компонентов токсичных отходов лома металлических корпусов боеприпасов, ранее снаряженных RVX представлены в таблице 21.

Таблица 21 - Результаты расчета показателей опасности компонентов токсичных отходов лома металлических корпусов боеприпасов, ранее снаряженных RVX

Компонент	Сод., %	Ci (мг/кг)	Xi	Zi	lgWi	Wi (мг/кг)	Ki
1	2	3	4	5	6	7	8
Железо (Fe) осн.состав	97,39	973900	4	5	6	56234	17,34
Железо (Fe) железо окалины	0,769	768,752	4	5	6	56234	0,014
Ацетамид	0,0275	27,5	2,67	3,22	3,22	1668	0,017
Алифатические фталаты	0,0133	13,323	2	2,33	2,33	215	0,062
Жирные кислоты (нонановая, декановая, гексадекановая кислота)	0,005	5,1	3,09	3,79	3,79	6136	0,001
Амиды карбоновых кислот(N,N-диметил- формамид, N,N-диэтил-3- метилбензамид)	0,004	4,1	2,4	2,4	2,6	398	0,010

Продолжение табл. 21

1	2	3	4	5	6	7	8
Спирты (гексан-2,5-диол, пентандиол)	0,007	6,4	2,7	3,2	3,2	1668	0,003
Нафталин	0,002	2	1,8	1,8	2,1	1256	0,016
2-Этилнафталин	0,001	0,6	1,8	1,8	2,1	126	0,005
Ароматические углеводороды (бензол)	0,0007	0,7	2,13	2,5	2,5	316,2	0,002
Гетероциклические соединения (пиридины, фураны)	0,0046	4,6	2,166	2,55	2,55	359	0,013
Простые эфиры (2-Феноксизтанол, диизопропиловый эфир)	0,004	3,7	3,57	4,43	4,43	26826,9	0,0001
Альдегиды (деканаль, нонаналь)	0,0016	1,6	2,5	2,5	2,7	501	0,003
Октан-2,5-дион (алифатические дикетоны)	0,005	4,9	2,8	2,8	3,4	2512	0,002
Предельные углеводороды	0,0007	0,7	3,5	4,33	4,33	21544	0,0001
ПАУ(14 соединений в окалине: антрацен, пирен и т.д. С<0,5мг/кг)	0,0055	5,471	2	2	2,8	631	0,009
Бенз(а)пирен*(в окалине)	4,70E-05	0,047	1,6	1,8	1,778	60	0,001
Трибутилфосфат	0,001	0,9	2,33	2,78	2,78	599,5	0,002
9,10-антрацендион (антрахинон)	0,001	0,9	2,5	2,5	3	1000	0,001
Фенол	0,0002	0,2	2	2,33	2,33	215,4	0,00093
Цинк	0,566	565,89	2,79	3,38	3,38	2404	0,235
Никель	0,47	469,79	2,71	3,29	3,29	1928	0,244
Хром	0,105	104,64	1,75	2	2	100	1,046
Медь	0,566	565,89	2,79	3,38	3,38	2404	0,235
Марганец	0,027	26,69	2,3	2,37	2,73	537	0,050
К							19,3

Приложение к Приказу МПР РФ от 15.06.2001 г. N 511

Большое количество высокотоксичных органических соединений, входящих в состав окалины, обуславливает целесообразность расчетной оценки опасности этого слоя металлических отходов, образовавшегося в процессе термического обеззараживания корпусов боеприпасов и, в наибольшей степени, характеризующего условия термообезвреживания (температурного режима, времени обезвреживания). Данные расчета показателей опасности компонентов токсичных отходов окалины лома металлических корпусов боеприпасов представлены в таблице 22.

Расчет показателя опасности проводился по количественному содержанию органических и неорганических компонентов, присутствующих в пробах окалины

Проведенный на основании полученных данных расчет класса опасности отходов, прошедших термообезвреживание, выполненный в соответствии с "Критериями отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды", утвержденными приказом МПР России от 15 июня 2001 г. № 511 установил:

- основной состав отходов представленных администрацией ОУХО представляет высоколигированную сталь.

- опасность металлических отходов корпусов боеприпасов («К»= 19,3 для ОПС, соответствует IV классу опасности «малоопасные отходы». Степень вредного воздействия опасных отходов на ОПС – «низкая», по критериям «экологическая система нарушена. Период самовосстановления не менее трех лет».

опасность для ОПС окарины с металлических отходов корпусов боеприпасов («К»= 765,04) соответствует III классу опасности. Степень вредного воздействия опасных отходов на ОПС – «средняя» (экологическая система нарушена, период восстановления не менее 10 лет после снижения вредного воздействия от существующего источника).

В таблицах 23 и 24 проведен перерасчет количественного содержания идентифицированных компонентов в пробе на удельное содержание в металлоломе металлических деталей обрешетки и расчет опасности компонентов отхода.

Таблица 23 - Масса органических и неорганических соединений, идентифицированных в образце соскоба с металлических деталей обрешетки после термообезвреживания

Идентифицированное соединение	Содержание в пробе*, мг/кг	Содержание в пробе, %	Содержание в окарине, мг/кг	Содержание в металлоломе %
1	2	3	4	5
Ацетоновый спирт	8,9	0,27	6,97	0,0070
Диацетамид	0,2	0,01	0,16	0,0002
Глицерин	0,1	0,001	0,08	0,0001
Диэтиленгликоля бутиловый эфир	0,1	0,0005	0,08	0,0001
Гексадекановая (пальмитиновая) кислота	0,7	0,02	0,55	0,0005
2,5-гександион	0,4	0,01	0,31	0,0003
2,5-гександиол	0,1	0,00	0,08	0,0001
N,N-Дипропил 1-пропанамин	0,2	0,01	0,16	0,0002
бис(2-Метоксиэтил)-припиламин	0,2	0,01	0,16	0,0002

Продолжение табл. 23

1	2	3	4	5
N,N-Дибутилформамид	0,9	0,03	0,70	0,0007
Декагидрохиолин-10-ол	0,5	0,02	0,39	0,0004
2-Изопентилтриметилбензол	0,1	0,00	0,08	0,0001
1.1-[Окси(2,1-этанеდიлокси)] бис-бутан	0,1	0,00	0,08	0,0001
Аценафтилен	0,1	0,00	0,08	0,0001
Цинк (соли)	1200	36,01	939,8	0,94
икель (соли)	420,0	12,60	328,9	0,329
Хром (соли)	280,0	8,40	219,3	0,219
Медь (соли)	520,0	15,60	407,2	0,407
Марганец (соли)	40	1,20	31,33	0,031
Железо	860	25,81	673,5	0,674

* Исключая воду и легколетучую фракции

Таблица 24 – Результаты расчета показателей опасности компонентов токсичных отходов лома металлических частей обрешеток боеприпасов

Компонент	Сод., %	Содержа- ние в отходе (Ci) (мг/кг)	Расчетные коэффициенты				Ki (мг/кг)
			Xi	Zi	lgWi	Wi	
1	2	3	4	5	6	7	8
Железо (Fe) осн.состав	97,39	973900	4	5	6,0	56234	17,32
Железо (Fe) окарины	0,67	6700	4	5	6,0	56234	0,119
Диацетоновый спирт	0,007	70	2,8	2,8	3,44	2754	0,025
Диацетамид	0,0002	2	2,67	3,22	3,22	1668	0,001
Глицерин	0,0001	1	3,5	4,33	4,4	25119	0,0001
Диэтиленгли- коля бутиловый эфир	0,0001	1	3	3	2,9	811	0,001
Гексадекановая кислота	0,0005	5	3,45	4,27	4,27	18738	0,0003
2,5-Гександион	0,0003	3	2,8	2,8	3,4	2512	0,001
2,5-Гександиол	0,0001	1	2,7	3,2	3,2	1668	0,001
N,N-Дипропил 1-пропанамин	0,0002	2	2	2	2,29	193	0,01
бис(2-Мето- ксиэтил)- пропиламин	0,0002	2	1,8	1,8	2,1	126	0,016
N,N-Дибутил формаид	0,0007	7	2,166	2,55	2,55	359	0,02

Продолжение табл. 24

1	2	3	4	5	6	7	8
Декагидрохинолин-10-ол	0,0004	4	2,166	2,55	2,55	359	0,011
2-Изопентил-триметилбензол	0,0001	1	2,64	3,18	3,18	1519,9	0,001
1,1'- [Окси (2,1-этанедилокси)]бис-бутан	0,0001	1	2,8	2,8	3,44	2754	0,0004
Аценафтилен	0,0001	1	2	2	2,8	631	0,002
Цинк (соли)	0,94	9400	2,79	3,38	3,38	2404	3,91
Никель (соли)	0,329	3290	2,71	3,29	3,29	1928	1,71
Хром (соли)*	0,219	2190	1,75	2	2	100	21,9
Медь (соли)	0,4070	4070	2,79	3,38	3,38	2404	1,69
Марганец *(соли)	0,031	310	2,3	2,37	2,73	537	0,58
К							47,32

* Приложение к Приказу МПР РФ от 15.06.2001 г. N 511

В таблице 25 проведен перерасчет количественного содержания идентифицированных компонентов в пробе на удельное содержание в соскобах окалины отхода металлических корпусов боеприпасов и расчет опасности компонентов отхода.

Таблица 25 – Результаты расчета показателей опасности компонентов токсичных отходов окалины с внутренней поверхности металлических корпусов боеприпасов

Компонент	Сод., %	Содержание в отходе (Ci) (мг/кг)	Расчетные коэффициенты				Ki (мг/кг)
			Xi	Zi	lgWi	Wi	
1	2	3	4	5	6	7	8
Железо (Fe) окалины	25,81	258057	4	5	6.0	56234	4,59
Диацетоновый спирт	0,27	2670,5	2,8	2,8	3,44	2754	0,97
Диацетамид	0,01	61,30	2,67	3,22	3,22	1668	0,04
Глицерин	0,0001	30,65	3,5	4,33	4,4	25119	0,0001
Диэтиленгли-коля бутиловый эфир	0,0001	30,65	3	3	2,9	811,1	0,04
Гексадекано-вая кислота	0,02	210,73	3,45	4,27	4,27	18738	0,01

Продолжение табл. 25

1	2	3	4	5	6	7	8
2,5-Гександион	0,01	118,8	2,8	2,8	3,4	25122	0,05
2,5-Гександиол	0,00	30,65	2,7	3,2	3,2	1668	0,02
N,N-Дипропил 1-пропанамин	0,01	61,30	2	2	2,29	193,1	0,32
<i>бис</i> (2-Метокси этил)-пропиламин	0,01	61,30	1,8	1,8	2,1	125,8	0,49
1	2	3	4	5	6	7	8
N,N-Дибутил- формаид	0,03	268,20	2,166	2,55	2,55	359	0,75
Декагидрохиноли н-10-ол	0,01	149,43	2,166	2,55	2,55	359	0,42
2-Изопентил- триметил бензол	0,00	30,65	2,64	3,18	3,18	1520	0,02
1,1'-[Окси(2,1- этанедиилокси)] <i>бис</i> -бутан	0,00	30,65	2,8	2,8	3,44	2754	0,01
Аценафтилен	0,00	30,65	2	2	2,8	631	0,05
Цинк (соли)	36,01	360080	2,79	3,38	3,38	2404	149,8
Никель (соли)	12,60	126026	2,71	3,29	3,29	1928	65,4
Хром (соли)*	8,40	84019	1,75	2	2	100	840,2
Медь (соли)	15,60	156034	2,79	3,38	3,38	2404	64,91
Марганец *(соли)	1,20	12003	2,3	2,37	2,73	537	22,35
К							1150,4

* Приложение к Приказу МПР РФ от 15.06.2001 г. N 511

При рассмотрении окалины отхода с внутренней поверхности металлических корпусов боеприпасов («К»= 1150,4) их опасность для ОПС следует характеризовать, как «умеренноопасные отходы» (III класс опасности). Степень вредного воздействия опасных отходов на ОПС – «средняя», по критериям «экологическая система нарушена. Период восстановления не менее 10 лет после снижения вредного воздействия от существующего источника».

Основной компонент отходов - железо (Fe) -- типичный металл, в свободном состоянии - серебристо-белого цвета с сероватым оттенком. Чистый металл пластичен, различные примеси (в частности - углерод) повышают его твёрдость и хрупкость. Т. плавл. 1539°; т. кип. 3200°; плотность 7,87 г/см³.

Среди значимых органических токсичных компонентов, содержащихся в окалине, исходя из наибольшего вклада в интегральную токсичность отходов, следует выделить:

нафталин и его производные ($K_i = 0,016$ и $0,048$, соответственно);

гетероциклические соединения (пиридины, фураны ($K_i = 0,013$);

амиды карбоновых кислот (N,N-диметилформаид, N,N-диэтил-3-метилбензамид) ($K_i = 0,010$).

Таким образом, расчет класса опасности отходов лома черных металлов (наименование вида отхода по ФККО: Лом черных металлов несортированный) выполненный в соответствии с [125] установил:

- опасность токсичных отходов лома металлических отходов корпусов боеприпасов, ранее снаряжённых веществом типа VX соответствует классу опасности «малоопасные отходы». Показатель степени опасности отхода («К») = 19,3;
- опасность токсичных отходов лома металлических частей обрешеток снарядов после термического обезвреживания соответствует IV классу опасности «малоопасные отходы». Показатель степени опасности отхода («К») = 47,32 (Наименование вида отхода по ФККО: Лом черных металлов несортированный);
- опасность окалины лома с внутренней поверхности металлических корпусов боеприпасов и лома металлических частей обрешеток снарядов после термического обезвреживания соответствует III классу опасности. Показатели степени опасности отходов «К»= 765,04 и «К»= 1150,4, соответственно. Степень вредного воздействия опасных отходов на ОПС – «средняя» (экологическая система нарушена. Период восстановления не менее 10 лет после снижения вредного воздействия от существующего источника [123]).

По результатам экоаналитического исследования была дана рекомендация увеличить температуру обжига и производить обработку отходов при температуре выше 1500°C.

Металлические отходы от корпусов химических боеприпасов и лома от обрешеток, прошедших термообезвреживание от ОБ (RVX), после биохимического и газхроматографического скрининга на остаточное содержание RVX (на выше ПДУ) рекомендовано направить на металлообрабатывающие предприятия.

3.4 РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ АНАЛИЗА RVX В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ АЭРОЗОЛЬ ДЕЗИНТЕГРАЦИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

На последнем этапе вывода объектов УХО из эксплуатации, при разрушении зданий и сооружений вероятно образование в воздухе аэрозолей дезинтеграции, образующихся при дроблении твердых материалов. Важнейшим компонентом аэрозоля является строительная пыль, представляющая собой совокупность твердых частиц, находящихся во взвешенном состоянии в воздухе рабочей зоны и оказывающих неблагоприятное воздействие на организм работающих. Источником опасности является не столько пыль сама по себе, сколько вредные химические вещества, сорбированные на поверхности и внутри частиц пыли. Для контроля состояния воздуха рабочей зоны объекта во время демонтажа оборудования и зданий потребовалось создание методики определения RVX в воздухе, содержащем аэрозоль дезинтеграции строительных конструкций.

При разработке методики контроля состояния воздуха рабочей зоны, содержащего аэрозоль дезинтеграции строительных конструкций, за основу был принят метод, предложенный в работе [3], Метод основан на предварительной дериватизации VX фторидом серебра на модифицирующей насадке, концентрировании образующегося изобутилового эфира метилфторфосфоната на сорбционной трубке с последующей термодесорбцией и газохроматографическим определением. Образование изобутил метилфосфонофторида происходит во время прокачивания воздуха, содержащего VX (RVX), через модифицирующий фильтр. Твердые дисперсные частицы аэрозоля (пыль), содержащиеся в воздухе, при этом задерживаются на модифицирующем фильтре.

Предложенный в этой работе метод используется также в «Методике выполнения измерений массовой концентрации *O*-изобутил-*S*-2(*N,N*-диэтиламино) этилового эфира метилфосфоновой кислоты в воздухе рабочей зоны методом газовой хроматографии с пламенно-фотометрическим детектированием» (МВИ 031-01-104-03, разработанной Саратовским военным институтом РХБЗ, обеспечивающей определение RVX в воздухе в диапазоне $3,0 \times 10^{-6}$ до $5,0 \times 10^{-4}$ мг/м³). Однако данная методика не учитывает RVX, который может быть адсорбирован на частицах пыли и который, согласно прогнозу,

может внести определяющий вклад в токсическое воздействие техногенной среды на человека.

На первом этапе разработки методики выполнения измерений массовых концентраций RVX в воздухе рабочей зоны (включая аэрозоль дезинтеграции строительных материалов) было предложено проводить определение RVX в воздухе, содержащем аэрозоли дезинтеграции, в два этапа: сначала проводить определение RVX в воздухе по МВИ 031-01-121-04, а затем экстрагировать в гексан RVX, содержащийся на дисперсных частицах, которые были удержаны модифицирующим фильтром с одновременным его переводом в изобутил метилфосфонофторид. Полученный экстракт предполагалось вводить в газовый хроматограф с масс-спектрометрическим или пламенно-фотометрическим детектором (ПФД) и проводить измерение содержания RVX, проэкстрагированного с дисперсных частиц аэрозоля.

Был проведен ряд экспериментов по экстракции RVX с модифицирующего фильтра с одновременной конверсией его в изобутил метилфосфонофторид. Для этого в хроматографическую виалу вместимостью $1,5 \text{ см}^3$ помещали модифицирующий фильтр с AgF, на который наносили 800 нг RVX. Фильтр заливали $0,5 \text{ см}^3$ гексана. Образец обрабатывали в УЗИ-ванне, отбирали 2 мм^3 полученного экстракта и вводили пробу в инжектор хромато-масс-спектрометра QP 2010 Plus. Хроматографическое разделение проводили в режиме программирования температуры от 50°C (5 мин) до 150°C на капиллярной кварцевой колонке DB-5MS длиной 25 м с внутренним диаметром 0,2 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0,33 мкм. Полученная хроматограмма представлена на рисунке 28. Масс-спектр, соответствующий пику 1 на хроматограмме (рис.8), представлен на рисунке 29.

Полученный результат позволял надеяться, что такой метод определения вещества RVX, адсорбированного на твердых дисперсных частицах, позволит создать методику выполнения измерений массовых концентраций RVX в воздухе рабочей зоны, содержащем аэрозоль дезинтеграции строительных материалов. Для создания методики необходимо было определить пределы детектирования RVX. Для этого на модифицирующие фильтры наносили более низкие концентрации RVX. Однако после семи последовательных введений пробы в инжектор пик, соответствующий изобутил метилфосфонофториду, перестал регистрироваться масс-спектрометром. Одновременно масс-детектором перестали регистрироваться пики RVX при введении в инжектор прибора его стандартных растворов. Восстановить работу прибора не удалось ни заменой

вкладыша испарителя, ни прогревом колонки. При полной разборке испарителя хроматографа были отмечены следы белого налета на его деталях и уплотнениях.

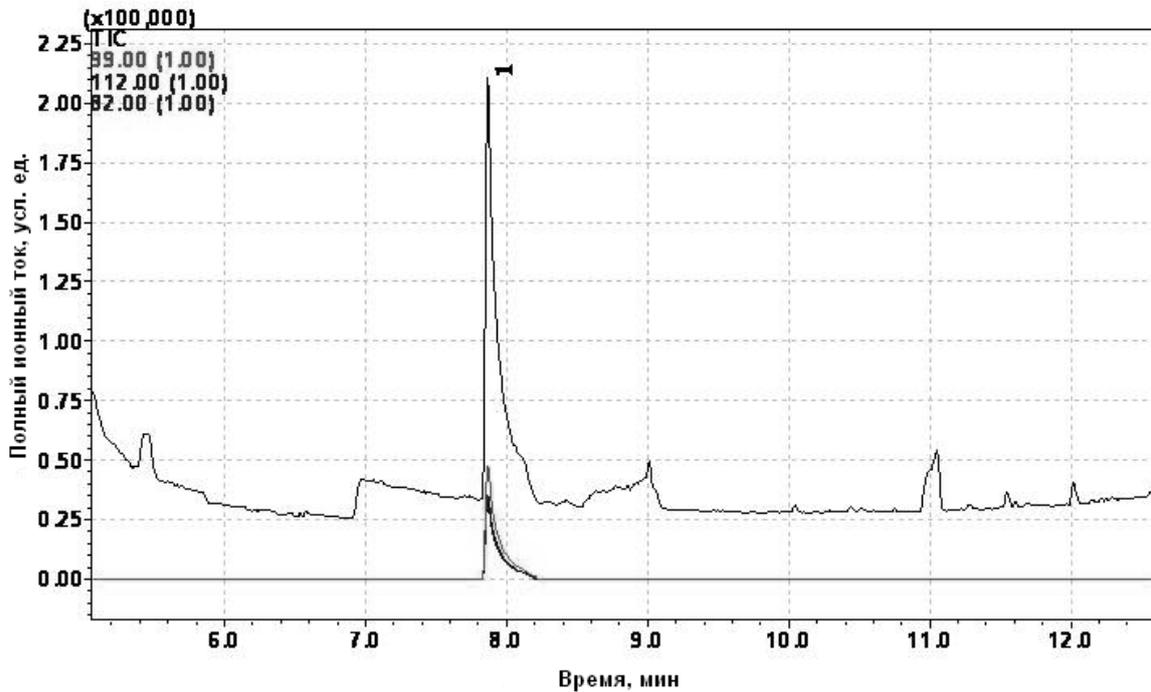


Рисунок 28 - Хроматограмма пробы экстракта $V=0,5$ см³, полученного при нанесении 800 нг RVX на модифицирующий фильтр с AgF. Пик 1 соответствует изобутил метилфосфонофториду (производному RVX). Масс-спектр пика 1 приведен на рисунке 34

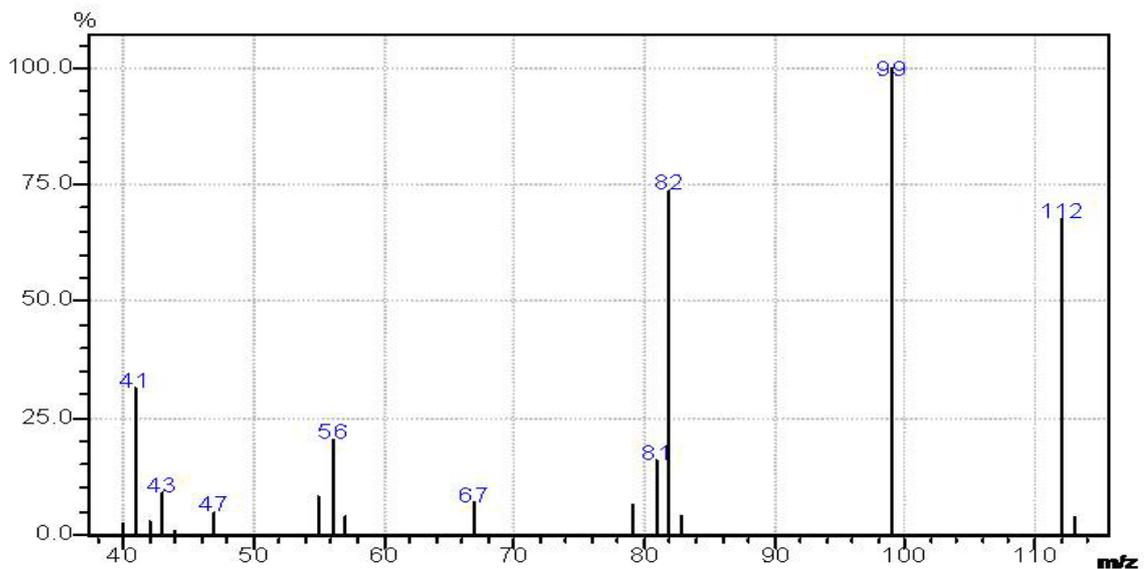


Рисунок 29 - Масс-спектр, соответствующий пику 1 на хроматограмме экстракта с модифицирующего фильтра

Для восстановления чувствительности прибора пришлось провести полную профилактику испарителя и сменить все прокладки, вкладыш и заменить колонку хроматографа. Только после этого площади пиков RVX при введении в хроматограф стандартных растворов вернулись к ранее получавшимся значениям. В результате пришли к заключению, что ввод в прибор экстрактов, в которых могут быть следы AgF, приводит к полной потере чувствительности прибора. Поэтому вариант отдельного определения RVX, содержащегося в воздухе и адсорбированного на частицах пыли, уловленных модифицирующим фильтром, был признан неприемлемым.

На следующем этапе было проведено изучение возможности определения RVX в присутствии частиц пыли на модифицирующем фильтре. Для достоверной идентификации и измерения содержания RVX в воздухе в диапазоне концентраций от $2,5 \times 10^{-6}$ до $2,0 \times 10^{-4}$ мг/м³ пламенно-фотометрическим детектором через сорбционную трубку необходимо прокачать не менее 50 дм³ воздуха. Было сделано предположение, что можно проводить экстракцию RVX с дисперсных частиц аэрозолей, содержащихся в воздухе рабочей зоны после дезинтеграции зданий и сооружений, непосредственно на модифицирующем фильтре, нанося на него после завершения пробоотбора воздуха с частицами аэрозоля растворитель, например гексан, для извлечения RVX. Согласно ГН 2.25.1313-03 максимально допустимое содержание в воздухе рабочей зоны пыли, содержащей цемент, составляет 8 мг/м³. При содержании строительной пыли в воздухе на уровне 5-25 ПДК при прокачивании через сорбционную трубку 50 дм³ на модифицирующем фильтре будет собираться от 2 до 10 мг строительной пыли. Для проведения экспериментов были приготовлены образцы пыли, содержащие RVX. Для этого взвешивали в бюксе 100 мг строительной пыли, заливали 1 см³ раствора RVX в гексане с массовой концентрацией 200 нг/см³. Смесь перемешивали в УЗИ ванне и оставляли в вытяжном шкафу до полного испарения растворителя при периодическом перемешивании. В стеклянных бюксах взвешивали навески воздушно-сухой пыли массой 7 - 10 мг. При этом считали, что содержание RVX в пыли составляет 2 нг/мг. Модифицирующий фильтр с AgF закрепляли в тefлоновой насадке и подсоединяли к сорбционной трубке, заполненной сорбентом SB Tenax-TA/LB HaySep D, соединенной с аспиратором. Схема проведения пробоотбора пыли на модифицирующий фильтр и экстракции RVX из пыли, собранной на фильтре, приведена на рисунке 30. Насадку с модифицирующим фильтром опускали в бюкс и включали аспиратор. При пропускании 50 дм³ воздуха образец пыли полностью собирался на фильтре. Аспиратор выключали. Насадку с фильтром вынимали из бюкса и закрепляли на лабораторном штативе фильтром

вверх. С помощью шприца вместимостью $0,025 \text{ см}^3$ на фильтр каплями наносили $0,025 \text{ см}^3$ гексана, равномерно распределяя его по всей поверхности фильтра. Затем включали aspirator и прокачивали через фильтр и сорбционную трубку воздух со скоростью $0,2 \text{ дм}^3/\text{мин}$. Проэкстрагированный RVX концентрировался на сорбционной трубке. Затем сорбционную трубку отсоединяли от насадки с фильтром и aspirатора и помещали в термодесорбер. Для удаления гексана из сорбционной трубки в программу термодесорбера была включена дополнительная ступень программирования – нагрев сорбционной трубки с продувкой азотом при $50 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 мин. Затем проводили цикл термодесорбции с сорбционной трубки, хроматографическое разделение и детектирование пламенно-фотометрическим детектором изобутилметилфосфонофторида.

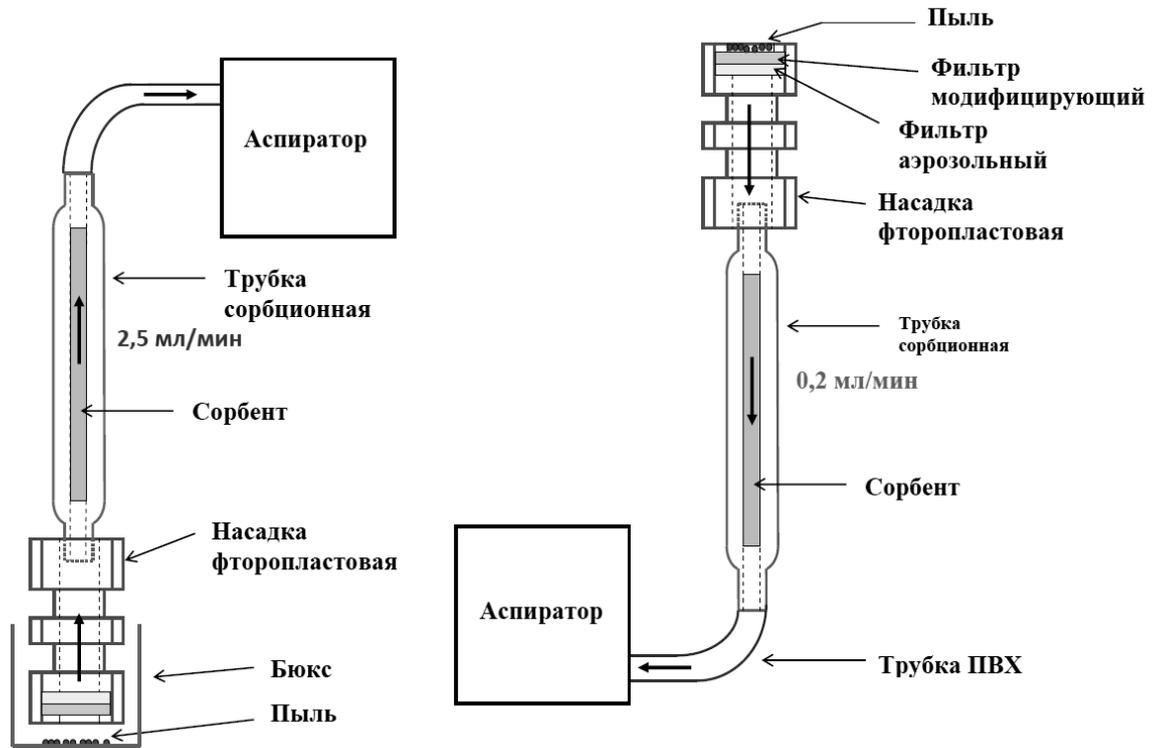


Рисунок 30 - Схема проведения пробоотбора пыли и экстракции RVX

Описанная выше процедура позволила извлечь и определить около 30% от внесенного на фильтр количества RVX. Чтобы увеличить степень извлечения RVX с частиц пыли было предложено проводить его экстракцию смесью гексана и хлористого метилена. В экспериментах было установлено, что максимальная степень извлечения RVX достигается при объемном соотношении растворителей гексан : хлористый метилен 30:70. В таблице 26 приведены данные о влиянии состава экстрагента на эффективность извлечения RVX из строительной пыли на модифицирующем фильтре. При нанесении

0,05 см³ указанной смеси на модифицирующий фильтр с его последующей продувкой удалось увеличить степень извлечения RVX до 53%. При дальнейшем увеличении содержания дихлорметана было отмечено разрушающее влияние экстрагента на сорбент, содержащийся в сорбционной трубке.

Таблица 26 – Зависимость коэффициента извлечения RVX из строительной пыли от состава экстрагента

Процентный состав экстрагента		Масса образца пыли на AgF-фильтре, мг	Масса RVX, нанесенного на образец пыли, нг	Площадь пика RVX, усл.ед.	Коэффициент извлечения RVX, %
дихлорметан, % об.	гексан, % об.				
0	100	8,5	17	2227	14
10	90	8,0	16	2192	14
20	80	8,7	17,4	2175	13
40	60	9,2	18,4	2760	15
50	50	8,4	16,8	5679	34
70	30	7,0	14	6636	48
70	30	4,1	10,2	5278	53
Площадь пика раствора RVX с массовой концентрацией 1 нг/мм ³ при объеме введенной пробы = 10 мм ³				9810	

Затем было изучено влияние массы навески строительной пыли, собранной на модифицирующем фильтре, на коэффициент извлечения RVX. Все эксперименты были проведены с использованием навесок пыли, содержащей RVX в концентрации 2 нг/мг. Для экстракции использовали экстрагент, содержащий дихлорметан и гексан в объемном соотношении 70:30. Проводили только однократное промывание фильтра экстрагентом. Полученные данные приведены в таблице 27.

Таблица 27 – Зависимость эффективности извлечения RVX из образцов пыли от массы навески пыли

№№ Пп	Масса навески строительной пыли, собранной на AgF-фильтре, мг	Масса RVX, нанесенного на образец пыли, нг	Площадь пика RVX, усл.ед	Коэффициент извлечения RVX, %
1	2,0	4,0	1502	49
2	3,2	6,2	2314	38
3	4,7	9,4	3243	35
4	7,0	14	3318	24
5	10,2	20,4	4325	22

Из приведенных в таблице 26 данных видно, что с увеличением массы навески пыли эффективность извлечения RVX падает. Рабочая поверхность модифицирующего фильтра мала и составляет примерно 28 мм^2 . Вероятно при малых навесках (порядка 2 -3 мг) пыль находится на поверхности модифицирующего фильтра в виде тонкого слоя, плотно соприкасающегося с поверхностью фильтра. Поэтому образование изобутил метилфосфонофторида из выделяющегося при экстракции смесью растворителей RVX проходит весьма эффективно. С увеличением массы навески возрастает толщина слоя пыли, что препятствует эффективному извлечению RVX и образованию его летучего производного (при навеске массой более 5 мг пыль плотным толстым слоем полностью закрывает поверхность модифицирующего фильтра). В результате коэффициент извлечения агента резко падает.

Чтобы добиться более полного извлечения RVX из пыли, число промывок AgF-фильтра смесью растворителей увеличили до пяти. При этом было отмечено, что для навесок массой 5-9 мг эффективность извлечения увеличивается незначительно. Для навесок массой 2-3 мг применение нескольких промывок в сочетании с промежуточными продувками модифицирующего фильтра воздухом со скоростью $0,2 \text{ дм}^3/\text{мин}$ в течение двух минут степень экстракции RVX возросла до $70 \pm 3\%$.

Проведенные эксперименты показали возможность использования предложенной процедуры для создания методики определения RVX в воздухе, содержащем частицы пыли, и одновременно выявили ограничения, связанные с содержанием строительной пыли в воздухе. Показано, что эффективное определение RVX в воздухе, содержащем аэрозоль дезинтеграции строительных конструкций, предложенным методом возможно при содержании строительной пыли в воздухе на уровне пяти ПДК. Установлено, что данное количество строительной пыли не препятствует количественной дериватизации RVX во фторангидрид и определению массовой концентрации последнего.

На основе проведенных экспериментов разработана и аттестована «Методика измерений массовой концентрации вещества типа VX в воздухе рабочей зоны газохроматографическим методом с пламенно-фотометрическим детектированием»

МУК 4.1.38-2012. Методика позволяет производить измерения концентрации RVX в воздухе рабочей зоны (включая аэрозоль дезинтеграции строительных материалов) в диапазоне от $3,0 \times 10^{-6}$ до $2,0 \times 10^{-4} \text{ мг/м}^3$ при содержании дисперсных частиц аэрозоля в воздухе в концентрации не более 40 мг/м^3 (2мг пыли из 50 л воздуха), что соответствует пяти ПДК пыли в воздухе рабочей зоны. Погрешность определения RVX составляет 29%. Методика предназначена для оценки соответствия гигиеническим нормам содержания

RVX в воздухе рабочей зоны (включая аэрозоль дезинтеграции строительных материалов) при проведении производственного контроля на объектах по уничтожению химического оружия (УХО) при содержании дисперсных частиц аэрозоля в воздухе в концентрации не более 40 мг/м^3 . Перед проведением измерений вещества RVX в воздухе рабочей зоны проводят измерение массовых концентраций пыли в воздухе рабочей зоны по МУК 4.1.2468-09. В таблице 28 приведены приписанные характеристики погрешности методики.

Таблица 28 - Диапазон измерений, относительные значения показателей точности, правильности, повторяемости, воспроизводимости и предела воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R, \%$	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности $P=0,95$), $\pm\delta_c, \%$	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P=0,95$), $\pm\delta, \%$	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости при доверительной вероятности $P=0,95$), $R, \%$
от 0,0000025 до 0,000005 вкл.	14	10	29	39
от 0,000005 до 0,0002 вкл.	12	9	25	33

показатели воспроизводимости методики оценены по результатам межлабораторного эксперимента ($L=2$).

3.5 ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ RVX В УСЛОВИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО МЕТАНОЛИЗА

3.5.1 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДА

В дополнение к дегазирующим составам, применяемым для нейтрализации запасов отравляющих веществ на объектах по их уничтожению, а также для ликвидации последствий применения ОВ при терактах или других инцидентах, требуются надежные средства дегазации небольших по площади поверхностей оборудования, транспортных средств, военной техники, оптического и электронного оборудования. Дегазирующие рецептуры должны по возможности сохранить работоспособность оборудования после обеззараживания. Известные составы, используемые для обработки загрязненных поверхностей, неприменимы для обработки измерительной аппаратуры, компьютерной техники и других объектов, так как вызывают коррозию металлических частей и разрушающе действуют на другие типы поверхностей. Предложенный в работах [66-77] метод каталитического метанолиза для эффективной и, в то же время, достаточно бережной обработки загрязненных ФОС поверхностей позволяет сохранить в рабочем состоянии электронные приборы, оптическую и измерительную аппаратуру. Эффективность очистки поверхностей дегазирующей рецептуры на основе Лантаносодержащего катализатора связана с тем, что спирты глубоко проникают в материалы любой природы и способны образовывать гомогенную среду как с гидрофильными, так и с гидрофобными ингредиентами.

Одной из задач настоящей работы являлось исследование эффективности процесса каталитического метанолиза для деструкции RVX в гомогенных и гетерогенных системах, а также идентификация продуктов его нейтрализации.

Работа выполнялась в рамках международного проекта CRTI-06-0170RD Project "Organophosphorus Agent Decontamination". Для оценки эффективности деструкции RVX в различных средах дезактивирующим составом на основе лантаносодержащего катализатора были решены следующие задачи:

Подобраны и оптимизированы условия извлечения остаточных количеств RVX из реакционной смеси и определения их методом ГХМС.

Идентифицированы продукты деструкции RVX, образующиеся при его разложении в условиях каталитического метанолиза.

Изучено влияние содержания отдельных компонентов рецептуры на полноту разложения RVX.

Определена эффективность обработки поверхностей, загрязненных RVX, каталитической дегазирующей рецептурой. Проведено сравнение эффективности обеззараживания поверхностей каталитическим составом и другими средствами дегазации.

Исследованы эффективность использования La-содержащего катализатора, привитого на твердый носитель, для химической нейтрализации RVX в гетерогенной системе.

3.5.2 ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ RVX В ГОМОГЕННОЙ СИСТЕМЕ

На первом этапе исследования было проведено изучение как отдельных компонентов каталитического состава (метанольного буфера без добавки и с добавкой активатора), так и всей каталитической рецептуры методом ГХМС, при этом было отмечено ее разрушающее действие на капиллярную колонку хроматографа. Тем не менее, было проведено несколько опытов по разложению RVX каталитической рецептурой. Для проведения исследований в соответствии с рецептурой готовили каталитический состав и отбирали из него аликвоту 100 мм³, при этом в реакционной смеси содержалось 1,27 мг лантана. В приготовленный состав вносили 2 мм³ (2 мг) вещества RVX и через 5 минут проводили ГХМС анализ. Проведенные исследования показали, что каталитический метанолиз эффективен для разложения RVX в гомогенной среде, которое протекает количественно за 5 минут. При этом среди продуктов реакции были идентифицированы 2-диэтиламиноэтантол, изобутилметил метилфосфонат, диизобутиловый эфир метилфосфоновой кислоты, бис[2-(диэтиламино)этил]дисульфид. Также было отмечено, что при выдержке смеси в течение 4 часов 2-диэтиламиноэтантол практически полностью превращается в бис[(2-диэтиламино)этил]дисульфид. Так как прямой ввод каталитической рецептуры оказывал сильное негативное влияние на колонку, то в дальнейшем было предложено анализировать гексановые экстракты из смеси продуктов реакции. Экстракцию из реакционной смеси проводили 10-ти кратным объемом гексана. Такой метод разведения реакционной массы значительным количеством растворителя позволял остановить реакцию разложения RVX каталитической рецептурой и извлечь из пробы максимальное количество органических соединений. Была проведена

серия параллельных опытов, которыми было показано, что при взаимодействии 2 мм^3 RVX с 100 мм^3 дегазирующей рецептуры происходит количественное разрушение RVX в течение первой минуты после начала реакции. Среди продуктов реакции в смеси идентифицированы: 1 - N,N-диэтил-2-аминоэтантол, 2 - изобутилметил метилфосфонат, 3 - диизобутиловый эфир метилфосфоновой кислоты (диизобутил метилфосфонат), 4 - бис[2-(диэтиламино)этил] сульфид. На рисунке 32 представлена типичная хроматограмма гексанового экстракта пробы, отобранной из реакционной смеси через одну минуту после начала реакции.

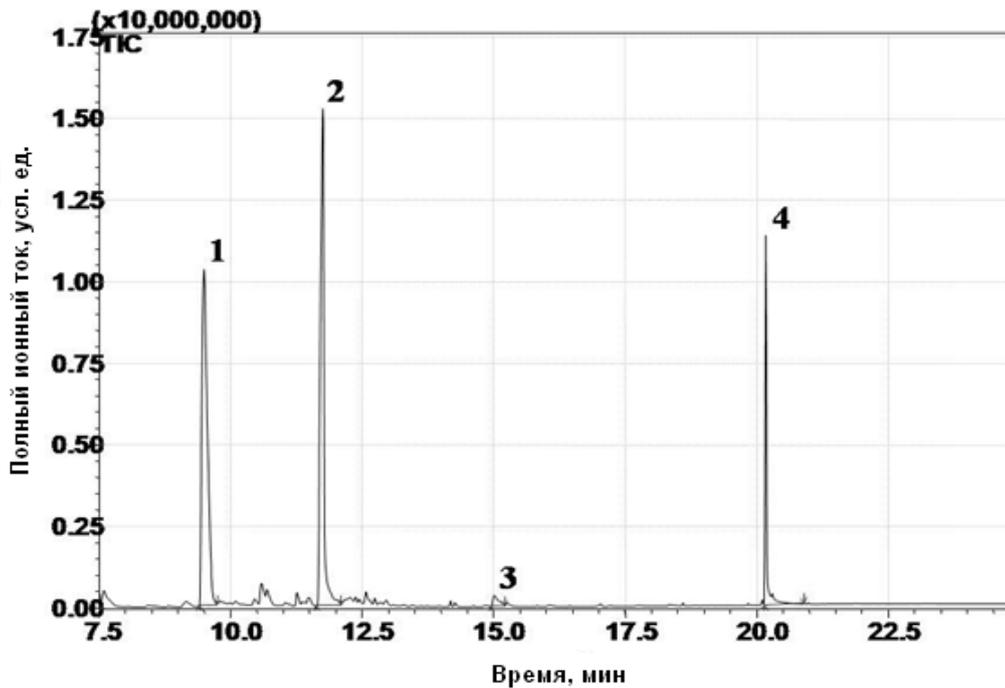


Рисунок 32 - Хроматограмма гексанового экстракта, отобранного через одну минуту из реакционной смеси RVX и дегазирующей рецептуры. Цифрами на хроматограмме обозначены: 1 - N,N'-диэтил-2-аминоэтантол, 2 - изобутилметил метилфосфонат, 3 - диизобутил метилфосфонат, 4 - бис[2-(диэтиламино)этил]дисульфид

На следующем этапе исследовали изменение состава реакционной смеси с RVX во времени. Для этого образцы реакционной смеси отбирали через 30 секунд и 1 и 60 минут после смешения компонентов. Результаты исследования приведены в таблице 29.

Из данных, представленных в таблице, видно, что через 30 секунд после смешивания в реакционной смеси еще детектируется остаточное количество RVX. Его концентрация, определенная по методу абсолютной калибровки составляет $1,4 \text{ мкг/см}^3$, что соответствует остаточному количеству RVX примерно $1,4 \text{ мкг}$. Таким образом, за 30 секунд после начала реакции содержание RVX в реакционной смеси снизилось почти

в 1400 раз. Через одну минуту после начала реакции RVX был определен в концентрации $0,5 \text{ мкг/см}^3$, т.е. на уровне предела определения метода.

Таблица 29 - Изменение состава реакционной смеси при химической нейтрализации RVX в условиях каталитического метанолиза

N	Наименование соединения	Время удерж., мин	% -ное соотношение компонентов в смеси		
			время 30 сек	время 1 мин	время 60 мин
1	N,N-диэтил-2-аминоэтантол	9,55	54,5	42,8	28,7
2	Изобутилметил метилфосфонат	11,79	35,2	39,8	41,5
3	Диизобутил метилфосфонат	14,98	1,8	2,1	2,0
4	<i>бис</i> [(2-диэтиламино)-этил]сульфид	18,38	0,5	0,3	0,30
5	RVX	19,54	0,08	- *	- *
6	<i>бис</i> [2-(диэтиламино)этил] дисульфид	20,24	6,2	13	24,8

* Предел обнаружения ($0,5 \text{ мкг/см}^3$).

Из данных приведенных в таблице также видно, что основными продуктами деструкции RVX в условиях каталитического метанолиза являются:

- изобутилметил метилфосфонат, содержание которого увеличивается в промежутке между первой и второй минутами. В дальнейшем содержание этого продукта практически не меняется, что свидетельствует о завершении процесса разложения RVX.

- N,N-диэтил-2-аминоэтантол, содержание которого с течением времени уменьшается. Из литературных данных известно, что основным путем трансформации N,N-диэтил-2-аминоэтантола является его переход в *бис*[(2-диэтил-аминоэтил)]дисульфид, что подтверждается постепенным увеличением содержания последнего в реакционной смеси.

Полученные данные подтвердили, что предложенный в работе [129] механизм реакции нейтрализации V-агентов, соответствует наблюдаемому процессу деструкции RVX в условиях каталитического метанолиза. Под действием катализатора в молекуле RVX происходит разрыв P-S связи, при этом образуются малотоксичные соединения изобутилметил метилфосфонат и 2-диэтиламиноэтантол, который постепенно переходит в *бис*[(2-диэтиламиноэтил)]дисульфид (рисунок 33).

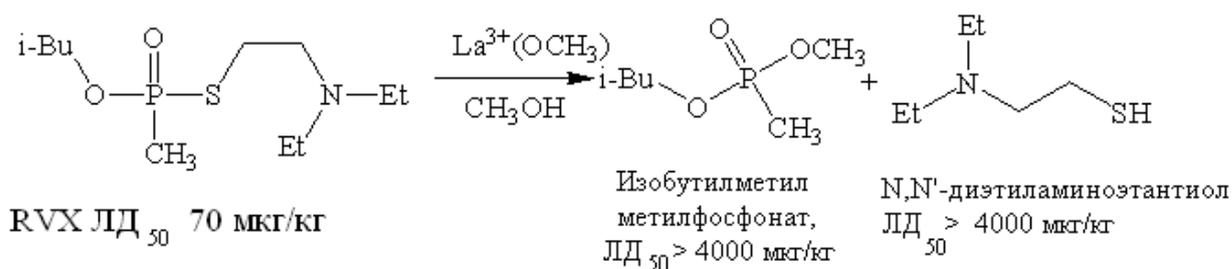


Рисунок 33 – Реакция разложения RVX в присутствии La-содержащего катализатора

Согласно механизму реакции, предложенному в работе [71] в метанольном буферном растворе с pH=8,8 образуется димер лантана, образующий комплекс с метоксигруппами (формула 5). В ходе реакции разложения одна молекула *O*-этил-*S*-3,5-дихлорфенилметилтиофосфоната (имитатора VX) образует метастабильный комплекс с димером лантана. В соответствии с предложенным механизмом по стехиометрическим расчетам для разложения 1 ммоль RVX массой 267 мг необходим 1 ммоль комплекса, содержащего два атома лантана или $139 \times 2 = 278$ мг в пересчете на лантан. В условиях опыта в 100 мм³ гомогенной каталитической системы содержалось 2 мг RVX, для разложения которых, по стехиометрии, необходимо 2,08 мг La. По рецептуре приготовления в 100 мм³ каталитического состава содержится только 1,3 мг La (5,5 мг трифлата La), т. е. реакция идет при недостатке димерных комплексов. Тем не менее, уже через одну минуту после начала реакции RVX в реакционной смеси не был определен в концентрации более 0,5 мкг/мл, т.е. реакция завершилась. Анализ стехиометрии процесса разложения RVX за одну минуту в гомогенной реакционной системе, содержащей катализатор на основе лантана, показал, что для деструкции 1 моля RVX достаточно 0,63 моля димерного комплекса, т.е. каждый димерный комплекс за одну минуту участвует в процессе разложения молекул RVX не менее двух раз.

3.5.3 ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ RVX ПРИ РАЗЛИЧНОМ СОДЕРЖАНИИ КОМПОНЕНТОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕЦЕПТУРЫ В РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ

Для изучения влияния соотношения компонентов в каталитической рецептуре на полноту разложения RVX была приготовлена смесь, содержащая 50% катализатора от рекомендованной рецептуры. В гексановом экстракте из реакционной смеси через 5 минут после начала реакции было зарегистрировано значительное количество непрореагировавшего RVX. Следующее определение RVX в реакционной смеси было проведено через 1 час после начала реакции. В приготовленном экстракте RVX не был зарегистрирован. Предел обнаружения RVX составляет $0,5 \text{ мкг/см}^3$, т.е. из проведенного исследования следует, что содержание RVX в смеси через 1 час снизилось по крайней мере в 5000 раз. Таким образом, снижение концентрации катализатора в смеси в два раза обеспечивает полноту разложения RVX, но при этом значительно снижается скорость процесса деструкции.

Исследование эффективности разложения RVX при варьировании соотношения каталитической рецептуры и метанола.

Дегазирующую рецептуру на основе La-содержащего катализатора предполагается применять для дегазации металлических и полимерных поверхностей оборудования, в частности электронного и оптического, так как она не оказывает на них коррозионного воздействия. Для особо чувствительного оборудования или его частей обработку предполагается проводить без непосредственного воздействия химических реагентов на оборудование, а именно экстракцией ФОВ с поверхностями оборудования метанолом (или погружением в растворитель), с последующим обезвреживанием экстракта методом приливания его к каталитическому составу в результате чего происходит разбавление рецептуры.

Для определения интервала рабочих концентраций дегазирующей рецептуры были проведены исследования влияния разбавления рецептуры метанолом на эффективность разложения RVX. Были приготовлены растворы, содержащие 15, 25 и 50% каталитической рецептуры в метаноле. В хроматографическую виалу вносили по 100 мм^3 приготовленных растворов с различным содержанием каталитической рецептуры и добавляли к ним по 2 мм^3 RVX. Полученные растворы интенсивно перемешивали и отбирали из них по 10 мм^3 реакционной смеси через 1, 2, 5, 10, 15 и 20 минут после начала

реакции. Из отобранных проб реакционных смесей и готовили гесановые экстракты, в которых затем определялось остаточное количество RVX. В таблице 30 приведены данные по остаточному содержанию RVX в экстрактах из реакционных смесей с различным содержанием дегазирующей рецептуры.

Таблица 30 - Изменение остаточного содержания RVX в реакционной смеси

Содержание каталитической рецептуры в метаноле, %	Остаточное содержание RVX в реакционной смеси, % от исходного количества					
	1 мин	2 мин	5 мин	10 мин	15 мин	30 мин
100	<1	<1	<1	<1	<1	<1
50	1,4	<1	<1	<1	<1	<1
25	26	6	1	0,25	0,35	0,25
15	30	-	21	-	22	23

Исследования процесса разложения RVX при различных соотношениях каталитической рецептуры и метанола показали, что разбавление каталитической рецептуры в два раза приводит к снижению скорости разложения RVX, и через одну минуту после смешивания компонентов в экстракте из реакционной смеси еще оставалось около 1,5% RVX. Полное разложение RVX было достигнуто через две минуты после начала реакции. При разведении каталитической рецептуры метанолом в четыре раза через одну минуту в реакционной смеси осталось 26% от исходного содержания RVX, за следующие четыре минуты остаточное содержание RVX снизилось до 1%. При этом следует отметить, что полной нейтрализации не произошло и через 30 минут. Таким образом, полная конверсия RVX возможна только при разбавлении каталитической рецептуры не более чем вдвое, после чего необходимо готовить новый состав. Преимуществом этого метода детоксикации RVX является возможность повторного использования La-содержащего катализатора после выделения его из реакционной смеси и последующей регенерации.

3.5.4 ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРОВОЙ ФАЗЫ НАД ГОМОГЕННОЙ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСЬЮ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕЦЕПТУРЫ И RVX

При изучении процессов химической нейтрализации высокотоксичных соединений важно оценить не только конечный результат, но и характер протекания процесса. Известно, что некоторые такие процедуры протекают с образованием высокотоксичных промежуточных продуктов. Если образующиеся продукты существенно более летучи, чем исходный токсичный агент, проведение нейтрализации требует особых мер предосторожности ввиду возможного ингаляционного воздействия токсичных соединений на персонал.

В связи с этим была проведена идентификация продуктов взаимодействия каталитической рецептуры и RVX, выделяющихся в паровую фазу над реакционной смесью в течение первых 10 минут после смешения реагентов. Для качественного анализа газовой фазы в равновесную паровую фазу использовали метод твердофазной микроэкстракции. Техника ТФМ наилучшим образом подходит для концентрирования анализируемых соединений из равновесного пара. Ход анализа: в хроматографическую виалу объемом 4 см³ наливали 200 мм³ каталитической рецептуры и герметично закрывали виалу крышкой с прокладкой. Микроволокно с фазой PDMS 100 мкм через прокладку вводили в паровую фазу над дегазирующим составом, затем микрошприцом через прокладку виалы вводили в раствор рецептуры 4 мм³ RVX. Раствор перемешивали с помощью магнитной мешалки. Микроволокно выдерживали в паровой фазе над раствором в течение 10 минут при комнатной температуре и при непрерывном перемешивании раствора. Затем микроволокно извлекали, вводили в инжектор хромато-масс-спектрометра и проводили термодесорбцию сконцентрированных на микроволокне компонентов паровой фазы при температуре инжектора 250°C. ГХМС определение проводили на хромато-масс-спектрометре QP 2010 Plus. Таким образом, для анализа использовали сочетание техники ТФМЭ из равновесного пара (HS-SPME) и газовой хроматографии-масс-спектрометрии. Хроматографическое разделение компонентов паровой фазы проводили при условиях, указанных в п. 2.5.1.

Предварительно в тех же экспериментальных условиях было проведено исследование равновесного пара над каталитическим составом без добавления RVX. Хроматограммы летучих компонентов, содержащихся в паровой фазе над каталитическим составом, приведены на рисунке 34.

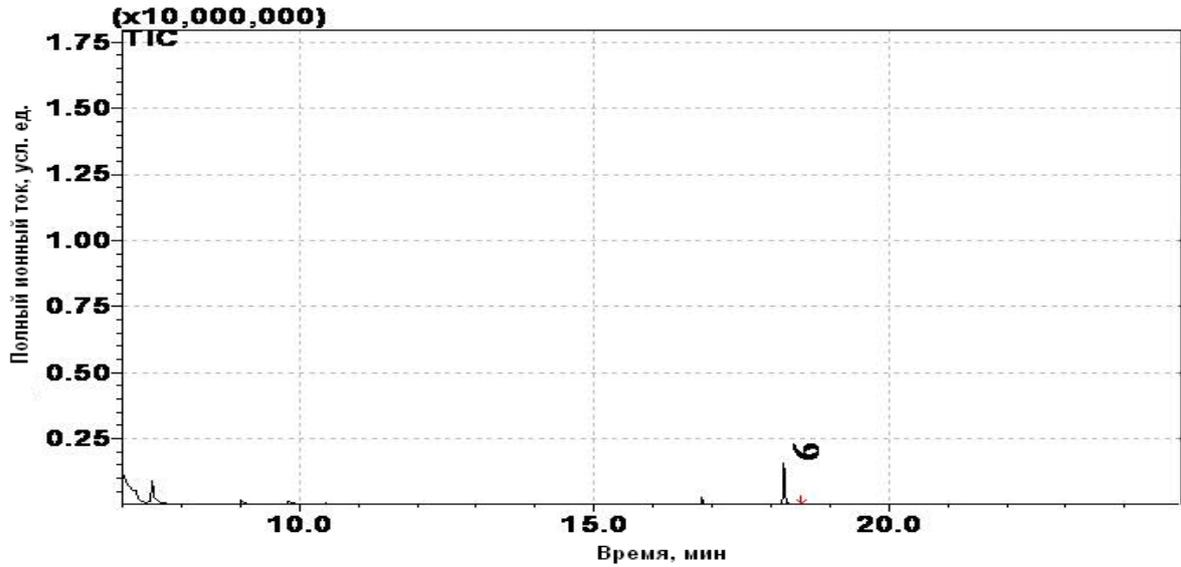


Рисунок 34 - Хроматограмма летучих компонентов, содержащихся в паровой фазе над каталитическим составом. Пик 6 – диэтилфталат

Хроматограммы летучих компонентов, содержащихся в паровой фазе над реакционной смесью, представлены на рисунке 35. Состав газовыделений приведен в таблице 31.

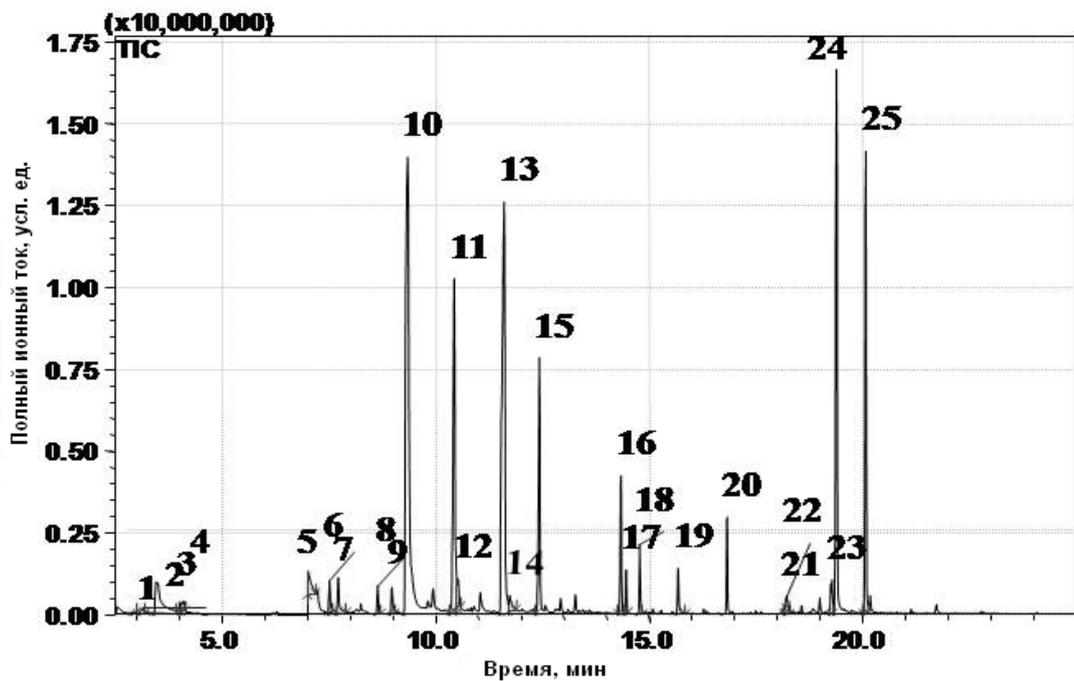


Рисунок 35 - Хроматограмма летучих компонентов, содержащихся в паровой фазе над реакционной смесью RVX и каталитического состава (участок хроматограммы после выхода N-этилморфолина)

Таблица 31 - Список компонентов, идентифицированных в паровой фазе над реакционной смесью RVX и каталитического состава

№№ пп	Время уд., мин	RI _{эксп} по AMDIS/ OCAD	$\Delta RI =$ $RI_{\text{эксп}} - RI_{\text{библ}}$	Идентифицированное соединение
1*	3.142	723	$RI_{\text{эксп}} - RI_{\text{NIST}} = 33$	Этилизопропилкетон
2*	3.167	725	$RI_{\text{эксп}} - RI_{\text{NIST}} = 15$	Пиррол
3*	3.450	736	$RI_{\text{эксп}} - RI_{\text{NIST}} = -57$	Толуол
4*	4.012	760	$RI_{\text{эксп}} - RI_{\text{NIST}} = -62$	N-Метилморфолин
5*	4.092	763	$RI_{\text{эксп}} - RI_{\text{NIST}} = 38$	Диизопропилкетон
6	7.503	904	$\Delta RI_{\text{OCAD}} = 52$	2-(N-изопрорил-N-метиламино)этантол
7	7.705	913	$\Delta RI_{\text{OCAD}} = 1$	2-Хлор-N,N-диэтилэтанамин
8	8.634	952	$RI_{\text{эксп}} - RI_{\text{NIST}} = 5$	1-Изопропил-3-метил- 2-пиразолин
9	8.966	965		Пропилморфолин **
10	9.333	989	$\Delta RI_{\text{OCAD}} = 2,9$	N,N-Диэтил-2-аминоэтанол
11	10.421	1025		X1 Неидентифицированное соединение примесь в RVX, m/z=116, 131
12	10.514	1037	$\Delta RI_{\text{OCAD}} = -8,2$	Пропилметил метилфосфонат
13	11.590	1091	$\Delta RI_{\text{OCAD}} = -5,5$	Изобутилметил метилфосфонат
14	11.724	1099	$RI_{\text{эксп}} - RI_{\text{NIST}} = 15$	N,N,N',N'-тетраэтил-1,2-этилендиамин
15	12.354	1195		N-бутилморфолин
16	14.322	1258		X3 m/z = 57, 80, 109, 127
17	14.446	1266		Бутилморфолин (изомер)
18	14.765	1287	$\Delta RI_{\text{OCAD}} = -11,7$	Диизобутил метилфосфонат
19	15.662	1355		X4 m/z = 58, 86, 136
21	16.805	1450	$\Delta RI_{\text{OCAD}} = -7$	O-Изобутил-S-изобутил метилфосфонотионат
22*	18.206	1589	$RI_{\text{эксп}} - RI_{\text{NIST}} = -50$	Диэтилфталат
23	19.265	1712		X5 m/z=97, 191, 247
24	19.366	1726	$\Delta RI_{\text{OCAD}} = 0$	RVX
25	20.049	1814	$\Delta RI_{\text{OCAD}} = 0$	бис[2-(диэтиламино)этил]дисульфид

* - фоновые компоненты

** (идентификация проводилась в режиме «ручной» интерпретации масс-спектра и ИУ из-за отсутствия справочных характеристик в базах данных)

Примечание

$RI_{\text{эксп}}$ – экспериментально рассчитанный индекс удерживания

RI_{NIST} – значение индекса удерживания для идентифицированного соединения в библиотеке NIST05

RI_{OCAD} – значение индекса удерживания для идентифицированного соединения в библиотеке OCAD

$\Delta RI_{\text{OCAD(NIST)}}$ – разница между экспериментальным и библиотечным индексом удерживания

Идентификацию соединений, зарегистрированных в паровой фазе, проводили с использованием интегрированной в программное обеспечение GCMS Solution.

электронной библиотеки масс-спектров NIST и электронной библиотеки OCAD, подключенной online в программу AMDIS. Идентификацию проводили путем сравнения библиотечных масс-спектров и индексов удерживания (RI), имеющихся в библиотеках NIST и OCAD, с полученными для хроматографических пиков масс-спектрами и экспериментально рассчитанными для них $RI_{\text{эксп}}$. Индексы удерживания для хроматографических пиков были рассчитаны с помощью программы AMDIS. В таблице 27 приведены экспериментально полученные $RI_{\text{эксп}}$ и результаты их сравнения с индексами удерживания для соединений, масс-спектры которых максимально совпадают с масс-спектрами из библиотек NIST05 и OCAD.

Соединения 1 – 5, 21 присутствуют в паровой фазе над каталитическим составом (холостой пробе). Некоторые соединения, присутствующие в паровой фазе, идентифицировать не удалось, так как подобных масс-спектров нет в имеющихся базах данных. Например, соединение, соответствующее пику 11 (X1), масс-спектр которого однозначно интерпретировать не удалось, является примесью в исходном RVX. Оно не претерпевает превращений в процессе нейтрализации каталитическим составом. Соединения, соответствующие пикам 15 и 17, с высокой долей вероятности, являются изомерами N-бутилморфолина, также не удалось идентифицировать соединения, соответствующие пикам 16 (X3) и 19 (X5).

3.5.5 ИДЕНТИФИКАЦИЯ НЕЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ RVX В ГОМОГЕННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

Идентификацию нелетучих продуктов деструкции RVX в реакционной смеси проводили в виде их силилированных производных. В качестве основного нелетучего продукта разложения RVX определена *O*-изобутилметилфосфоновая кислота. Как минорный нелетучий компонент в пробе обнаружена метилфосфоновая кислота. Результаты определения нелетучих продуктов деструкции RVX в реакционной смеси приведены в таблице 32. Из приведенных в таблице 31 следует, что основными компонентами в силилированной смеси являются изобутилметил метилфосфонат и *бис*[2-(диэтиламино)этил]дисульфид. Третьим по содержанию компонентом смеси оказался изобутилтриметилсилил. Наличие этого соединения свидетельствует о наличии в реакционной смеси изобутил метилфосфоновой кислоты. Минорным компонентом в смеси является изобутил метилфосфониононая кислота. Разработчики рецептуры не предполагали образования в процессе каталитической реакции иБМФК. Чтобы подтвердить, что иБМФК является продуктом деструкции RVX, а не является примесью в исходном продукте, было проведено определение нелетучих соединений в исходном RVX. Для проведения исследования к раствору RVX был приготовлен раствор, содержащий 200 мкг RVX в 50 мм³ ацетонирила. К раствору добавили 50 мм³ БСТФА и провели силилирование смеси при температуре 60°C в течение 30 минут. Полученный раствор исследовали методом ГХМС.

Таблица 32 - Соединения, идентифицированные в экстракте из реакционной смеси, после получения силилированных производных

N	Время удерж, мин	Режим детектирования	Содержание в % по площади пика	*Соотношение $S_i/S_{m/z=97}$	Наименование соединения
1	7.671	ТС	17.46	182	Изобутилметил метилфосфонат
2	9.709	ТС	7.66	21	Изобутил триметилсилил метилфосфонат
3	10.520	ТС	1.01	10.5	<i>O</i> -изобутил- <i>S</i> -триметилсилил метилфосфонитионат
4	11.125	ТС	0.12	1.3	Диизобутил метилфосфонат
	11.125	m/z 97			Диизобутил метилфосфонат
5	18.099	ТС	73.75	767	<i>бис</i> [2-(диэтиламино)этил] дисульфид

*Соотношение площади пика идентифицированного соединения к площади пика диизобутил метил метилфосфоната *m/z* 97.

Данные о соединениях, идентифицированных в растворе после силилирования приведены в таблице 33.

Таблица 33 - Соединения, идентифицированные в растворе RVX после силилирования

N	Наименование соединения	Время удерж, мин	Режим детектирования	Содержание в % по площади пика	*Соотношение $S_i/S_{m/z=97}$
1	Изобутилметил метилфосфонат	9.703	TIC	8.80	30
2	ТМС эфир изобутил-метилфосфоновой кислоты	10.540	TIC	2.29	8
3	Диизобутил метилфосфонат	11.085	TIC	0.42	1.5
4	Диизобутил метилфосфонат	11.109	m/z 97		
	RVX	17.058	TIC	82.00	282
5	<i>бис</i> [2-(диэтиламино)этил] дисульфид	18.092	TIC	6.40	22

Так как диизобутил метилфосфонат является примесью в RVX и не претерпевает изменения в процессе каталитического метанолиза, мы использовали его как референсный компонент и определили содержание остальных соединений в смесях как соотношения площадей пиков этих соединений к площади пика диизобутил метилфосфоната по m/z 97 - $S_i/S_{m/z=97}$. Как видно из результатов, представленных в таблицах 32 и 33 относительное содержание изобутил триметилсилил метилфосфоната в реакционной смеси в 2,5 раз больше, чем в исходном RVX. Полученные данные свидетельствуют о том, что иБМФК образуется в процессе каталитического метанолиза.

Одним из наиболее токсичных нелетучих продуктов разложения RVX является S-2-(диэтиламино)этил метилтиофосфоновая кислота $MePO(OH)SCH_2CH_2NEt_2$ (аналог кислоты, образующейся при деструкции VX - EA 2192). В связи с тем, что это соединение, образующееся при разрыве связи P-O, только на порядок менее токсично, чем RVX, определение этого продукта является важной аналитической задачей. S-2-(Диэтиламино)этил метилтиофосфоновая кислота является нелетучим соединением и не может быть определена прямым ГХМС анализом. При силилировании это соединение образует цвиттер ион, поэтому определение этого соединения возможно только после метилирования диазометаном, либо методом ВЭЖХ-МС/МС. При отсутствии стандартного образца S-2-(диэтиламино)этил метилтиофосфоновая кислоты возможно было идентифицировать это соединение только предположительно по масс-спектру, имеющемуся в масс-спектрометрической базе данных NIST. Нами было проведено

метилование реакционной смеси после ее нейтрализации. Для чего 10 мм³ реакционной смеси, отобранной через час после начала реакции подкисляли раствором 0,1н соляной кислоты в метаноле до pH=3, затем в смесь добавляли м-фторбензойную кислоту в качестве внутреннего стандарта и пропускали через полученный раствор диазометан. Хроматограмма метилированной реакционной смеси представлена на рисунке 36.

В метилированном образце реакционной смеси каталитической рецептуры и RVX S-2-(диэтиламино)этил метилтиофосфовая кислота не была идентифицирована не в режиме автоматического поиска, не в режиме ручной обработки хроматограммы. Как видно из рисунка 36 основным идентифицированным продуктом распада RVX является в реакционной смеси изобутилметил метилфосфонат. Однако этот пик может быть суммарным для метилированного производного изобутил метилфосфоновой кислоты и самого изобутил метил метилфосфоната.

В результате проведенных экспериментов был сделан вывод, что в процессе каталитической нейтрализации RVX образуются только МФК и иБМФК. Высокотоксичная S-2-(диэтиламино)этил метилтиофосфовая кислота среди продуктов деструкции не идентифицирована.

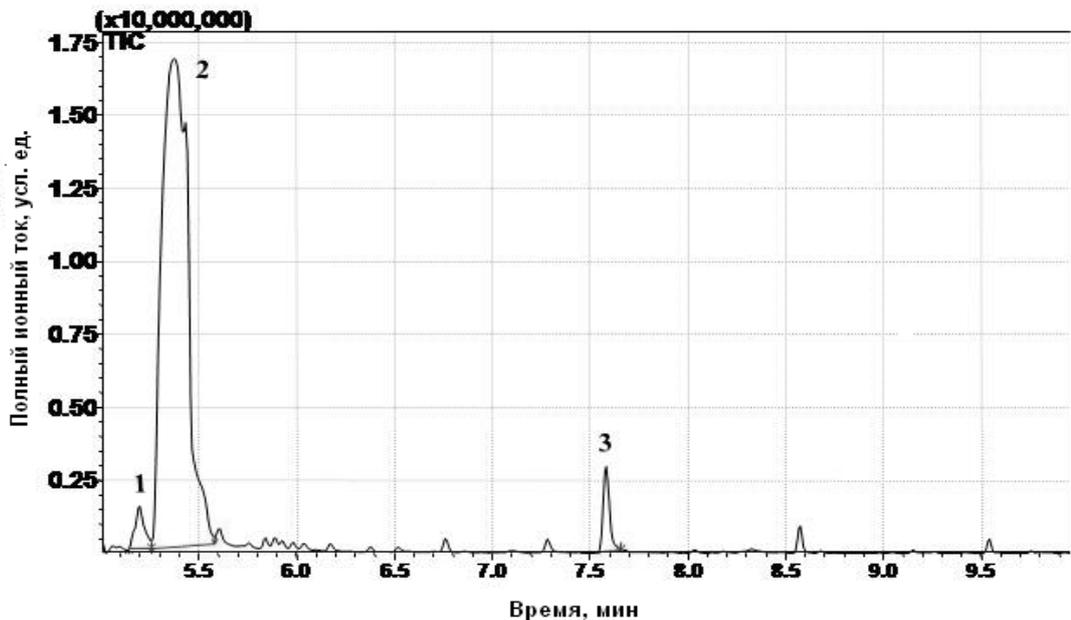


Рисунок 36 - Хроматограмма метилированного образца реакционной смеси. Цифрами на хроматограмме обозначены пики: 1–м-метилфторбензоат (метилованный внутренний стандарт), 2 –изобутилметил метилфосфонат, 3 - диизо-бутил метилфосфонат

3.5.6 ТЕСТИРОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ RVX НА ПЛАСТМАССОВЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ ПРИ ИХ ДЕГАЗАЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕЦЕПТУРОЙ

Для определения эффективности нейтрализации RVX на пластмассовых поверхностях в качестве моделей для проведения исследований по эффективности дегазации полимерной поверхности каталитической рецептурой были выбраны клавиши компьютерной клавиатуры.

На клавишу с площадью поверхности $S \approx 1 \text{ см}^2$ наносили 2 мг RVX (в виде одной капли) и выдерживали в течение 30 мин в закрытом бьюксе. Затем шприцом на клавишу наносили 100 мм^3 каталитической рецептуры. Клавишу с нанесенным раствором выдерживали на воздухе в течение 30 мин в вытяжном шкафу. За это время раствор практически полностью испарялся с поверхности клавиши. Через 30 минут проводили двукратную экстракцию RVX с поверхности клавиши гексаном ($2 \times 1 \text{ см}^3$) в течение 10 мин при непрерывном встряхивании. Экстракты объединяли, упаривали в токе азота до $V=150-200 \text{ мм}^3$. В хроматограф вводили 1 мм^3 экстракта. Так как при экстракции с поверхности клавиши происходило значительное вымывание гексаном, соединений загрязняющих экстракт, то при регистрации хроматограммы катод масс-спектрометра включали только во время выхода RVX (17,8 – 18,5 мин).

Участок хроматограммы гексанового экстракта с поверхности клавиши после обработки ее рецептурой на воздухе представлен на рисунке 37. Пик с временем выхода 18,075 мин соответствует RVX. Конечный объем экстракта 200 мм^3 . В среднем на поверхности клавиши оставалось 600 - 800 нг RVX, что составляет 0,035% от исходного количества. Таким образом, 99,96% исходного количества RVX разлагается в условиях каталитического метанолиза, то есть на поверхности осталось только 0.03-0.04% от исходного количества RVX

В ходе ранее проведенных исследований было показано, что при смешивании 100 мм^3 рецептуры с 2 мг RVX в хроматографической вials («in vial») при интенсивном перемешивании происходит быстрое и полное разложение RVX в течение первой минуты. Поэтому было высказано предположение, что неполное разложение RVX (0,04; от исходного количества) на поверхности клавиши связано с быстрым испарением метанола с открытой поверхности. Для проверки этого предположения был проведен ряд опытов, во время которых на клавишу наносили 2 мг RVX, добавляли 100 мм^3

каталитической рецептуры, и выдерживали клавишу с нанесенным раствором рецептуры в течение 30 мин в закрытом бьюксе объемом 50 см³ для предотвращения интенсивного испарения метанола. При этом в закрытом бьюксе раствор практически не испарялся с поверхности клавиши. Через 30 мин бьюкс открывали и выдерживали клавишу еще 30 мин на воздухе. За это время весь раствор реакционной смеси полностью испарялся с поверхности клавиши. После чего проводили двукратную экстракцию остаточного количества RVX с поверхности клавиши гексаном (2 x 1 см³) в течение 10 мин при непрерывном встряхивании. Экстракты объединяли, упаривали в токе азота до V= 100 - 150 мм³. Объем пробы, вводимой в инжектор хроматографа 1 мм³. Хроматограмма гексанового экстракта с поверхности клавиши, после обработки ее рецептурой в условиях предотвращения испарения метанола, представлена на рисунке 38. Конечный объем гексанового экстракта в этом опыте составил 100 мм³. В среднем на поверхности клавиши оставалось 90 - 150 нг RVX, т.е. эффективность разложения достигала 99,995%.

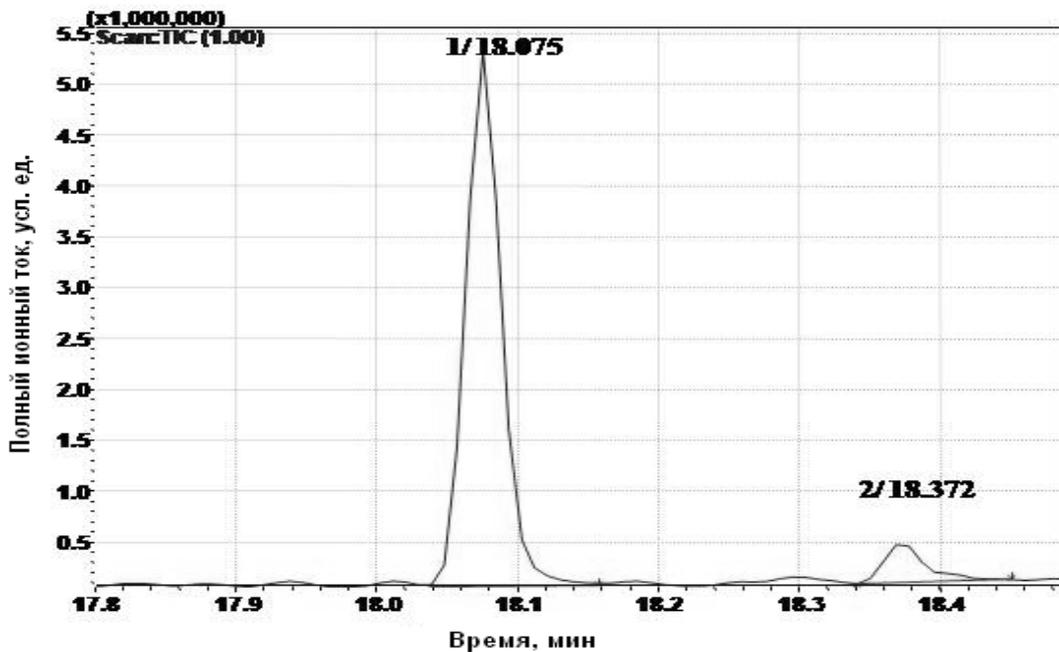


Рисунок 37 - Хроматограмма гексанового экстракта с поверхности клавиши, обработанной каталитической рецептурой на воздухе.

Пик 1 – RVX, пик 2 - бис[2-(диэтиламино)этил]дисульфид

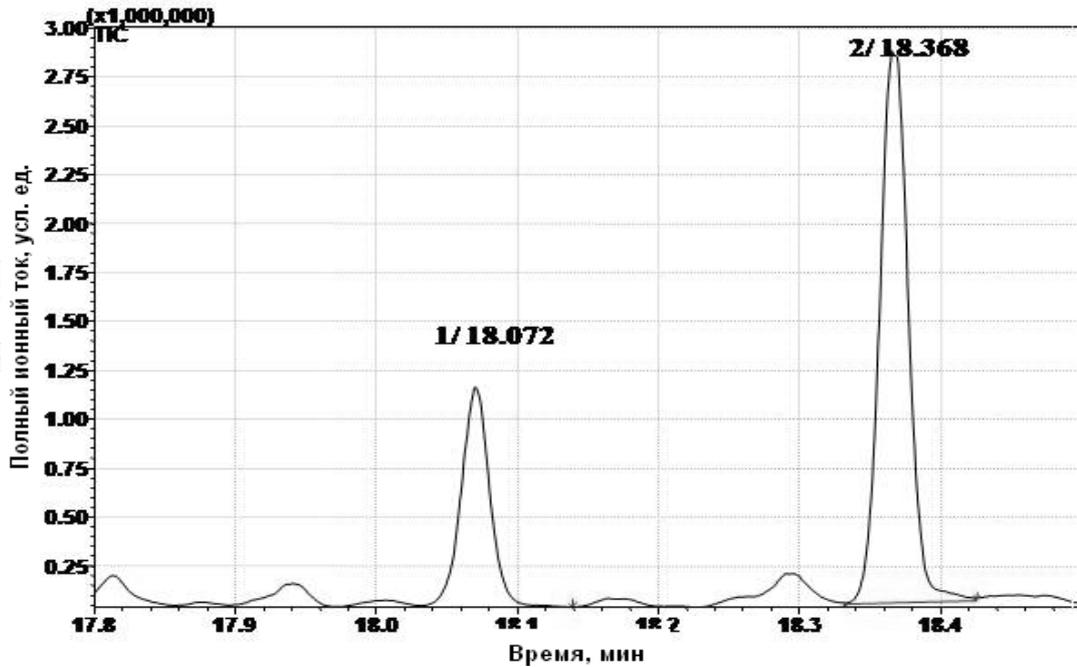


Рисунок 38 - Хроматограмма гексанового экстракта с поверхности клавиши, после дегазации каталитической рецептурой в условиях предотвращения испарения метанола. Пик 1 – RVX, пик 2 - бис[2-(диэтиламино)этил]дисульфид

Таким образом, было установлено, что эффективность дегазации RVX на пластиковой поверхности зависит от скорости испарения растворителя. При быстром испарении содержание RVX на поверхности уменьшается в 2500 раз в течение 30 минут. Если процесс нейтрализации проводить в условиях, обеспечивающих медленное испарение растворителя, то содержание RVX на поверхности снижается в 10000 раз за 30 минут. Таким образом, снижение скорости испарения растворителя обеспечивает более полную дегазацию поверхностей.

3.5.7 СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕГАЗАЦИИ ПЛАСТИКОВЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ LA-СОДЕРЖАЩЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕЦЕПТУРОЙ И ЛОСЬОНОМ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ КОЖИ «REACTIVE SKIN DECONTAMINATION LOTION»

Для сравнения эффективности дегазации пластиковых поверхностей различными рецептурами были использованы каталитическая рецептура на основе La-содержащего катализатора и разработанный в Канаде лосьон «Reactive Skin Decontamination Lotion» NSN: 6505-01-507-5074, в дальнейшем RSDL. Лосьон RSDL является штатным средством для обработки кожных покровов в обстановке обусловленной применением оружия массового поражения в армиях США и Канады. Также этот состав используется для дегазации поверхностей во многих зарубежных исследовательских лабораториях, работающих с ОВ.

Чтобы сравнить эффективность действия каталитической рецептуры с эффективностью разложения RVX дегазирующим составом RSLD на первом этапе были проведены исследования по нейтрализации RVX в растворе лосьона.

Так как прямое введение раствора лосьона в колонку не представляется возможным из-за опасности разрушения неподвижной фазы колонки (раствор имеет сильнощелочную реакцию среды), было предложено по аналогии с исследованиями каталитической рецептуры определять содержание RVX в гексановых экстрактах после внесения RVX в лосьон. Однако прямая экстракция из лосьона в гексан оказалась невозможной из-за высокой вязкости лосьона, что не позволяло достичь эффективного массообмена между фазами. Поэтому после добавления RVX в лосьон и выдержки этой смеси в течение определенных промежутков времени, было предложено добавлять к 10 мм³ смеси RVX и лосьона некоторое количество ацетонитрила для снижения вязкости и достижения более эффективной экстракции гексаном из реакционной смеси. Были проведены исследования различных соотношений объемов реакционной смеси и добавляемого ацетонитрила. В итоге было установлено, что разбавление 10 мм³ отобранной реакционной смеси 50 мм³ ацетонитрила позволяет достичь такой вязкости реакционной смеси, при которой становится возможным проведение эффективного диспергирования двух фаз в виале вместимостью 300 мм³ и, следовательно, проведение более полной экстракции остаточных количеств RVX в гексановый слой. Было проведено определение коэффициента распределения RVX между двумя фазами: ацетонитрилом и гексаном. Для

этого 10 мм³ раствора RVX в гексане с концентрацией 50 нг/мм³ добавляли в 50 мм³ ацетонитрила, раствор перемешивали и добавляли к нему 140 мм³ гексана. Полученную двухфазную систему тщательно перемешивали и после разделения фаз определяли содержание RVX в гексановом слое. Исследования показали, что в гексан переходит только RVX. Коэффициент извлечения RVX составил (60 ± 7) %.

Для исследования эффективности нейтрализации RVX лосьоном «RSDL» в хроматографическую виалу вносили 200 мм³ лосьона, помещали магнитную мешалку и добавляли 4 мг RVX. Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке и отбирали порции реакционной смеси объемом 10 мм³ через 2, 5 и 8 минут. К порции реакционной смеси объемом 10 мм³ добавляли 50 мм³ ацетонитрила, перемешивали в течение 15 - 20 сек, затем добавляли 140 мм³ гексана и проводили экстракцию. После разделения слоев проводили измерение содержания RVX в экстрактах. Измерение содержания проводили методом ГХМС при условиях, указанных в главе 2 (раздел 2.6). В таблице 34 приведены данные по определению содержания RVX в экстрактах.

Таблица 34 - Остаточное содержание RVX в экстрактах при деструкции лосьоном RSDL в гомогенной системе

Время отбора пробы, мин	Концентрация RVX в экстракте, нг/мм ³	Содержание RVX, мг
0	-	4
2	5,75	0,9·10 ⁻³
5	1,09	0,2·10 ⁻³
8	0,37	0,06·10 ⁻³

Как ранее было показано, при проведении разложения RVX каталитической рецептурой в виале при интенсивном перемешивании уже через одну минуту было зафиксировано полное отсутствие RVX (при пределе обнаружения 0,5 нг/мм³). На рисунке 39 представлен график изменения содержания RVX при его нейтрализации в каталитической рецептуре и в растворе «RSDL». Проведенные эксперименты продемонстрировали гораздо более высокую эффективность разложения RVX каталитической рецептурой в гомогенной системе по сравнению лосьоном «RSDL».

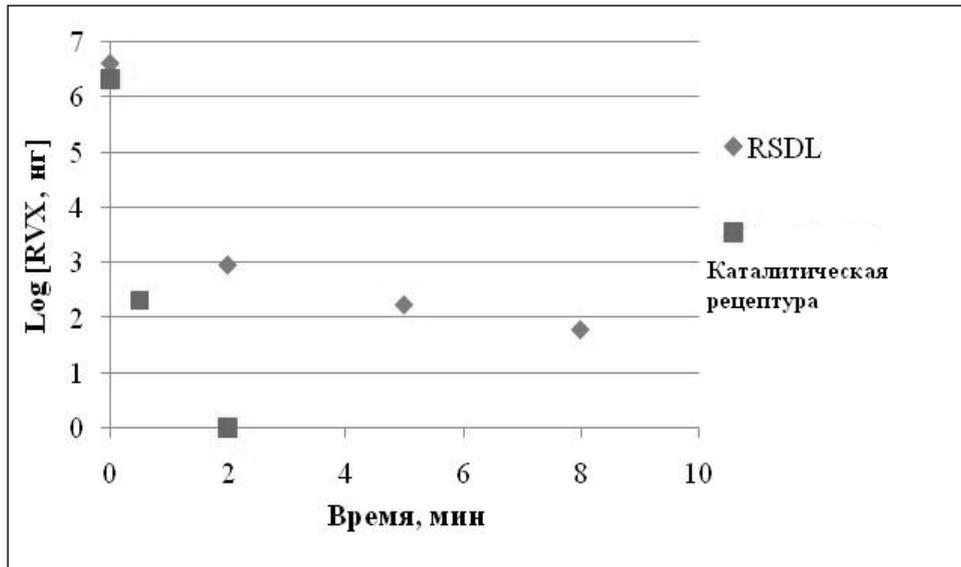


Рисунок 39 - Изменение остаточного содержания RVX при его нейтрализации каталитической рецептурой и лосьоном «RSDL» нейтрализации «in vial»

Исследование эффективности дегазации пластмассовых поверхностей, загрязненных RVX составом «RSDL»

Для исследования эффективности разложения RVX лосьоном «RSDL» на пластмассовых поверхностях, загрязненных RVX, клавишу с площадью поверхности $S \approx 1 \text{ см}^2$ помещали в бюкс, наносили на нее 2 мг RVX (в виде одной капли), заливали поверхность клавиши 100 мм^3 лосьона и выдерживали в течение 5, 10, 30 мин. Затем клавишу переворачивали загрязненной поверхностью вниз, добавляли 500 мм^3 ацетонитрила, встряхивали в течение 30 сек, затем добавляли 1 см^3 гексана, встряхивали в течение 1 мин, гексановый слой отделяли, добавляли еще 1 см^3 гексана и повторяли экстракцию. Гексановые слои объединяли и упаривали до объема $0,5 - 1 \text{ см}^3$.

В таблице 35 приведены данные об остаточном содержании RVX на поверхности клавиши. На рисунке 40 приведены кривые разложения RVX на пластиковой поверхности лосьоном «RSDL» и каталитической рецептурой.

Так как при экстракции RVX с поверхности клавиш гексаном происходило значительное загрязнение экстракта веществами, являющимися составными компонентами «RSDL» и соединениями, извлеченными гексаном из пластмассы клавиш, катод масс-спектрометра включали только во время выхода RVX (17,8 – 18,5 мин).

Таблица 35 - Изменение содержания RVX на поверхности клавиши при разложении RVX лосьоном RSDL

Время отбора пробы, мин	Остаточное содержание RVX, мг	Эффективность разложения, %
5	$20 \cdot 10^{-3}$	99%
10	$14 \cdot 10^{-3}$	99,3%
30	$3,9 \cdot 10^{-3}$	99,8%

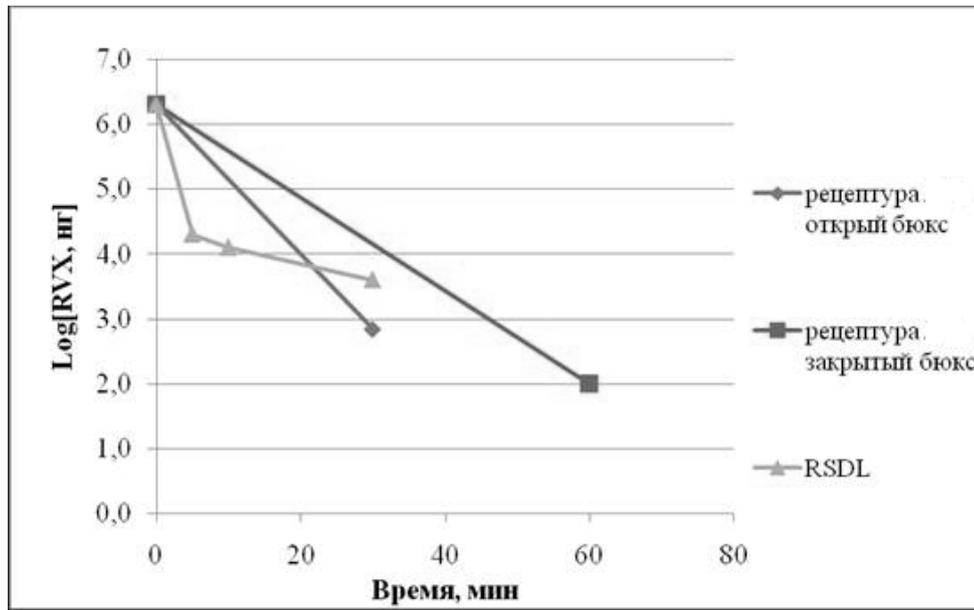


Рисунок 40 - Кривые разложения RVX на пластиковой поверхности лосьоном «RSDL» и каталитической рецептурой

Из результатов, полученных при исследовании эффективности дегазации пластмассовых поверхностей каталитической рецептурой на основе La-содержащего катализатора и лосьоном RSLD можно сделать следующие выводы:

При использовании каталитической рецептуры для нейтрализации RVX на пластмассовых поверхностях количество остаточного RVX во многом определяется скоростью испарения растворителя системы с поверхности. Если растворитель системы быстро испаряется с поверхности загрязненной RVX, то содержание RVX снижается примерно в 2500 раз. Если обработка проводится в условиях медленного испарения растворителя, то содержание RVX снижается примерно в 10.000 раз.

Показано, что разложение RVX каталитической рецептурой обеспечивает большую полноту и скорость разложения при проведении опытов *in vial* и поэтому использование каталитического метанолиза является более эффективными

При использовании лосьона «RSDL» содержание RVX на пластмассовой поверхности за полчаса снизилось примерно в 500 раз.

3.5.8 ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ RVX В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ

Для разложения ФОС, присутствующих в жидких отходах, предложены металлсодержащие катализаторы, привитые на твердые носители [79]. В настоящей работе было проведено исследование эффективности разложения RVX в гетерогенной системе, состоящей из метанольного буфера и La-содержащего катализатора, привитого на твердый носитель. Катализатор представляет собой силикагель с размером частиц 40-63 мкм с привитыми к его поверхности функциональными группами, содержащими ионы лантана. Схема получения лантансодержащего катализатора из силикагеля, модифицированного бензилхлоридом, приведена на рисунке 41.

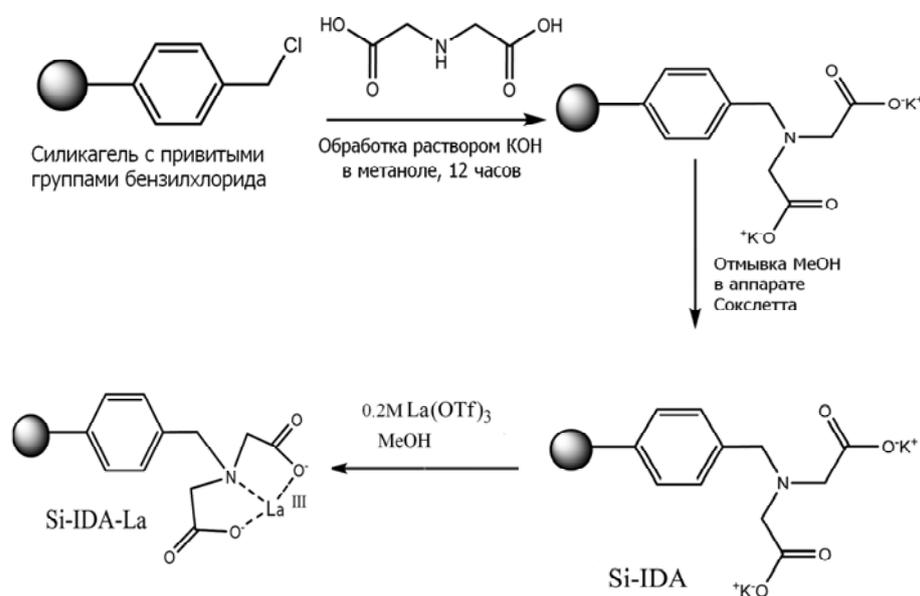


Рисунок 41 – Схема получения La-содержащего катализатора на твердом носителе

Такую форму La-содержащего катализатора предполагается применять для нейтрализации ФОС в растворах, в частности, в режиме пропускания растворов, содержащих ФОС, через слой твердого катализатора. По данным работы [79] содержание ионов лантана в катализаторе составляет 0,36 ммоль/г. Для проведения исследования эффективности разложения RVX в гетерогенной системе для каждого опыта использовали 50 мг катализатора, т.е. в каждой порции реакционной системы объемом 2,5 см³ содержалось 2,5 мг лантана.

На первом этапе было проведено определение эффективности разложения RVX буферным раствором, к которому в дальнейшем при изучении деструкции RVX в гетерогенной системе добавляли 50 мг La-содержащего катализатора, привитого на твердый носитель. Чтобы определить, какое количество RVX способен нейтрализовать буферный раствор, к 2,5 см³ буферного раствора добавили 20 мкг RVX. Смесь перемешивали в течение 20 секунд на установке Vortex 2 Venie и давали осесть частицам катализатора в течение 10 секунд. Через 30 секунд после начала реакции отобрали 1 мм³ реакционной смеси и ввели ее в инжектор хроматографа. Остаточное содержание RVX в гетерогенной системе через 30 секунд после смешивания составило 2,25 мкг, то есть концентрация RVX снизилась почти в десять раз. В пробе были идентифицированы те же продукты деструкции RVX, что и в гомогенной системе: метиловый эфира О-изобутилметилфосфоновой кислоты, диизобутиловый эфира метилфосфоновой кислоты и бис[2-(диэтиламино)этил]дисульфид. Таким образом, буферный раствор в отсутствие катализатора достаточно эффективно разлагал RVX, при этом в буферном растворе разложилось около 18 мкг RVX.

Чтобы определить, насколько эффективно ускоряет разложение RVX добавка La-содержащего катализатора, были приготовлены гетерогенные системы, содержащие по 50 мг катализатора, в которые было добавлено по 100, 250, 400 и 540 мкг RVX. Остаточное содержание агента в гетерогенных системах также определяли через 30 секунд после начала реакции. Полученные результаты представлены на диаграмме (рисунок 42).

На хроматограмме реакционной смеси, в которую было добавлено 100 мкг агента, пик RVX отсутствовал, т.е. уже через 30 секунд после добавления 100 мкг RVX к гетерогенной каталитической системе происходит его полное разложение. При добавлении 250 мкг RVX к пробе реакционной смеси через 30 секунд после начала реакции был отмечен пик невысокой интенсивности, остаточное содержание RVX в реакционной смеси, определенное по градуировке, составило 0,75 мкг, что близко к пределу обнаружения метода. Таким образом, за 30 секунд в каталитической системе произошло разложение практически 250 мкг RVX, в то время как в отсутствие катализатора разложилось только 18 мкг.

При добавлении 400 мкг остаточное содержание RVX составило 37,5 мкг, то есть нейтрализация RVX произошла примерно на 90%. При увеличении количества добавляемого в систему RVX до 540 мкг остаточное содержание RVX в системе через 30 секунд после начала реакции составило 212,5 мкг, т.е. прореагировало около 60%. Таким образом, добавка катализатора позволяет нейтрализовать за 30 секунд в почти 10 раз

большее количество RVX, чем в отсутствие катализатора. Однако, при увеличении внесенного количества RVX за 30 секунд не происходит полного разложения отравляющего вещества, при этом следует отметить, что через 30 минут после добавления последней порции в системе не было определено остаточного содержания RVX.

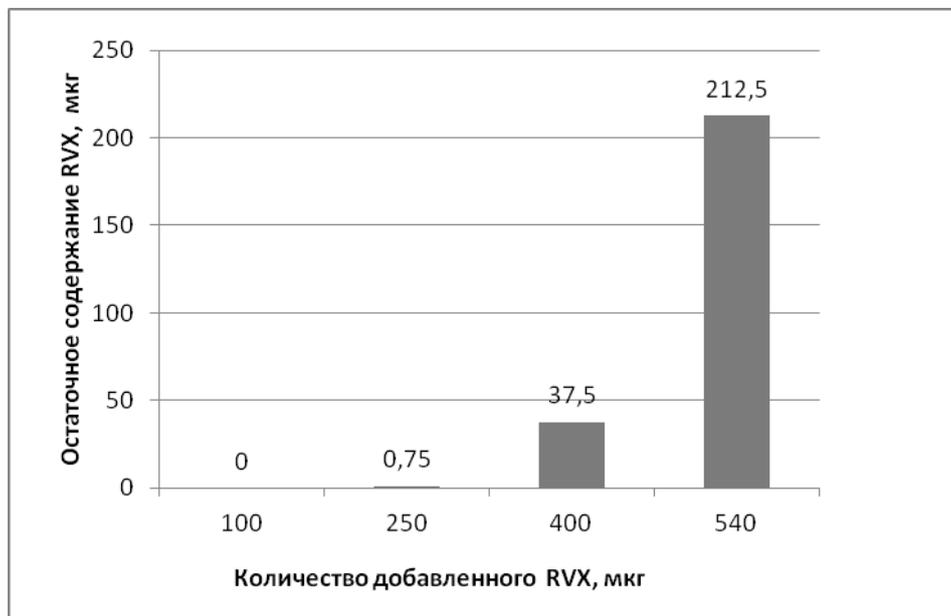


Рисунок 42 - Зависимость остаточного количества RVX в реакционной массе от количества RVX, добавленного к гетерогенной каталитической системе через 30 секунд после начала реакции

Для определения максимального количества RVX, которое может быть нейтрализовано с помощью гетерогенной каталитической системы, содержащей 50 мг катализатора на твердом носителе, в гетерогенную систему последовательно порциями по 267 мкг (1 мкмоль RVX) с интервалом в 30 минут добавляли RVX и проводили измерения его остаточного содержания. После добавки 267 мкг RVX, первую пробу из системы отбирали через 30 секунд, вторую пробу для контроля полноты разложения RVX отбирали через 30 минут после начала реакции. Затем делали новую добавку. С интервалом в 30 минут было сделано 5 таких добавок, после чего в пробе, отобранной через 30 секунд после начала реакции, было зафиксировано остаточное содержание RVX на уровне 155 мкг, а остаточное содержание RVX в пробе через 30 минут составило 5 мкг. На диаграмме (рисунок 43) представлена зависимость остаточного содержания RVX в пробах, отобранных через 30 секунд после начала реакции от количества RVX, добавленного в гетерофазную каталитическую систему (таблица 32).

Через 16 часов (на следующий рабочий день) из этой системы была отобрана еще одна проба. Остаточное содержание RVX в ней составило 6,5 мкг.

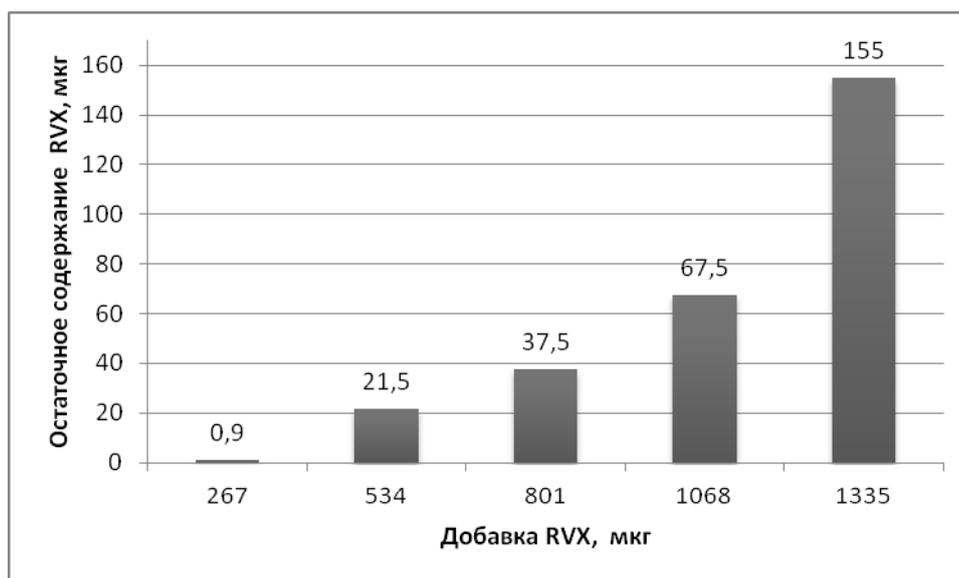


Рисунок 43 - Изменение остаточного содержания RVX в гетерогенной каталитической системе, определенное через 30 секунд после начала реакции нейтрализации в зависимости от массы внесенного в систему RVX

В таблице 36 приведены данные по остаточному содержанию RVX в гетерогенной системе через 30 секунд и 30 минут в зависимости от массы внесенного агента.

Таблица 36 - Содержание RVX в гетерогенной системе через 30 секунд и 30 минут в зависимости от массы внесенного агента

Номер добавки	Масса добавки RVX, мкг	Суммарное количество RVX, добавленное в реакционную систему с начала реакции, мкг	Остаточное содержание RVX через 30 сек после начала реакции, мкг	Доля RVX, непрореагировавшего за 30 сек, %	Остаточное содержание RVX через 30 мин после начала реакции, мкг
1	267	267	0,9	0,34	– *
2	267	534	21,5	8,0	– *
3	267	801	37,5	14,0	– *
4	267	1068	67,5	25,3	– *
5	267	1335	155	58,0	5

*- содержание RVX менее 0,5 мкг/мл

После добавления шестой порции RVX, (т.е. суммарно в пробу добавлено 1602 мкг) первая проба была отобрана через 2 минуты после начала реакции, остаточное

содержание RVX в ней составляло 270 мкг. Через 30 минут после добавления шестой порции остаточное содержание RVX составляло 92 мкг.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что максимальное количество RVX, которое может быть нейтрализовано за 30 минут гетерогенной системой, содержащей 50 мг La-содержащего катализатора, привитого на твердый носитель, составляет примерно 1 мг. Надо отметить, что доля прореагировавшего за 30 секунд RVX с каждой новой добавкой снижалась (таблица 33). Это может свидетельствовать о снижении эффективности катализатора.

Расчет стехиометрического количества катализатора показал, что при разложении 1 мкмоль RVX в гетерогенной среде в течение 30 секунд присутствовало не менее 18 мкмоль La-содержащего катализатора, то есть в системе присутствовал избыток катализатора. При этом после добавления к системе каждой новой порции массой 267 мкмоль остаточное содержание RVX в системе через 30 секунд увеличивалось. Отмеченный эффект свидетельствует о снижении скорости разложения RVX в системе.

Снижение скорости разложения может, по всей вероятности, объясняться тем, что в реакции разложения RVX на первом этапе участвуют в основном ионы лантана, находящиеся на внешней поверхности зерен силикагеля, при увеличении времени контакта реакционной смеси с катализатором в реакцию вступают ионы лантана группы, находящиеся в порах силикагеля (эффективный диаметр пор $\sim 60 \text{ \AA}$).

Также возможно, что при разложении RVX в системе происходит снижение общего числа активных каталитических центров, в результате чего скорость реакции разложения снижается. Причем первыми «отрабатываются» активные центры, которые находятся на поверхности зерен силикагеля. В этом случае лимитирующей стадией процесса деструкции становится диффузия молекул RVX вглубь зерен твердого носителя.

Для более подробного исследования процесса разложения RVX в гетерогенной каталитической системе начальная масса вводимого в каталитическую систему RVX была увеличена до 667 мкг. При этом исходную каталитическую систему, состоящую из 2,5 мл буферного раствора этилморфолина в метаноле и 50 мг катализатора, разделили на аликвотные части равного объема. В каждую их них поочередно добавляли по 667 мкг RVX. ГХМС анализ реакционной массы в каждой отдельной системе проводили через различные промежутки времени после начала реакции (через 0,5, 2, 5, 8 и 12 минут после начала реакции). Изменение остаточного содержания RVX в реакционных смесях представлено на диаграмме (рисунок 44).

Все исследования проводились при непрерывном перемешивании каталитической системы на установке Vortex 2 Benie. Перемешивание прекращалось только за 5-10 секунд до начала отбора аналитической пробы, чтобы дать осесть частицам катализатора. К гетерогенной каталитической системе объемом $2,5 \text{ см}^3$ добавляли 667 мкг RVX и перемешивали в течение 25 сек, выдерживали 5 секунд для осаждения частиц катализатора. Через 30 секунд отбирали 1 мм^3 реакционной смеси и вводили ее в инжектор хроматографа. Остаточное содержание RVX в реакционной смеси через 30 секунд после смешивания составило 260 мкг.

Так как процесс хроматографического разделения пробы реакционной смеси длится не менее 20 минут, а затем в хроматограф должен вернуться в исходный режим, то отбор следующей пробы из реакционной смеси возможен только через 25 мин. В течение 20 минут пока регистрировалась хроматограмма первой пробы из реакционной смеси, оставшуюся смесь непрерывно перемешивали. Следующие пробы из каждой реакционной смеси отбирали через 25 и 50 минут после начала реакции.

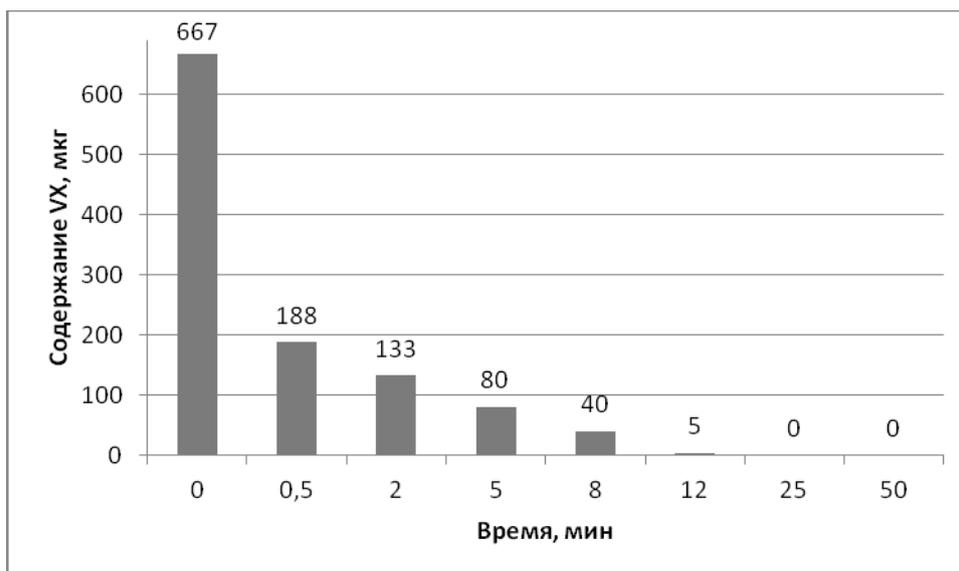


Рисунок 44 - Изменение остаточного содержания RVX в реакционной смеси при непрерывном перемешивании. Исходное содержание RVX - 667 мкг

Следует отметить, что ни в одной из проб содержание RVX через 25 минут после начала реакции не превышало $0,5 \text{ мкг/см}^3$. Таким образом, гетерогенная система, содержащая 50 мг катализатора, способна за 25 минут полностью нейтрализовать 667 мкг RVX.

Полученные данные были обработаны с помощью коммерческого компьютерного программного обеспечения (ПО) «GraphPad Prism» версия 5.04. Использованное ПО

позволяет провести подбор аппроксимирующей формулы для экспериментальных данных, а также произвести регрессионный анализ и получить коэффициенты регрессии для аппроксимирующей формулы. С использованием программного обеспечения получено кинетическое уравнение, позволяющее с достаточно высокой точностью описать кинетику процесса разложения RVX в гетерогенной системе (формула 7). В таблице 37 представлены параметры кинетического уравнения, описывающего реакцию разложения RVX в гетерогенной каталитической рецептуре.

$$C = \frac{C_0 * PF * e^{-K_{fast} * t} + C_0 * (100 - PF) * e^{-K_{slow} * t}}{100} \quad (7)$$

где C_0 - начальное содержание RVX, мкг

PF – доля быстрой стадии реакции разложения RVX, %;

K_{fast} - константа быстрой стадии реакции, сек^{-1} ;

K_{slow} - константа медленной стадии реакции, сек^{-1}

Таблица 37 – Данные, полученные при расчете кинетических параметров реакции разложения RVX

1	Параметр	Значение	Ошибка определения
2	C_0 , мкг	667	8,2
3	PF, %	69	2
4	K_{fast} , сек^{-1}	0,175	0,10
5	K_{slow} , сек^{-1}	0,00341	0,0004
6	R^2	0,999	-

На рисунке 45 представлены графики изменения содержания остаточного количества RVX в гетерогенной системе, построенные по экспериментальным данным и по значениям, рассчитанным по формуле 7 с использованием кинетических параметров, полученных с помощью программы «GraphPad Prism». На графиках отчетливо выделяются два участка. Первый участок соответствует быстрой стадии реакции разложения RVX, а второй медленной стадии.

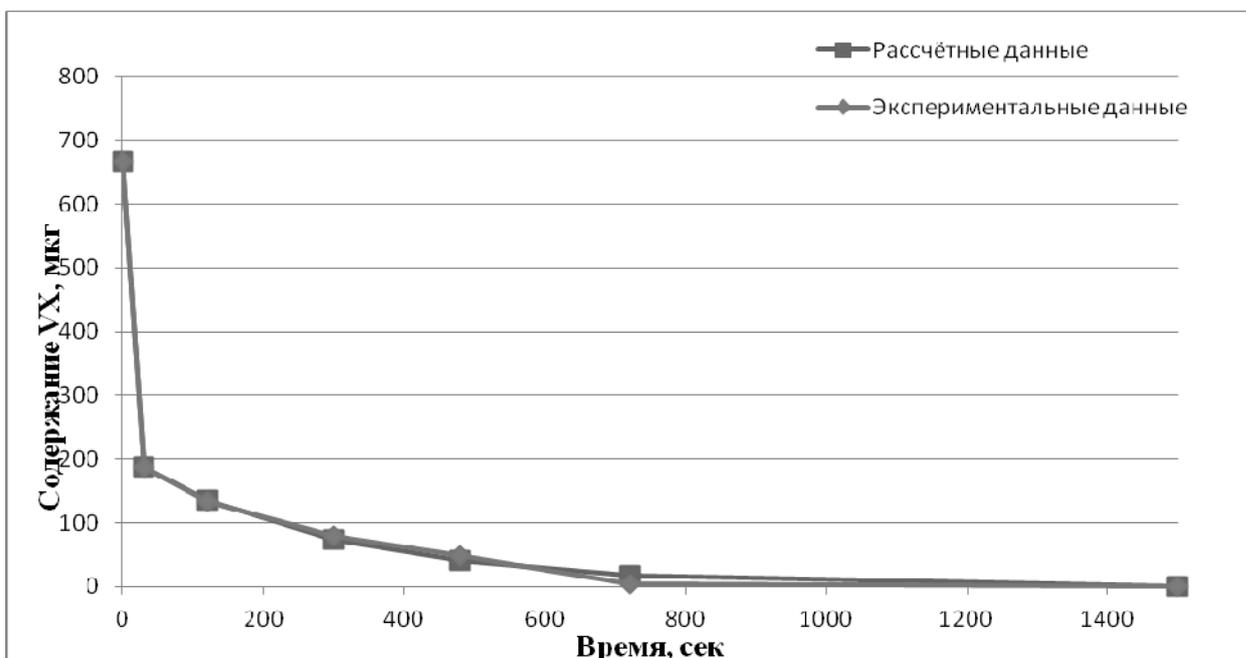


Рисунок 45 – Графики изменения остаточного содержания RVX в гетерогенной реакционной смеси. Синим цветом - экспериментальные данные, красным – данные, полученные по аппроксимирующей формуле 7.

Полученные данные позволяют сделать предположение, что процесс разложения RVX в гетерогенной системе протекает в две стадии: первая стадия - быстрая, при которой RVX образует промежуточные метастабильные комплексы с ионами лантана, которые находятся на наружной поверхности зерен силикагеля. По всей вероятности, в этом случае количество RVX, близкое к 1,8 мкмоль ($667-188=479$), может быть разрушено ионами лантана, находящимися на поверхности. Вторая, медленная стадия процесса, вероятно, связана с диффузией молекул RVX в поры силикагеля с эффективным диаметром 60\AA , где на внутренней поверхности также находятся активные лантансодержащие группы, которые, взаимодействуя с RVX, приводят к его разложению. Таким образом, стадия диффузии RVX вглубь зерен катализатора является лимитирующей для его разложения в условиях гетерогенного катализа.

На рисунке 47 представлен предполагаемый механизм разложения RVX в гетерогенной каталитической системе.

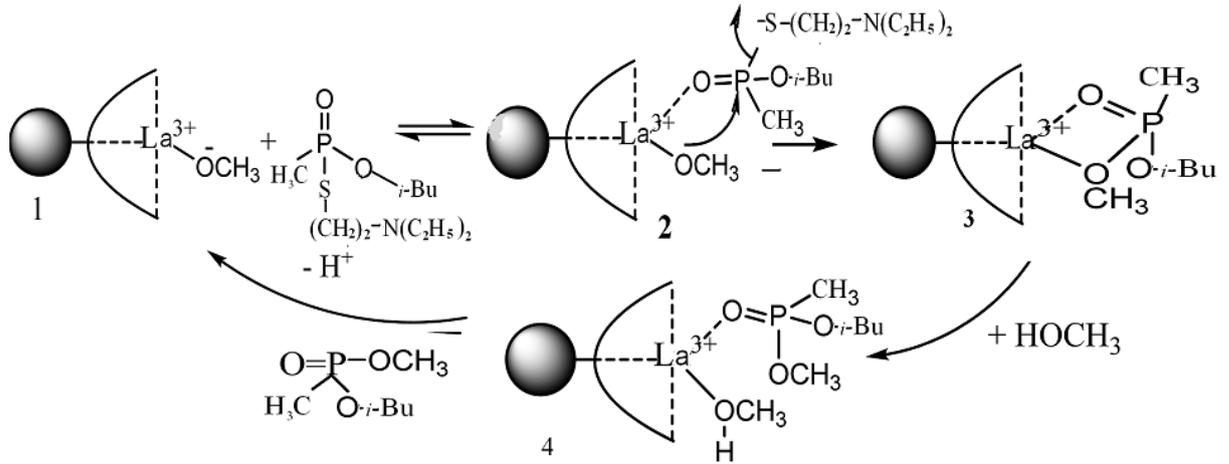


Рисунок 47 – Предполагаемый механизм разложения RVX в гетерогенной каталитической системе

Активной формой катализатора в гетерогенной системе, вероятно, является, ион La^{3+} , связанный с метилат-ионом (1). Согласно механизму реакции, предложенному в работе [82], реакция разложения начинается атакой группы $\text{La}^{3+} \text{OCH}_3$ на связь $\text{P}=\text{O}$ в молекуле RVX (2). Предположительно, ион металла активирует реакцию разложения RVX по типу кислоты Льюиса и инициирует внутримолекулярное нуклеофильное замещение группы $[-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ на группу CH_3O^- с образованием промежуточного комплекса (3). На следующей стадии происходит регенерация катализатора за счет присоединения метанольной группы растворителя (4) с последующим ее депротонированием. В результате каталитического процесса образуется метилизобутиловый эфир метилфосфоновой кислоты и *N,N*-диэтиламино-2-этантол.

Проведенные эксперименты показали, что в гетерогенной системе, содержащей катализатор на основе силикагеля, модифицированного ионами лантана, происходит достаточно быстрое разложение отравляющего вещества RVX с образованием малотоксичных соединений.

3.5.9 РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАЗДЕЛУ 3.5

Продемонстрирована высокая эффективность каталитической рецептуры на основе La-содержащего катализатора для деструкции RVX.

Показано, что разложение 2 мг RVX в гомогенной реакционной системе проходит полностью в течение первой минуты после смешивания.

Установлено, что в процессе каталитического метанолиза как в монофазной, так и в гетерогенной системах, образуются малотоксичные летучие и нелетучие продукты деструкции, что позволяет провести эффективную дегазацию материалов и оборудования, загрязненного RVX. Основными летучими продуктами каталитического метанолиза RVX являются: *N,N*-диэтиламин-2-этантол, изобутилметил метилфосфонат и бис[2-(диэтиламино)этил]дисульфид, нелетучими - метилфосфоновая и изобутилметилфосфоновые кислоты.

Показано, что эффективное разложение RVX в метанольном экстракте с использованием дегазирующей рецептуры на основе La-содержащего катализатора возможно при разбавлении дегазирующей рецептуры метанолом не более чем в 2 раза.

При проведении работ по тестированию гетерогенной системы показано, что гетерофазная система, содержащая суспендированный в ней La-катализатор на твердом носителе, эффективно разлагает RVX. Экспериментально установлено, что максимальное количество вещества RVX, которое может быть нейтрализовано каталитической системой, содержащей 50 мг суспендированного в ней La-содержащего катализатора на твердом носителе, за 30 минут составляет примерно 1 мг.

4 ЗАКЛЮЧЕНИЕ. РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Полный демонтаж либо перепрофилирование зданий и сооружений, а также технологического оборудования, в течение десятилетий использовавшегося при производстве химического оружия, после подписания Конвенции необходимо провести без экологического ущерба для объектов природной среды и человека. Основными факторами экологической опасности в процессе демонтажа сооружений являются аэрозоль дезинтеграции строительных конструкций, а также большое количество зараженных токсичными соединениями отходов. Ранее комплексное решение проблемы контроля содержания суперэтоксикантов в пыли, аэрозоле и непосредственно в воздухе отсутствовало. Не был установлен протокол отбора представительных проб для подробного физико-химического исследования. Также не были разработаны методики для независимого контроля содержания RVX на поверхностях различной природы и в дегазирующих растворах. Отсутствовала методология исследования разложения RVX и состава образующихся продуктов в условиях его химической нейтрализации. Существующие проблемы нашли решение в рамках настоящей работы, реализованной в пакете нормативно-методических документов, позволивших разработать стандарты безопасности, регламентирующие вывод из эксплуатации объектов по бывшему производству и уничтожению RVX.

В ходе выполнения работы решена проблема научно-методического обеспечения экоаналитического контроля для выведения из эксплуатации и перепрофилирования предприятий по уничтожению RVX.

Разработаны и аттестованы методики:

- МУК 4.1.37-2012 «Методика измерений массовой концентрации вещества типа VX на непитывающих поверхностях технологического оборудования газохроматографическим методом с применением пламенно-фотометрического детектора в диапазоне от 0,000001 до 0,0001 мг/дм²». Свидетельство об аттестации методики измерений № 224.0424/01.00258/2011 от 9.11.2011 г.

- МУК 4.1.39-2012 «Методика измерений содержания вещества типа Vx на поверхности металлоотходов, прошедших термообезвреживание, газохроматографическим методом с пламенно-фотометрическим детектированием в диапазоне от 0,000001 до 0,0001 мг/дм²». Свидетельство об аттестации методики измерений № 224.0422/01.00258/2011 от 9.11.2011 г.

- МУК 4.1.38-2012. Методика измерений массовой концентрации вещества типа VX в воздухе рабочей зоны газохроматографическим методом с пламенно-фотометрическим детектированием в диапазоне от $3,0 \times 10^{-6}$ до $2,0 \times 10^{-4}$ мг/м³ при содержании дисперсных частиц аэрозоля в воздухе в концентрации не более 40 мг/м³ ". Свидетельство об аттестации методики измерений № 224.0422/01.00258/2011 от 9.11.2011г. Методика позволяет производить измерения концентрации RVX в воздухе рабочей зоны (включая аэрозоль дезинтеграции строительных материалов).

Разработанные методики утверждены Подкомиссией по специальному нормированию ФМБА России.

Методики, внесены в государственный реестр и направлены для использования в центры гигиены в центры гигиены и эпидемиологии ФМБА России для обеспечения санитарно-эпидемиологической безопасности персонала и охраны окружающей среды.

Разработана методология проведения физико-химических исследований проб смывов и соскобов с объектов технологических сред, ранее контактировавших с RVX, для идентификации и количественной оценки содержания в них высокотоксичных соединений, продуктов их деструкции и общепромышленных загрязнителей.

Проведено определение RVX, продуктов его деструкции и других «списочных» соединений, а также идентифицированы и количественно оценены общепромышленные загрязнители в пробах смывов с технологического оборудования, прошедшего дегазацию и подготовленного к транспортировке/перебазированию на другой объект УХО. На основании комплексной оценки данных, полученных в результате физико-химических исследований, биохимических исследований проб по методам Хестрина и Элмана и исследования проб смывов на тест-культурах (клеточных культурах и гидробионтах) сделано заключение, что загрязнение поверхности продегазированного оборудования можно характеризовать как «малоопасное» для человека и окружающей среды и принято решение о возможности перебазировании оборудования.

Схемы проведения физико-химического анализа включены в методические рекомендации «Оценка опасности отходов особо опасных предприятий химического профиля», предназначенные для сотрудников научно-исследовательских институтов гигиенического профиля, центров гигиены и эпидемиологии ФМБА и организаций, занятых в сфере «обращения» с отходами объектов УХО.

По результатам физико-химического анализа проб смывов с внутренних поверхностей корпусов боеприпасов и металлических частей обрешеток снарядов и проб соскобов с боеприпасов и обрешеток, прошедших термообезвреживание был

рассчитан класс опасности исследованных металлоотходов и принято решение об их дальнейшей утилизации.

Проведено исследование эффективности каталитического метанолиза для деструкции RVX. Показана высокая эффективность каталитической рецептуры на основе La-содержащего катализатора для химической нейтрализации RVX.

Идентифицированы продукты разложения RVX в условиях каталитического метанолиза. Установлено, что основными летучими и нелетучими продуктами каталитического метанолиза RVX являются малотоксичные соединения.

Показана эффективность разложения RVX в присутствии La-содержащего катализатора в гомогенной и гетерогенной средах и на пластмассовых поверхностях. Обоснованы рекомендации по применению металлкаталитического метанолиза для химической нейтрализации RVX в жидких средах и на пластмассовых поверхностях.

5 СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ОВ - отравляющие вещества
- КХА - количественный химический анализ
- УХО – уничтожение химического оружия
- ОУХО - объект уничтожения химического оружия
- VX – вещество VX - *O*-этил-*S*[(2-диизопропилэтил)]метилтиофосфонат, американский VX
- RVX - *O*-изобутил-*S*(2-диэтиламиноэтил)метилтиофосфонат (вещество типа Vx, русский VX, V-газ, VR, VA)
- ФОС – фосфорорганические отравляющие соединения
- ФОВ - фосфорорганические отравляющие вещества
- ХО – химическое оружие
- ТХ – токсичный химикат
- ГХ – газовая хроматография
- ГХМС - газовая хроматография – масс-спектрометрия (газовая хромато-масс-спектрометрия)
- Вещества группы VX (V–агенты) - группа *O,S*-диэфиров метилфосфоновой кислоты с общей формулой $R_1OPO(CH_3)S(CH_2)_2N(R_2)_2$.
- ЛД₅₀ - среднесмертельная доза, средняя доза вещества, вызывающая гибель половины членов испытываемой группы
- ЭМФК - этил метилфосфоновая кислота
- МФК - метилфосфоновая кислота
- ЕА-2192 - *S*-2-(*N,N*-диизопропиламино)этиловый эфир МФК
- и*БМФК - изобутилметилфосфоновая кислота, изобутил метилфосфонат
- РМ – реакционная масса
- ПАВ - поверхностно-активные вещества
- трифлат лантана – $La^{3+}(OTf)_3$, $La(O_9S_3)(CF_3)_3$ - трифторметансульфонат
- БСТФА - BSTFA - *N,O*-бис-триметилсилилтрифторацетамид, дериватизирующий агент
- ТМС - метил *бис*-триметилсилильный эфир, ТМС производные
- ЯМР - ядерный магнитный резонанс
- ПДМС (PDMS) - полидиметилсилоксан
- ТРИС - *трис* (гидроксиметил)аминометан
- ВЭЖХ - высокоэффективная жидкостная хроматография
- ВЭЖХ-МС - высокоэффективная жидкостная хроматография – масс-спектрометрия

ОБУВ (мг/м^3) - ориентировочный безопасный уровень воздействия вещества в атмосферном воздухе

ПДКр.з. (мг/м^3) - предельно допустимая концентрация химического вещества в воздухе рабочей зоны

ПДУ (мг/дм^2) - предельно допустимый уровень химического вещества на поверхности технологического оборудования рабочей зоны

RI – индекс удерживания

PTV - температурно-программируемый инжектор

ПФД - пламенно-фотометрический детектор

ММИ - многофункциональный температурно-программируемый инжектор

ТФМЭ – твердофазная микроэкстракция

DVB Carboxen/PDMS StableFlex – микроволокно с неподвижной фазой дивинилбензол/карбоксен/полидиметилсилоксан (стабилизированное)

ОПС – окружающая природная среда

ОДУ - ориентировочно допустимый уровень содержания вещества в воде водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения;

ПДК в. (мг/л) - предельно допустимая концентрация химического вещества в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования;

ПДК п. (мг/кг) - предельно допустимая концентрация химического вещества в почве;

ПДК р.х., (мг/л) - предельно допустимая концентрация химического вещества в воде водоемов, используемых для рыбохозяйственных целей;

ПДК с.с. - (мг/м^3) — предельно допустимая среднесуточная концентрация химического вещества в воздухе населенных мест;

ПДКм.р. (мг/м^3) предельно-допустимая концентрация вещества максимально разовая в воздухе населенных мест;

ПДКпп (мг/кг) - предельно допустимая концентрация химического вещества в продуктах питания;

$C_{\text{нас}}$ (мг/м^3) - насыщающая концентрация вещества в воздухе при 20 °С и нормальном давлении;

ХПК - химический показатель кислорода, выраженный в $\text{мл O}_2/100\text{л}$.

6 СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

-
- [1] Федеральная целевая программа «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации». Постановление Правительства РФ от № 969 от 29 декабря 2007 г. М., 2008. 28 с.
- [2] Конвенция о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и о его уничтожении. ООН, Женева, 1993
- [3] Концепция метрологического обеспечения уничтожения химического оружия и его бывших производств в Российской Федерации//М.:Госстандарт России, Утв. Приказом ГОССТАНДАРТА РФ от 11.03.2001 N 78)
- [4] Б. Н.Филатов, Н. Г. Британов, В. В. Клаучек, Медико-санитарные проблемы уничтожения химического оружия. Российский опыт// ВИНТИ. Химическая и биологическая безопасность. 2004. №1-2(13-14). С.9-20
- [5] МУ1.1.724-98. Организация и проведение санитарно-гигиенических мероприятий в зонах химических аварий. МЗ РФ. М. 1999. 10 с.
- [6] Рекомендации по порядку оценки отходов строительства и сноса, подлежащих использованию на их соответствие санитарно-эпидемиологическим и экологическим требованиям, приложение к распоряжению правительства Москвы от 13.10.03 № 1825-РП.
- [7] Шкодич П.Е., Желтобрюхов В.Ф., Клаучек В.В. Экологи-гигиенические аспекты проблемы уничтожения химического оружия// Волгоград. 2004. С.57-58.
- [8] ГОСТ 8.639-08. Метрологическое обеспечение уничтожения химического оружия. Термины и определения. // Стандартиформ. 2008. 26 с.
- [9] З. Франке. Химия отравляющих веществ. М. Химия, 1973, 1, С. 57
- [10] Yang Y. Chemical detoxification of nerve agent VX // Accounts of Chemical Research. 1999. V. 32. I. 2. P. 109-115
- [11] Yang, Y. C.. Berg, F. J..SzaFraniac, L. L.. Beaudry, W. T.. Bunton, C. A.. Kumar, A. Hydrolysis of VX: Activation energies and autocatalysis.//J. Chem. Soc., Perkins Trans. 2. 1997. P.607
- [12] Crabtree E.V., Sarver E.V.E. Review of Analytical Procedures for GB, Phosphonothioic acid, methyl-,S-(2-(bis(1-methylethyl)amino) ethyl and their Degradation Products// 1977. IN EASP:76021. DEPT OF US Army Edgewood Arsenal. ADBO16557
- [13] Munro, N. B. Talmage, S. S. Griffin, G. D. Waters, L. C. Watson, A. P. King, J. F., Hauschild V., The Surces, Fate, and Toxicity the chemical warfare agents Degradation Products //V. Environ. Health Perspect. 1999. 107. P.949-955

- [14] Скоробогатова В.И., Щербаков А.А., Сотников Н.В., Щербакова Л.Ф. Фиторемедиация почв, загрязненных продуктами природного и техногенного разложения фосфорорганических отравляющих веществ. В сб. Материалов II научно-практической конференции “Научно-технические аспекты обеспечения безопасности при уничтожении, хранении и транспортировке химического оружия”. М. 2004. С. 222-232.
- [15] Rohrbaugh D.K. Methanol chemical ionization quadrupole ion trap mass spectrometry of O-ethyl S-[2-(diisopropylamino)ethyl] methylphosphonothiolate (VX) and its degradation products // *J. Chromatogr A*. 2000.V. 893. I. 2. P. 393-400.
- [16] National Research Council. Review and Evaluation of Alternative Chemical Disposal Technologies; National Academy Press: Washington, DC. 1996. P. 143-147.
- [17] Yang Y., Szafraniec L.L., Beaudry W.T., Rohrbaugh D.K., Procell L.R., Samuel J.B. Autocatalytic Hydrolysis of V-Type Nerve Agents // *J. Org. Chem*. 1996. V. 61. P. 8407-8413.
- [18] Crenshaw M.D., Hayes T.L., Miller T.L., Shahnoun C.M. Comparison of the hydrolytic stability of S-(N,N-diethylaminoethyl) isobutyl methylphosphonothiolate with VX in dilute solution // *J. Appl. Toxicol*. 2001. 21. P.53-56.
- [19] Radilov, A. Nagornyy S.V., Rembovskiy V.R., Ermolaeva E.E., Savelieva E.I., Gonchrov N.V., Koryagina N.L., Tsybul'skaya E.A., Khlebnikova N.S., Tsymbal F.A. (2009) Russian VX: monitoring and toxicity. In: Gupta, R.C. ed. *Handbook of the Toxicology of Chemical Warfare Agents*. Oxford: Elsevier, P. 69-91.
- [20] Е.И. Савельева, Л.К. Густылева Исследование стабильности и состава продуктов превращения российского отравляющего вещества VX в водных средах// *Экологическая химия* 2014. 23(3). С.180-183
- [21] *Wagner G.W., Yang Y.C.* Formulation for neutralization of chemical and biological toxants // *Ind. Eng. Chem. Res*. 2002. V. 41. P. 1925-1928
- [22] Yang, Y. C.; Szafraniec, L. L.; Beaudry, W. T.; Bunton, C. A. Perhydrolysis of Nerve Agent VX // *J. Org. Chem*. 1993, 58, P. 6964–6965
- [23] Демидюк В.В., Калугин Г.Д., Петрунин В.А., Шелученко В.В. Уничтожить химическое оружие – безопасно. Современная российская двухстадийная технология безопасного, надежного и экологически чистого уничтожения химического оружия. М. 1997. 27 с.
- [24] Станьков И.Н., Береснев А.Н., Марина Н.Б. // *Журн. аналит. химии*. 1991. Т. 46. № 5. С. 804

- [25] Масленников А.А., Ермилова Э.С. Экспериментальное обоснование стандарта безопасности Vx в воде водных объектов.// Медицина экстремальных ситуаций. 2006. №1(15). С. 66-72
- [26] Горбунова И.Ф., Максимова Е.Ю. К вопросу о биоиндикации высокотоксичных фосфорорганических веществ в почве //Материалы международного симпозиума «Медицинские и биологические проблемы, связанные с уничтожением химического оружия» Волгоград. 2003. С. 60-61, С. 207-208
- [27] Франке З. Химия отравляющих веществ. Т.1. М.: Химия, 1973, 440 с.
- [28] Characterisation of CDTF Decontaminated Wastewater and the Estimated Risk of Transpotation. For US Army Corps of Engineeers. Prepared by H.Bartholomew. Kansas. 1997. P. 77
- [29] <http://www.greencross.ch/news/documents/Proceedings.pdf>. Материалы Общественного Форума-диалога «Выполнение Россией Конвенции о запрещении химического оружия: состояние и перспективы к концу 2006 года» //Российский зеленый крест. 2007 г. Москва. С. 1-175
- [30] Российский химический журнал М. 1993. т. XXXVII. 3. С. 22-25
- [31] Демидюк В.В., Бардов В.В., Уткин А.Ю., Шелученко В.В., Петрунин В.А., Есть такая технология\\ Москва-Киров. 2006. С.21
- [32] Шкодич П.Е., Желтобрюхов В.Ф., Клаучек В.В. Эколого-гигиенические аспекты проблемы уничтожения химического оружия// Волгоград. 2004. С.94-97
- [33]Демидюк В.В., Бардов В.В., Уткин А.Ю., Шелученко В.В., Петрунин В.А., Есть такая технология\\ Москва-Киров. 2006. С.44
- [34] Шелученко В.В., Петрунин В.А., Поляков В.С., Петров С.В., Тарасевич Ю.В. Способ уничтожения химических боеприпасов, снаряженных фосфоорганическими отравляющими веществами Патент на изобретение РФ 2087171 А62D3/00, F42D5/04. Заявка 94012680/02 . Заявлено 12.04.1994. Бюл. №6 от 20.08.1997
- [35] Баласлова Л.В. Тезисы докладов 2-й Научно-практической конференции "Научно-технические аспекты обеспечения безопасности при уничтожении, хранении и транспортировке химического оружия", М. 2004. С. 10–12
- [36] Станьков И.Н., Поляков В.С., Сергеева А.А., Ланин С.Н. // Журн. анал. химии 1999. Т. 54. С. 214-218.
- [37] Скоробогатова В.И., Щербаков А.А., Сотников Н.В., Щербакова Л.Ф. Фиторемедиация почв, загрязненных продуктами природного и техногенного разложения

фосфорорганических отравляющих веществ. В сб. Материалов II научно-практической конференции “Научно-технические аспекты обеспечения безопасности при уничтожении, хранении и транспортировке химического оружия”. М. 2004. С. 222-232.

[38] Исходные данные по разработке технической документации промышленной зоны объекта уничтожения химического оружия. - М., ГосНИИОХТ. – 1997

[39] Демидюк В.В., Демидюк Н.В. Технология уничтожения химического оружия. М. 2004. 36 с.

[40] Savel'eva E.I., Zenkevich I.G., Radilov A.S. GC-MS Identification of products of chemical destruction of O-isobutyl-S-(2-diethylaminoethyl)methylphosphonothiolate (Russian VX) based on precalculation of GC retention indices // 25th Int. Symp. on Capillary Chromatography. Riva del Garda, Italy, 2002. N 09. CD ROM.

[41] Савельева Е.И., Зенкевич И.Г., Радиллов А.С. Идентификация продуктов химической нейтрализации О-изобутил-S(2-диэтиламиноэтил)метилтиофосфоната в составе битумно-солевых масс // Журн. анал. химии. 2003. Т. 58. С. 135-145.

[42] Савельева Е. И., Зенкевич И. Г., Кузнецова Т. А., Радиллов 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. 82-92.

[43] Columbus I., Waysbort D., Marcovitch I., Yehezkel L., Mizrahi D.M. VX Fate on Common Matrices, Evaporation versus Degradation // Environ. Sci. Technol. 2012. V. 46. I. 7. P. 3921–3927.

[44] Шантроха А.В., Гормай В.В., Холстов В.И., Данилкин В.И. и др. Пути решения проблемы уничтожения фосфор-органических веществ типа Ви-газов // Российский химический журнал. 1995. XXXVIII. 2. С.16-19

[45] Техничко-экономическое обоснование на строительство промзоны опытно-промышленного объекта уничтожения отравляющих веществ. Волгоград: АООТ "Гипросинтез", 1998. 2

[46] Патент на изобретение 2087171. А62D3/00, F42D5/04 Бардов В.В., Шелученко В.В., Петрунин В.А., Поляков В.С., Петров С.В., Тарасевич Ю.В. Способ уничтожения химических боеприпасов, снаряженных фосфорорганическими отравляющими веществами. Заявка 94012680/02. Заявлено 12.04.1994 Бюл.7. 1997

[47] Патент на изобретение РФ 2093229 А62D3/00. Старец Я. А., Кочергин А. И. Способ термического разложения отравляющих веществ. Заявка 96105844/02. Заявлено 19.03.1996

- [48] Патент на изобретение RU 2241509. A62D003/00. Тедрос М.Е., Тукер М.Д. Композиция для нейтрализации химических и биологических токсических агентов. Заявка 2003101915/15 Заявлено 02.10.2003
- [49] A. Richardt, M.-M. Blum (Eds.), *Decontamination of Warfare Agents*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., KGaA, Weinheim, Germany, 2008.
- [50] Патент на изобретение РФ 2397792. МПК А62D 3/00. Кравченко И.И., Мензеленко С.В., Силаев В.Г. Полидегазирующая и дезинфицирующая рецептура окислительно-нуклеофильного действия. Заявлено 19.05.2009. Заявка 2009118824/15. Бюл. № 24. 2010
- [51] Дудаева Е.М. Уничтожение запасов химического оружия США: базовая и альтернативные технологии. // Информационный сборник ВИНТИ. Федеральные и региональные проблемы уничтожения химического оружия. вып. №2. М. 2000.С.77-84
- [52] Патент на изобретение РФ 2494782 . А62D3/00. Древо Б. И., Исаев И. Н., Язынин С. В. И. и др. Способ фотохимического окисления *O*-изобутил-*S*-2-(*N,N*-диэтиламино)-этилметилтиофосфоната (вещества типа VX) в присутствии перхлората 2,4,6-трифенилселенопирилия и хлороформа. Заявка 2010142807/05. Заявлено 19.10.2010. Бюл. № 28. 2013
- [53] Патент на изобретение РФ 2355452. А62D3/176. Древо Б. И. Радюшкина Т. А., Мандыч В. Г., Шебанов Н. П., Конешов С. А. Заявка: 2006128146/15. Заявлено 02.08.2006, Бюлл. №14. 2009
- [54] Department of the Army, *Textbook of Military Medicine. Part I. Medical Aspects of Chemical and Biological Warfare*, Office of the Surgeon General, Department of the Army, 1997. A. Richardt, M.-M. Blum (Eds.), *Decontamination of Warfare Agents*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., KGaA, Weinheim, Germany, 2008.
- [55] E. Raber, T. Carlsen, R. Kirvel, Remediation following chemical and biological attacks, in: S.M. Maurer (Ed.), *WMD Terrorism: Science and Policy Choices*, MIT Press, Cambridge MA, 2009
- [56] Raber E., McGuire R.R., Oxidative decontamination of chemical and biological warfare agents using L-Gel, // *J. Hazard. Mater.* B93 .2002. P.339
- [57] Love A. H., Bailey C. G., Hanna M. L., Hok S., Vu A. K, Reutter D. J., Raber E. Efficacy of liquid and foam decontamination technologies for chemical warfare agents on indoor surfaces // *Journal of Hazardous Materials.* 196. 2011. P.115–122

-
- [58] Environmental Protection Agency, Compilation of available data on building decontamination alternatives, Office of Research and Development, National Homeland Security Research Center, Cincinnati, EPA report/600/R-05/036, 2005
- [59] Wagner G.W., Procell L.R., Sorrick D.C., Lawson G.E., Wells C.M., Reynolds C.M., Ringelberg D.B., Foley K.L., Lumetta G., Blanchard Jr. D.L., All-weather hydrogen peroxide-based decontamination of CBRN contaminants, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49. 7. 2010. P. 3099–3105
- [60] Groenewold G.S., Appelhans A.D., Gresham G.L., Olson J.E., Jeffrey M., Weibel M. Characterization of VX on concrete using ion trap secondary ionization mass spectrometry, // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 11.1. 2000. P. 69–77
- [61] Патент на изобретение РФ 2351380. МПК А62D 3/38 Поляков В.С., Горшков А. П., Михайлов Б.И., Малекин С. И., Ермилов В. В., Лешневский А.В. Заявка: 2007148639. Заявлено 15, 28.12.2007. Бюл. № 10. 2009
- [62] E. H. Braue, C. H. Boardman, MS, C. G. Hurst, Decontamination of Chemical Casualties. *Medical Aspects of Chemical Warfare (Textbooks of Military Medicine)* US Dept. of the Army. 2009. Ch 16. P.527-550
- [63] Hobson D, Blank J, Menton R. Testing of Candidate CSM Decontamination Systems. Edgewood Area, Aberdeen Proving Ground, Md: US Army Medical Research Institute of Chemical Defense; 1986. MREF Task 86-25: Final Report
- [64] Joint Requirements Office for Chemical, Biological, Radiological and Nuclear Defense. *Joint Service Personnel/Skin Decontamination System (JSPDS)*. Washington, DC: Joint Requirements Office, 2004. Operational Requirements Document
- [65] Hanssen KA, Doxzon BF, Lumpkin HL, Clarkson E, Braue EH Jr. Evaluation of decontamination systems challenged with nerve agents. In: *Proceedings of the 25th Army Science Conference*, 2006. CD-ROM. Arlington, Va: Assistant Secretary of the Army (Acquisition, Logistics and Technology); 2006. Paper KP-16
- [66] Braue E.N., Hanssen K.A., Doxzon B.F., Clarksjon E.D. Evaluation of RSDL, M291 SDK, 0,5% Bleach, 1% Soapy Water and SERPACWA. Part1: Challenge with VX// 2009, USA, отчет USAMRICD-TR-09-01
- [67] Koch B., Thors L., Koch M., Hagglund L., Bucht A., Skin decontamination of organophosphorous compound with RSDL// 11-th International Symposium on Protection against Chemical and Biological Warfare Agents. Stockholm, Sweden, 2013. Abstract. P.47
- [68] Joosen M., Van der Schans M., Noort D. The impact of skin decontamination on the time for effective treatment of low volatile nerve agents // 11-th International Symposium on

Protection against Chemical and Biological Warfare Agents. Stockholm, Sweden, 2013. Abstract. P.49

[69] A.Neverov, and R.S.Brown Catalysis of the methanolysis of acetylimidazole by lanthanum triflate// *Can.J.Chem.* 2000. 78 .P. 1247-1250

[70] G.Gibson, A.Neverov, R.S.Brown Potentiometric titration of metal ions in methanol// *Can.J.Chem.* 81(6). 2003. P.495-504

[71] R.G.Bates In Determination of pH: Theory and practice.//J.Wiley and Sons. New York. 1973. P.479

[72] A.Neverov, T.McDonald, G.Gibson, R.S.Brown Catalysis of transesterification reaction by lanthanoides – Unprecedented acceleration of methanolysis of aryl and alkyl esters promoted by $\text{La}(\text{OTf})_3$ at neutral pH and ambient temperatures// *Can.J.Chem.* 79(11). 2001. P.1704-1710

[73] A.Neverov, R.S.Brown La^{3+} -Catalyzed Methanolysis of Phosphate Diesters. Remarkable Rate Acceleration of the Methanolysis of Diphenyl Phosphate, Methyl-p-nitrophenyl Phosphate and bis(p-nitrophenylphosphate *Inorg.Chem.* 40(14). 2001. P. 3588-3595

[74] Tsang J.S., Neverov A.A., Brown R.S. Billion-fold Acceleration of the Methanolysis of Paraoxon Promoted by $\text{La}(\text{OTf})_3$ in Methanol // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 7602-7607

[75] Brown R. S., Neverov A.A., Tsang J.S.W. Method of decomposing organophosphorus compounds // WIPO Patent Application WO/2004/080543.

[76] Desioges W., Neverov A.A., Brown R.S. Zn^{2+} -Catalyzed Methanolysis of Phosphate Triesters: A Process for Catalytic Degradation of the Organophosphorus Pesticides Paraoxon and Fenitriton // *Inorg. Chem.* 2004.43 P. 6752-6781

[77] Lewis R.E., Neverov A.A., Brown R.S. Mechanistic studies of La^{3+} and Zn^{2+} -catalyzed methanolysis of O-ethyl-O-aryl methylphosphonate esters. An effective solvolytic method for the catalytic destruction of phosphonate CW stimulants // *Org. Biomol. Chem.* 2005. V. 3. P. 4082-4088

[78] Tsang J.S., Neverov A.A., Brown R.St., Billion-fold acceleration of the Methanolysis of Paraoxon promoted by $\text{La}(\text{OTf})_3$ in Methanol//*J. Am. Chem. Soc.* 2003. 125. P. 7602-7607

[79] Gr. T. T. Gibson, M. F. Mohamed, A. A. Neverov, R. St. Brown, Potentiometric Titration of Metal Ions in Ethanol// *Inorg. Chem.* 45. 19. 2006. P.7891-7902

[80] Basab B.D., Edwards D.R., Brown R.S. A study of the kinetics of La^{3+} -promoted methanolysis of S-aryl methylphosphonothioates: possible methodology for decontamination of EA 2192, the toxic byproduct of VX hydrolysis // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. I. 7. P. 3071-3077.

-
- [81] Diier B., Mohamed M.F., Csaszar E., Collzza K.G., Neverov A.A., Brown R.S. Methanolysis of organophosphorus esters promoted by an M^{2+} catalyst supported on polystyrene-based copolymers // *Can.J.Chem.* 86. 2008. P. 91-100
- [82] Tamer A., Neverov A.A., Brown R.S. Efficient Methanolytic Cleavage of Phosphate, Phosphonate, and Phosphonothioate Esters Promoted by Solis Supported Lanthanide Ions // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, V.49, P.7027–7033
- [83] Sánchez-Lombardo I., Yatsimirsky A. K. Simplified Speciation and Improved Phosphodiesterolytic Activity of Hydroxo Complexes of Trivalent Lanthanides in Aqueous DMSO// *Inorg. Chem.* Vol. 47. 7. 2008. P.2514-2525
- [84] Basab B.D., Edwards D.R., Brown R.St., A study of the kinetics of La^{3+} -Promoted Methanolysis of S-aryl Methylphosphonothioates: Possible Methodology for Decontamination of EA 2192: The Toxic Byproduct of VX Hydrolysis// *Inorg. Chem.* 2011, 50, P. 3071–3077
- [85] Compton J.A.F. *Military Chemical and Biological Agents*//Caldwell.NJ. The Telford Press, 1987. P. 408-409.
- [86] Trapp R. *The Detoxication and Natural Degradation of Chemical Warfare Agents*, London: Taylor and Francis, 1985.P. 77-85.
- [87] Williams J.M., Rowland B., Jeffery M. T., Groenewold G. S., Appelhans A. D., Gresham G. L., Olson J. E. Degradation Kinetics of VX on Concrete by Secondary Ion Mass Spectrometry // *Langmuir.* 2005. V. 21. I. 6. P. 2386–2390.
- [88] <http://www.womensdefensecenter.com/chemical.htm>.(Decontamination of Equipment)
- [89] Love A. H., Vance A. L., Reynolds J. G., Davisson M. L. Investigating the Affinities and Persistence of VX Nerve Agent in Environmental Matrices // *Chemosphere.* 2004. V. 57(10). P.1257-1264
- [90] Groenewold G., Williams J., Appelhans A., Gresham G., Olson J., Jeffery M., B.Rowland Hydrolysis of VX on Concrete: Rate of Degradation by Direct Surface Interrogation Using an Ion Trap Secondary Ion Mass Spectrometer // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 4790-4794.
- [91] Hook G.L., Kimm G., Koch D., Savage P.B., Ding B., Smith P.A. Detection of VX contamination in soil through solid-phase micriextraction sampling and gas chromatography/mass spectrometry of the VX degradation product bis(diisopropylaminoethyl)disulfide // *J. of Cromatography A.* 2003. V. 992. P. 1-9.
- [92] Montauban C., Be'gos A., Bellier B. Extraction of Nerve Agent VX from Soils // *Anal. Chem.* 2004. V. 76. N. 10. P. 2791-2797.

-
- [93] Handly R. Pat. Appl. Publ. US 2004161856 A1. Chemical agent monitoring system 2004, P. 11.
- [94] Stan'kov I.N., Sergeeva A.A., Sitnikov V.B., Derevyagina I.D., Morozova O.T. Gas-chromatographic determination of trace isobutyl S-2-(N,N-diethylamino)ethyl methylphosphonothioate (VX-like compound) in soil and construction materials // J. Anal. Chem. 2004. V. 59 N. 3. P. 260-265.
- [95] Wang Q., Xie J., Gu M., Feng J., Ruan J. Gas chromatographic-mass spectrometric method for quantitation of trimethylsilyl derivatives of nerve agent degradation products in human plasma, using strong anion-exchange solid-phase extraction // Chromatographia. 2005. V. 62. N.3. P. 167-173.
- [96] Barr R., Driskell W.J., Aston L.S., Martinez R.A. Quantitation of Metabolites of the Nerve Agents Sarin, Soman, Cyclohexylsarin, VX, and Russian VX in Human Urine Using Isotope-Dilution Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry // J. Anal. Tox. 2004. V. 28, N. 5. P. 372-378.
- [97] Gupta A.K., Palit M., Dubey D.K., Raza S.K. Analysis of Chemical Neutralization Products of Phosphonothiolates by Gas Chromatography Mass Spectrometry // Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements. 2003. V. 178. N. 8. P. 1631-1637.
- [98] Degenhardt C.E., Pleijsier K., van der Schans M.J., Langenberg J.P., Maggio V.L., Barr J.R. Improvements of the Fluoride Reactivation Method for the Verification of Nerve Agent Exposure // J. Anal. Tox. 2004. V. 28. N. 5. P. 364-371.
- [99] Savel'eva E., Zenkevich I. GC-MS analysis of chemical nerve agents // Laboratorio 2000-2003. V. 17. N. 6. P. 24-26.
- [100] Montauban C., Begos A., Bellier B. Extraction of Nerve Agent VX from Soils // Anal. Chem. 2004. V. 76. N. 10. P. 2791-2797.
- [101] Gupta A.K., Palit M., Dubey D.K., Raza S.K. Analysis of Chemical Neutralization Products of Phosphonothiolates by Gas Chromatography Mass Spectrometry // Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements. 2003. V. 178. I. 8. P. 1631-1637.
- [102] Shu Y.R., Su A.K., Liu J.T., Lin C.H. Screening of Nerve Agent Degradation Products by MALDI-TOF MS // Anal. Chem. 2006. V. 78. N. 13. P. 4697-4701.
- [103] Liu Q., Xuying H., Jianwei X. Determination of nerve agent degradation products in environmental samples by liquid chromatography-time-of-flight mass spectrometry with electrospray ionization // Analytica Chimica Acta. 2004. V. 512. N. 1. P. 93-101.

-
- [104] Smith J.R. Analysis of the Enantiomers of VX Using Normal-Phase Chiral Liquid Chromatography with Atmospheric Pressure Chemical Ionization-Mass Spectrometry // *J. Anal. Tox.* 2004. V. 28. N. 5. P. 390-392.
- [105] Yanxiu Z., Bin Y., Shiu E., Levon K. Potentiometric Sensing of Chemical Warfare Agents: Surface Imprinted Polymer Integrated with an Indium Tin Oxide Electrode // *Anal. Chem.* 2004. V. 76. N. 10. P. 2689-2693.
- [106] Copper C.L., Collins G.E. Separation of thiol and cyanide hydrolysis products of chemical warfare agents by capillary electrophoresis // *Electrophoresis.* 2004. V. 25. N. 6. P. 897-902.
- [107] Wagner G.W., O'Connor R.J., Edwards J.L., Brevett C.A. Effect of Drop Size on the Degradation of VX in Concrete // *Langmuir.* 2004. V. 20. N. 17. P. 7146-7150.
- [108] Joshi K.A., Prouza M., Kum M., Wang J., Tang J., Haddon R., Mulchandani A. V-Type Nerve Agent Detection Using a Carbon Nanotube-Based Amperometric Enzyme Electrode // *Anal. Chem.* 2005. V. 78. N. 1. P. 331-336.
- [109] Farquharson S., Gift A., Maksymiuk P., Inscore F.E., Smith W.W., Morrissey K., Christesen S.D. Chemical agent detection by surface-enhanced Raman spectroscopy // *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering.* 2004. V. 5269. P. 16-22.
- [110] Sharpe S.W., Johnson T.J., Chu P.M. Quantitative infrared spectra of vapor phase chemical agents // *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering.* 2003. V. 5085. P. 19-27.
- [111] Goncharov N., Prokofieva D., Voitenko N., Gustyleva L., Savelieva E., Radilov A., Babakov V., Ermolaeva E., Khlebnikova N., Pechenevsky Y. and Rembovsky V. Elaboration of microplate spectroscopic method for biomonitoring of warfare organophosphates soman and Russian VX // *The Toxicologist.* 2010. V. 99. N. 1. P.397 (A1866).
- [112] Fowler W. K., Smith J.E. Indirect determination of O-ethyl S-diisopropylaminoethyl)methylphosphonothioate in air at low concentrations // *J. Chromatogr.* 1989. V. 478. P. 51-61.
- [113] МВИ 031-01-121-04. 2004. Саратов. 22 с.
- [114] Evans R.A., Smith W.L., Nguyen N.P., Crouse K.L., Crouse C.L., Norman S.D., Jakubowski E.M. Quantification of VX Vapor in Ambient Air by Liquid Chromatography Isotope Dilution Tandem Mass Spectrometric Analysis of Glass Bead Filled Sampling Tubes// *Anal. Chem.*, 83. 2011. PP. 1315-1320

- [115] Blue Book 2011 Edition. Recommended operation procedures for analysis in the verification of chemical disarmament, ed. Paula Vanninen, The Ministry for Foreign Affairs. University of Helsinki. Finland. 2011. 456 p.
- [116] Методика выполнения измерений массовой концентрации вещества типа Vx в реакционных массах газохроматографическим методом. МВИ 031-02-125-05. 2005. Саратов. 17 с.
- [117] Станько И.Н., Сергеева А.А., Ситников В.Б., Морозова О.Т., Деревягина И.Д., Мылова С.Н., Щукин В.М. Газохроматографическое определение микроколичеств О-изобутил-2-S-(N,N-диэтиламино)этилового эфира метилфосфоновой кислоты (вещества типа VX) в шламе // Журн. Аналит.хим. 2007. Т.62. №6. С. 628-635.
- [118] Kim K., Tsay O.G., Arwood D.A., Churchill D.G. Destruction and Detection of Chemical Warfare Agents, Chem/Rev, 2011, 111, 5345-5403.
- [119] Stein S.E. J. Am. Soc. Mass Spectr. 1999. V.10. P. 770–781.
- [120] Станьков И.Н., Сергеева А.А., Ситников В.Б., Морозова О.Т., Деревягина И.Д., Мылова С.Н., Щукин В.М. Газохроматографическое определение микроколичеств О-изобутил-2-S-(N,N-диэтиламино)этилового эфира метилфосфоновой кислоты (вещества типа VX) в шламе // Журн. Анал. Химии. 2008. Т. 63. № 7. С. 628-635.
- [121] Mei-ling L., Hai-ling X., Da-nian X., Zhi-sheng C. Identification of certain chemical agents in complex organic solutions by gas chromatography/tandem mass spectrometry // J. Mass Spectrometry. 2006. V. 41 N. 11. P. 1453–1458.
- [122] Mol Hans G.J., Janssen Hans-Gerd, Cramers C.A. Large Volume Sample Introduction Using Temperature Programmable Injectors: Implications of Liner Diameter // J. High Resolution Chrom. 1995. V. 18. P. 19-27.
- [123] Ревельский А.И., Ларионов О.Г., Глазков И.Н., Ревельский И.А. Способ ввода в хромато-масс-спектрометр больших по объему проб органических растворов с удалением растворителя вне аналитической системы // Зав.лаб. 2002. №10. Т.68. С. 11-15.
- [124] ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЗАКОН РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ «ОБ ОТХОДАХ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ» N 89-ФЗ от 24 июня 1998 года в редакции 25.11.13
- [125] Радиллов А.С., Нагорный С.В., Рембовский В.Р., Ермолаева Е.Е., Савельева Е.И. и др. Токсиколого-гигиеническая оценка опасности отходов бывших предприятий по производству и использованию отравляющих веществ // Рос.хим.ж. 2007. Т. LI. N.2. С.77-

-
- [126] Методическое пособие по применению «Критериев отнесения опасных отходов к классам опасности для окружающей природной среды».- Министерство природных ресурсов РФ ФГУ «Центр экологического контроля и анализа». - Москва, 2003г.-38 С.
- [127] Зенкевич И.Г., Уколов А.И., Кушакова А.С., Густылева Л.К. Возможности идентификации изомерных алкиларенов с использованием аддитивных схем оценки газохроматографических индексов удерживания// ЖАХ. 2011 т. 66. 12 С. 1282–1289
- [128] Об утверждении Критериев отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды - Приказ МПР РФ от 15.06.2001 г. № 511
- [129] Melnychik S.A., Neverov A.A., Brouwn R.St. Catalitic Decomposition of Simulants for Chemical Warfare V Agents: Highly Efficient Catalysis of the Methanolysis of phosphononioate Esters // Angew.Chem.Int.Ed. 2006.V.26. P.1767-1770

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, ИДЕНТИФИЦИРОВАННЫЕ В ОБРАЗЦАХ СМЫВОВ,
ОТОБРАННЫХ В ТОЧКАХ 5 И 7 В РАМКАХ ОБЗОРНОГО АНАЛИЗА
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИБЛИОТЕКИ МАСС-СПЕКТРОВ NIST08

Таблица 1 - Органические соединения, идентифицированные в образце смыва с поверхности технологического оборудования стенда залива реагента т.5.

№№ пп	Идентифицированное соединение	Ориентировочное содержание, мкг/дм ²
1	2	3
	Спирты	
1	Этилгексанол	0,1
2	3,5-Октадиен-2-ол	<0,1
3	3-Гексен-2,5-диол	<0,1
4	Циклооктанол	<0,1
5	1-Октанол	0,1
6	1-Нонанол	0,1
7	Глицерин	0,2
8	Диэтиленгликоль	0,1
9	Диглицерол	0,3
10	Бутокиэтоксиэтанол	0,2
11	Триметилдодеканол (гексагидрофарнезол)	1,8
12	1-Гептагидродеканол	0,7
13	1-Октадеканол	0,9
14	2-Октадецен-1-ол	2,4
15	1-Гексадеканол	0,3
	Альдегиды	
16	Нональ	0,6
17	Деканаль	1,1
18	Ундеканаль	0,1
19	Тридеканаль	3,7
20	Тетрадеканаль	1,1
	Кислоты	
21	Гексановая кислота	0,4
22	Гептановая кислота	0,2
23	Октановая кислота	0,5
24	Нонановая кислота	0,6
25	Додекановая кислота	0,5
26	Тетрадекановая кислота	1,5
27	Пентадекановая кислота	0,5
28	Гексадекановая кислота	3,0

Продолжение табл. 1

1	2	3
29	Октадекановая кислота	0,1
30	Олеиновая кислота	1,1
	Эфиры	
31	Бензилнонилмалеат	0, 1
32	Диэтиленгликоль моноэтиловый эфир	<0, 01
33	Диэтиленгликоль мондециловый эфир	<0, 01
34	Триэтиленгликоль мондециловый эфир	<0, 01
35	Бис(2-этилгексильный эфир) адипиновой кислоты	0,4
36	Метильный эфир гексадекановой кислоты	0,2
37	Метильный эфир 10-метилундекановой кислоты	0,4
38	Метильный эфир олеиновой кислоты	0,2
39	Метильный эфир 9-оксононановой кислоты	0,3
40	Миристиновой кислоты изопропиловый эфир	0,9
41	Тетрадекановой кислоты изопропиловый эфир	0,09
42	Пальмитиновой кислоты изопропиловый эфир	0,6
43	Адипиновой кислоты диизобутиловый эфир	<0,1
44	Диметилмалат	<0,1
45	Трибутилацетилцитрат	0,1
46	Трибутилцитрат	<0,1
47	Трибутилаконитат	<0,1
48	Метильный эфир диметил-3-охогексил-1-циклогексенкарбоновой	<0,1
49	Метил 10-метилдеcanoат	0,4
	Кетоны	
50	2(5H)-Фуранон	0,01
51	Бутилциклопентанон	0,6
52	2-Метоксициклогексанон	0,7
53	6,10,14-Триметил- 2-пентадеканон	0,8
54	<i>втор</i> -Бутилциклопентанон	0,6
	Фенольные соединения	
55	Фенол	0,5
56	Фениксиэтиловый спирт	0,3
57	4-трет-бутилфенол	0,3
58	2-(Этилтио)фенол	0,2
59	Ионол	0,5
	Фталаты	
60	Диметилфталат	0,8
61	Диэтилфталат	0,1
62	Дибутилфталат	0,3
63	Диизобутилфталат	0,6
64	Бутилоктилфталат	0,6

Продолжение табл. 1

1	2	3
65	Диоктилфталат	0,9
66	Бутил(2-этилгексил)фталат	0,1
67	Бензилбутилфталат	<0,1
	Пределные углеводороды	
68	Тридекан	0,4
69	Пентадекан	0,5
70	Трикозан	0,8
71	Тетракозан	0,6
72	Пентакозан	0,2
73	Циклододекан	0,1
74	Циклотетрадекан	0,3
75	Циклогексадекан	0,2
76	транс-Сквален	2,1
	Фосфорсодержащие соединения	
77	Трибутилфосфат	0,2
78	Три(2-хлор-1-метиэтил)фосфат	0,1
79	Три(2-хлорэтил)фосфат	0,6
	Азотсодержащие соединения	
80	2,2'-(1,2-Этандиилдиимино)дибутанол	0,2
81	5-Метил-4-нитропиразол	0,08
82	2-Аимно-1,3-пропандиол	0,5
	Вещества, «генетически» связанные с ФОС	
83	N,N-Дибутилформамид	0,6
84	2,2'-дитио-бис(N,N-диэтилэтанамин)	<0,1
85	Метилдиэтаноламин	<0,1

Таблица 2 - Органические соединения, идентифицированные в образце смыва с поверхности технологического оборудования камеры шлюзования, точка 7

№№ пп	Идентифицированное соединение	Ориентировочное содержание, мкг/дм ²
1	2	3
	Спирты	
1	Бензиловый спирт	<0,1
2	Бутилированный гидрокситолуол	0,6
3	2-Бутилоктанол	<0,1
4	1-Нонанол	0,07

Продолжение табл. 2

1	2	3
5	1-Октанол	0,1
6	Глицерин	0,2
7	Диэтиленгликоль	0,1
8	2-Метилгексанол	<0,1
9	Пропилпентанол	0,2
	Альдегиды	
10	Нональ	0,4
11	Деканаль	0,3
	Кислоты	
12	Бензойная кислота	<0,1
13	Пентановая кислота	<0,1
14	Гексановая кислота	0,03
15	Гептановая кислота	0,1
16	Октановая кислота	0,1
17	Нонановая кислота	0,3
18	Декановая кислота	0,3
19	Ундекановая кислота	0,2
20	Додекановая кислота	0,3
21	Тридекановая кислота	0,1
22	Тетрадекановая кислота	0,9
23	Пентадекановая кислота	0,6
24	Гексадекановая кислота	0,4
25	Гексадеценная кислота	0,8
26	Олеиновая кислота	0,1
27	Стеариновая кислота	0,1
	Эфиры	
28	Гидроксиэтилфениловый эфир	0,1
29	3-Гидрокси-2-этилгексилловый эфир метилпропановой кислоты	0,1
30	Изопропиловый эфир тетрадекановой кислоты	0,1
31	Метилбензоат	<0,1
32	Метилловый эфир гексадекановой кислоты	0,07
33	Метилловый эфир гептановой кислоты	<0,1
34	Монододециловый эфир тетраэтиленгликоля	0,1
35	Монододециловый эфир триэтиленгликоля	0,1
36	Октановой кислоты метилловый эфир	<0,1
37	Трибутилацетилцитрат	0,6

Продолжение табл. 2

1	2	3
38	Трибутилцитрат	<0,1
	Фталаты	
39	Диметилфталат	0,1
40	Диэтилфталат	0,4
41	Дибутилфталат	0,2
42	Диизобутилфталат	0,7
43	Бензилбутилфталат	<0,1
44	Диизооктилфталат	0,2
45	Кислородсодержащие соединения	
46	3-Октенон	<0,1
47	Триметил-2-пентадеканон	0,4
48	Бис- <i>трет</i> -бутилхинон	0,2
49	<i>гамма</i> -Декалактон	0,2
50	3- <i>трет</i> -Бутил-4-гидроксианизол	0,1
51	Фосфорсодержащие соединения	
52	Три(2-хлорэтил)фосфат	0,8
53	Трибутилфосфат	0,1
54	Дифенилкрезилфосфат	0,1
55	Азотсодержащие соединения	
56	2-Амино-2-метил-1,3-пропандиол	0,2
57	Метилдиэтаноламин	0,3
58	3-Метоксибензгидразид	0,1
59	Дигидроурацил	0,7
60	N,N-дидецил-2-метоксиэтанамин	0,1
61	2-Гидроксипентандиамид	0,2
	Фенольные соединения	
62	<i>п</i> -Крезол	0,1
63	Диизопропилфенол	0,1
	Предельные углеводороды	
64	Тетрадекан	0,6
65	Пентадекан	0,1
66	Гексадекан	0,4
67	Метилпентадекан	0,2
68	Нонадекан	0,3
69	Октадекан	0,3
70	2,6,10,14-тетраметилгексадекан (Фитан)	0,2
71	Тетраконтан	0,7
72	Циклогексадекан	0,7
73	Циклогексанон	<0,1
74	Циклотетрадекан	0,2

Продолжение табл. 2

1	2	3
	Прочие	
75	1-Метилнафталин	<0,1
	Продукты распада RVX и «генетически» связанные соединения (списочные соединения)	
76	Изобутилметилфосфоновая кислота	0,05
77	Метилфосфоновая кислота	0,02
78	N,N-диэтил-2-аминоэтанол	0,01

В таблицах 3 и 4 представлены химические соединения, идентифицированные в образце смыва с металлических деталей обрешетки после термообезвреживания в рамках обзорного анализа с использованием библиотеки масс-спектров NIST05.

Таблица 3 - Сводная таблица органических соединений, идентифицированных в образце смыва с металлических деталей обрешетки после термообезвреживания

№№ пп	Идентифицированное соединение	Ориентировочное содержание, мг/дм ²
1	2	3
	Спирты	
1	1-Октен-3-ол	<0,1
2	2-(2-Этоксиэтил)-этанол	<0,1
3	2-Этилгексанол	1,2
4	1-Октанол	0,1
5	2,5-Гександиол	0,1
6	2,2'-Окси-бис-этанол	0,2
7	2,2'-Окси-бис-пропанол	0,1
8	2-(2-Бутоксизтокси)-этанол	0,1
9	2-(2-Гидроксипропокси) пропанол	<0,1
10	2-(Гесадецилокси)этанол	0,1
11	3-Гексадеканол	0,1
12	1-Пентадеканол	<0,1
13	6-Метил- 5-Гептен-2-он,	<0,1
14	2,3-Дигидро-1Н-инден-1-он (1-Инданон)	<0,1
	Альдегиды	
15	Бензальдегид	1,4
16	Нонаналь	0,7
17	Октаналь	1,0
18	Деканаль	<0,1
	Кислоты	
19	n-Гексадекановая кислота	0,4
20	9- Гексадеценная кислота	0,3
	Эфиры	
21	Изопропилмиристат	0,2
22	Изопропилпальмитат	0,1

Продолжение табл. 3

1	2	3
23	Метилстеарат	0,1
24	10-Метилундекановой кислоты метиловый эфир	0,1
25	Октадецилацетат	0,1
26	Трибутиацетилцитрат	0,1
27	<i>бис</i> -2-Этилгексиловый эфир декандиовой кислоты	1,3
28	Диизооктиловый эфир адипиновой кислоты	0,2
29	Дециловый эфир декановой кислоты	<0,1
30	4-Тетрадециловый эфир метоксиуксусной кислоты	<0,1
31	Морфолид гексановой кислоты	<0,1
32	Ундециловый эфир бензойной кислоты	<0,1
33	Дибутиловый эфир себаценовой кислоты	<0,1
	Ароматические соединения	
34	Ксилол	<0,1
35	Изомеры триметилбензола, суммарно	0,1
	Ароматические и фенолсодержащие соединения	
36	4-Метилфенол	<0,1
37	Фенилэтиловый спирт	<0,1
38	2,4'-Бисфенол	<0,1
39	Бифенилол	0,1
40	2-Феноксизэтанол	2,1
41	Бензилбензоат	<0,1
	Фталаты	
42	Диметилфталат	0,6
43	Диэтилфталат	0,2
44	Бутилоктилфталат	0,1
45	Метилоктилфталат	<0,1
46	Этилпентадецилфталат	<0,1
47	Диизобутилфталат	<0,1
48	Дибутилфталат	0,1
49	Диизооктилфталат	2,1
50	Диоктилфталат	0,3
51	Диметилтерефталат	<0,1
	Азотсодержащие соединения	
52	2,4,6-Триметилпиридин	<0,1
53	N,N-Диэтил-3-метилбензамид	<0,1
54	4-Нитро-N-фенилбензамин	<0,1
55	N-фенил-1-нафталиамин	<0,1
56	N,N-Дифенилформамид	<0,1
57	N-Бутил-1-бутанамин	0,8
58	N,N-Дибутилфомамид	0,1
59	N-тетрагидрофурфурилгексанамид	<0,1
60	Нонадеканамид	0,1
61	N-Деканоилморфолид	0,13
	Полиароматические соединения	
62	Пирен	<0,1

Продолжение табл. 3

1	2	3
63	Флуорантен	<0,1
64	7-Изопропил-1-метил-фенантрен	<0,1
65	Антрацен	<0,1
66	2-метилнафталин	<0,1
67	1-метилнафталин	<0,1
68	Нафталин	0,1
69	Алифатические углеводороды, суммарно	0,3
	Другие соединения	
70	Трифенилфосфат	<0,1
71	Дибензофуран	<0,1
72	Бензотиазол	<0,1
	Продукты разложения RVX	
73	N,N-диэтил-2-аминоэтанол	0,02

Таблица 4 - Сводная таблица органических соединений, идентифицированных в образце смыва с боеприпасов после термообезвреживания

№№ пп	Идентифицированное соединение	Ориентировочное содержание, мг/дм ²
1	2	3
	Спирты	
1	Гексанол	<0,1
2	1-Гептанол	<0,1
3	2,5- Гесандиол	0,5
4	2-(2-Этокси-)этанол	<0,1
5	2-Этилгексанол	<0,1
6	1-Октанол	0,1
7	1-Октен-3-ол	<0,1
8	1-Нонанол	<0,1
9	Пентадеканол	<0,1
	Альдегиды	
10	Октаналь	<0,1
11	Нональ	0,01
12	Деканаль	0,2
13	Бензальдегид	<0,1
	Кетоны	
14	4-Гидрокси- 2-бутанон	0,1
15	3,6-Гептадиенон	<0,1
16	2-Фуранон 5-этилдигидро (гамма-Капролактон)	<0,1
	Эфиры	
17	Морфолид гексановой кислоты	<0,1
18	Дибутиловый эфир себаценовой кислоты	<0,1

Продолжение табл. 4

1	2	3
19	Децилдеcanoат	<0,1
20	Изопропилмиристад	0,1
21	Изопропилпальмитат	<0,1
22	N-Деcanoилморфолин	0,2
23	<i>бис</i> -(2-Этилгексиловый эфир) адипиновой кислоты	<0,1
24	4-Тетрадециловый эфир метоксиуксусной кислоты	<0,1
25	Трибутиацетилцитрат	0,01
26	Ундециловый эфир бензойной кислоты	<0,1
	Ароматические соединения	
27	Триметилбензол	0,1
28	4-Метилфенол	<0,1
29	Фенилэтиловый спирт	<0,1
30	2-Феноксиэтанол	1,0
	Фталаты	
31	Диметилфталат	0,4
32	Диэтилфталат	<0,1
33	Диизобутилфталат	<0,1
34	Дибутилфталат	0,1
35	Диизоктилфталат	<0,1
36	Диоктилфталат	0,3
	Полиароматические соединения	
37	Нафталин	0,3
38	Метилнафталин	<0,1
39	Антрацен	<0,1
40	Октагидродиметил-2-изопропилфенантрена	<0,1
41	Флуорантен	<0,1
42	Пирен	<0,1
43	2-Изопропил-10-метилфенантрен	<0,1
44	N-Фенил- 1-нафтиламин	<0,1
	Азотсодержащие соединения	
45	N-трет-бутилэтиламин	0,1
46	3-Этил-5-метилпиридин	<0,1
47	N,N-Дибутилформамид	<0,1
48	2.4.6-Триметилпиридин	<0,1
49	N-Тетрагидрофурфурилгексанамид	<0,1
	Фосфорсодержащие соединения	
50	Трибутилфосфат	<0,1
51	Трифенилфосфат	<0,1
52	Углеводороды парафинового ряда C₂₂ – C₃₀	<0,1
	Продукты разложения RVX	
53	Изобутилметилфосфоновая кислота	< 0,01
	N,N-диэтил-2-аминоэтанол	0,01

РЕЗУЛЬТАТЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ СМЫВОВ С
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОТХОДОВ, РАНЕЕ ИМЕВШИХ КОНТАКТ С RVX, ПОСЛЕ
ДЕГАЗАЦИИ И ТЕРМООБЕЗВРЕЖИВАНИЯ

Таблица 5 - Сводная таблица органических соединений, идентифицированных в образце
соскоба с металлических деталей обрешетки после термообезвреживания

№№ пп	Идентифицированное соединение	Ориентировочное содержание, мг/кг
1	2	3
	Спирты	
1.	Изопентанол	<0,1
2.	2-Этилгексанол	<0,1
3.	2,5-гександиол	0,01
4.	1-Гептанол	<0,1
5.	Глицерин	0,1
6.	Диацетоновый спирт	0,1
	Альдегиды	
7.	Нонаналь	<0,1
8.	Октаналь	<0,1
	Кетоны	
9.	3-гексанон	<0,1
10.	2-гексанон	<0,1
11.	2,5-гександион	0,4
12.	4-Гидрокси-4-метил- 2-пентанон	<0,1
13.	4-метил-3-пентен-2-он	<0,1
	Кислоты	
14.	Гептановая кислота	<0,1
15.	2-этилгексановая кислота	
16.	Гексадекановая (пальмитиновая) кислота	0,7
	Эфиры	
17.	Бензилбензоат	<0,1
18.	2-Этилгексиловый эфир уксусной кислоты	<0,1
19.	Диизопропиловый эфир	<0,1
20.	Изобутилацетат	<0,1
21.	Диметилфталат	<0,1

Продолжение табл. 5

1	2	3
22.	Диэтилфталат	<0,1
23.	Диизобутилфталат	<0,1
24.	Дибутилфталат	<0,1
25.	Диэтиленгликоль бутиловый эфир	0,1
26.	3-Метил-1-бутанол ацетат (Изоамилацетат)	<0,1
27.	2-Метилбутилацетат	<0,1
28.	3-Метил-2-бутеновой кислоты нониловый эфир	<0,1
29.	Изопропилмиристал	<0,1
	Ароматические соединения	
30.	Ксилол	<0,1
31.	1,2-Дифенил-1,2-этандиол	<0,1
32.	2-Изопентил-1,3,5-триметилбензол	0,08
33.	3-Фенил-1,3-пентадиол	<0,1
34.	Фенол	<0,1
	Полиароматические соединения	
35.	Антрацен	<0,1
36.	Аценафтилен	0,01
37.	Нафталин	<0,1
	Азотсодержащие соединения	
38.	Диацетамид	0,2
39.	N,N-Дибутилформамид	0,9
40.	2,6-Диметилпирозин	<0,1
41.	2,4-Диметилпиридин	<0,1
42.	2,5- Диметилпиридин	<0,1
43.	2,3- Диметилпиридин	<0,1
44.	3,4- Диметилпиридин	<0,1
45.	Диэтилбензамид	<0,1
46.	N,N-Дипропил-1-пропанамин	<0,1
47.	2-Метилпиридин (2-Пиколин)	<0,1
48.	3-Метилпиридин (3-Пиколин)	<0,1
49.	5-Метил-2-пиразинилметанол	<0,1
50.	2-Метилтриазол	<0,1
51.	бис(2-Метоксиэтил)-пропиламин	0,2
52.	2,4,6-Триметилпиридин	<0,1
53.	2,3,6- Триметилпиридин	<0,1
54.	N-Нонаилморфолин	<0,1

Продолжение табл. 5

1	2	3
55.	Тетрагидро-2Н-пиран-2-он	<0,1
56.	2-Этил-6-метилпиридин	<0,1
57.	2-Этил-4-метилпиридин	<0,1
58.	2-Этил-5-метилпиридин	<0,1
59.	2-Этилпиридин	<0,1
60.	3-Этилпиридин	<0,1
61.	Декагидрохинолин-10-ол	0,1
62.	Аминоэтилморфолины, суммарно	0,25
	Фосфорсодержащие соединения	
63.	Триметилфосфин	<0,1
64.	Трифенилфосфат	<0,1
65.	Трибутилфосфат	<0,1
	Прочие соединения	
66.	Нонан	<0,1
	Продукты распада RVX и «генетически» связанные соединения	
67.	Изобутилметил метилфосфонат	<0,1
68.	<i>бис</i> [2-(диэтиламино)этил] дисульфид	<0,1
69.	N,N-диэтиламиноэтанол	<0,1
70.	Метилфосфоновая кислота	<0,01
71.	Изобутил метилфосфоновая кислота	<0,01

Таблица 6 - Сводная таблица органических соединений, идентифицированных в образце соскоба с боеприпасов после термообезвреживания

№№ пп	Идентифицированное соединение	Ориентировочное содержание, мг/кг
1	2	3
	Спирты	
1	3-Метил-3-этилпентан-2-ол	1,5
2	Гексан-2,5-диол	1,8
3	1-Бутанол	0,1
4	1-Фенилбутан-1,2-диол	0,1
5	2-Пропилпентан-1-ол	0,2
6	Диэтиленгликоль	0,2
	Альдегиды	
7	Октаналь	0,1
8	Нонаналь	0,7

Продолжение табл. 6

1	2	3
9	Деканаль	0,8
10	Ундеканаль	0,1
	Кетоны	
11	4-Гидрокси-4-метилпентан-2-он (ацетонилдиметилкарбинол)	2,5
12	Октан-2,5-дион	4,9
13	1,10-Антрацендион (антрахинон)	0,9
14	Метилизопропенилкетон	0,5
15	4-Гидрокси-5-метил-3-пропил-2-гексанон	0,1
16	4-Метил-3-пентен-2-он,	0,2
17	6-Метил-5-гептен-2-он,	0,1
18	4-Гидрокси-2-бутанон	0,2
19	3,6-Гептандион	0,1
20	2,6-Ди-трет-бутилбензохинон	0,4
	Кислоты	
21	Нонановая кислота	0,1
22	Декановая кислота	3,5
23	Гексадекановая кислота	1,6
	Эфиры	
24	Диизопропиловый эфир	0,3
25	Изобутилацетат	0,1
26	Бензилбензоат	0,8
27	Изоамилацетат	0,1
28	2-Метилбутилгексаноат	0,7
29	2-Этилбутилгексаноат	0,5
30	Диизобутилфдипинат	0,2
	Предельные углеводороды	
31	Пентадекан	0,6
32	Тетрадекан	1,2
33	Тридекан	0,5
	Ароматические соединения	
34	Бензол	0,2
35	Ксилол	0,1
36	1,2,3-триметилбензол	0,4
37	Бифенил	0,4
	Полиароматические соединения	
38	Нафталин	2,0
39	Антрацен	0,3
40	Пирен	0,5
41	Флуорантен	0,5

Продолжение табл. 6

1	2	3
42	Аценафтилен	0,03
43	Аценафтен	0,05
44	Фенантрен	0,370
45	Флуорен	0,440
46	Антрацен	0,022
47	Бенз(а)антрацен	0,067
48	Хризен	0,149
49	Бенз(б)флуорантен	0,053
50	Бенз(к)флуорантен	0,035
51	Бенз(а)пирен	0,047
52	Дибензо(аh)антрацен	0,004
53	Бенз(ghi)перилен	0,066
54	Индено(1,2,3-с,d)пирен	0,065
55	Метилнафталины, суммарно	0,1
56	2-Этилнафталин	0,6
57	Изомеры диметилнафталина, суммарно	3,1
58	1-Аллилнафталин	0,5
59	1,4-Дигидро-1,4-метанонафталин,	2,2
60	Метилфенантрен	0,9
61	Диметилантрацен	0,5
62	2-Изопропил-10-метилнафталин	0,1
	Фталаты	
63	Диметилфталат	1,8
65	Диэтилфталат	2,7
64	Дибутилфталат	5,4
66	Диизобутилфталат	0,8
67	Диизооктилфталат	0,7
68	Диоктилфталат	1,9
	Фенольные соединения	
69	Фенол	0,2
70	2-Фенилфенол (Бисфенилол)	0,7
71	2-Феноксизэтанол	3,5
72	4,4'-(1-Метилэтилиден)бисфенол	0,3
	Фосфорсодержащие соединения	
73	Трис(2-хлор-1-метилэтил)фосфат	0,3
74	Трибутилфосфат	0,9
75	Триметилфосфиноксид	0,9
	Азотсодержащие соединения	
76	N,N-Дибутилформамид	0,9
77	Ацетамид	27,5

Продолжение табл. 6

1	2	3
78	N,N-Диметилформаид	1,3
79	N,N-Диэтил-3-метилбензамид (диэтилтолуамид)	1,9
80	N,N-Диэтил-3-метилбензамид	0,1
81	Бензо[b]тиофен, 5-метил-	0,2
82	4-(Фенилметил) пиридин	0,8
83	Бензохиолин (диазафенантрен)	1,3
	Другие соединения	
84	Нафтотиофен	1,0
85	гамма.-Капролактон	0,2
86	дельта-Ундекалактон	0,1
87	2,5-Дигидро-2,2-диметил-5-(1-метилэтинил)-3-(1-метилэтил)-фуран	1,1
88	Морфолид пеларгоновой кислоты	3,9
	Продукты разложения RVX	
89	Изобутил метилфосфоная кислота	<0,01

В таблицах 7 и 8 приведены химические соединения, идентифицированные в рамках обзорного анализа паровой фазы над пробами соскобов с обрешетки и со стенок снарядов (соответственно) в условиях высокотемпературной микроэкстракции на волокно с использованием библиотеки масс-спектров NIST 05. Количественная оценка идентифицированных соединений не проводилась.

Таблица 7- Сводная таблица органических соединений, идентифицированных в паровой фазе над образцом соскоба с обрешетки после термообезвреживания методом высокотемпературной ТФМЭ

№№ пп	Идентифицированное соединение
1	2
	Спирты
1	Пентанол
2	Гексанол
3	Гептанол
4	Октанол
5	Этилгексанол
6	Нонанол
7	Метилоктанол
8	Ундеканол
	Альдегиды
9	Пенатаналь

Продолжение табл. 7

1	2
10	Гексаналь
11	Гептаналь
12	Бензальдегид
13	Октаналь
14	Нонаналь
15	Тетрадеканаль
	Кетоны
16	Метилгептенон
17	Эфиры
18	Пропиленгликоль диметиловый эфир
19	Диизопропиладипат
	Ароматические соединения
20	Толуол
21	2-Феноксиэтанол
	Фталаты
22	Диметилфталат
23	Диизопропилфталат
	Полиароматические соединения
24	Ацетилметоксинафталин
	Предельные углеводороды
25	Триметилгексан
26	Ундекан
27	Додекан
28	Тридекан
29	Тетрадекан
30	Пентадекан
31	Гексадекан
32	Гептадекан
	Азотсодержащие соединения
33	N,N-диэтилформамид*
34	Терпеновые углеводороды
35	Лимонен
36	Ментол
	Прочие
37	Пентилфуран

*-соединение «генетически» связанное с RVX

Таблица 8 - Сводная таблица органических соединений, идентифицированных в паровой фазе над образцом соскобов с внутренней стенки снарядов после термообезвреживания

№№ пп	Идентифицированное соединение
1	2
	Альдегиды
1	Гексаналь
2	Гептаналь
3	Октаналь
4	Нональ
5	Изопропилбензальдегид
	Эфиры
6	Бутилацетат
	Ароматические соединения
7	Бензол
8	Толуол
9	Хлорбензол
10	Этилбензол
11	изомеры Ксилола
12	Пропилбензол
13	изомеры Этилтолуола
14	изомеры Триметилбензола
15	изомеры Диметилэтилбензола
16	изомеры Изопропилтолуола
17	изомеры Диэтилбензола
18	Этилметилбензол
19	изомеры Этилдиметилбензола
20	Бутилбензол
21	изомеры Тетраметилбензола
22	Диметилпропилбензол
23	изомеры Диметилэтилбензола
24	Бензолпентаметил
25	Дибутилбензол
	Фталаты
26	Диметилфталат
	Полиароматические соединения
27	Ацетилметоксинафталин
	Предельные углеводороды
28	Гептан
29	Нонан
30	Декан

Продолжение табл. 8

1	2
31	Диметилдекан
32	Диметилдодекан
33	Диметилундекан
34	Бутилнонан
35	Додекан
36	Метилдодекан
37	Диметилдодекан
38	Тридекан
39	Пентадекан
40	Гексадекан
41	Дибутилнонан
	Азотсодержащие соединения
42	Метилпиридин
43	Бензонитрил
	Терпеновые углеводороды
44	Пинен
45	Терпинилацетат
46	Карен
47	Лимонен
48	Карен
49	Цинеол
50	Копаен
	Циклические соединения
51	Индан
52	Инден
53	Метилиндан
	Полиароматические соединения
54	Нафталин
55	Метилнафталин
56	Диметилнафталин
57	Триметилнафталин
58	Диизопропилнафталин
59	Флуорен
	Серусодержащие соединения
60	Тиофен
61	Этилтиофен
62	Сера, S8
	Азотсодержащие соединения
64	Метилпиридин
65	Бензонитрил

ПЕРЕЧЕНЬ ИДЕНТИФИЦИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И РАСЧЕТ ИХ
СОДЕРЖАНИЯ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОТХОДАХ КОРПУСОВ БОЕПРИПАСОВ,
РАНЕЕ СНАРЯЖЕННЫХ RVX

Таблица 9 - Сводная таблица соединений, идентифицированных в образце соскоба с боеприпасов после термообезвреживания

№№ пп	Идентифицированное соединение	Содержа ние, в пробе*, мг/кг	Содержание в пробе, %	Содержа ние в окалине, мг/кг	Содержание в метало ломе, %
1	2	3	4	5	6
1	Нафталин	2,0	0,08	2,14	0,002
2	Антрацен	0,3	0,01	0,32	0,000
3	Пирен	0,5	0,02	0,53	0,001
4	Флуорантен	0,5	0,02	0,53	0,001
5	Аценафтилен	0,03	0,00	0,03	<0,001
6	Аценафтен	0,05	0,00	0,05	<0,001
7	Фенантрен	0,37	0,02	0,40	<0,001
8	Флуорен	0,44	0,02	0,47	<0,001
9	Антрацен	0,022	0,00	0,02	<0,001
10	Бенз(а)антрацен	0,067	0,00	0,07	<0,001
11	Хризен	0,149	0,01	0,16	<0,001
12	Бенз(б)флуорантен	0,053	0,00	0,06	<0,001
13	Бенз(к)флуорантен	0,035	0,00	0,04	<0,001
14	Бенз(а)пирен	0,047	0,00	0,05	<0,001
15	Дибензо(аh)антрацен	0,004	0,00	0,00	<0,001
16	Бенз(ghi)перилен	0,066	0,00	0,07	<0,001
17	Индено(1,2,3-с,d)пирен	0,065	0,00	0,07	<0,001
18	Метилнафталин, суммарно	0,1	0,00	0,11	<0,001

Продолжение табл. 9

1	2	3	4	5	6
19	2-Этилнафталин	0,6	0,02	0,64	0,001
20	Изомеры диметил- нафталина, суммарно	3,1	0,13	3,31	0,003
21	1-Аллилнафталин	0,5	0,02	0,53	0,001
22	1,4-Дигидро-1,4- метанонафталин,	2,2	0,09	2,35	0,002
23	Метилфенантрен	0,9	0,04	0,96	0,001
24	Диметилантрацен	0,5	0,02	0,53	0,001
25	2-Изопропил-10- метилнафталин	0,1	0,00	0,11	<0,001
26	Бензол	0,2	0,01	0,21	<0,001
27	Ксилол	0,1	0,00	0,11	<0,001
28	1,2,3-триметилбензол	0,4	0,02	0,43	<0,001
29	Диэтилфталат	2,7	0,11	2,88	0,003
30	Диметилфталат	1,8	0,07	1,92	0,002
31	Диизобутилфталат	0,8	0,03	0,85	0,001
32	Диизооктилфталат	0,7	0,03	0,75	0,001
33	Диоктилфталат	1,9	0,08	2,03	0,002
34	Дибутилфталат	5,4	0,22	5,77	0,006
35	Фенол	0,2	0,01	0,21	<0,001
36	2-Фенилфенол (Бисфенилол)	0,7	0,03	0,75	0,001
37	4,4'-(1- Метилэтилиден)бисфенол	0,3	0,01	0,32	<0,001
38	Трис(2-хлор-1- метилэтил)фосфат	0,3	0,01	0,32	<0,001
39	Трибутилфосфат	0,9	0,04	0,96	0,001
40	Триметилфосфиноксид	0,9	0,04	0,96	0,001
41	2-Феноксиэтанол	3,5	0,15	3,74	0,004

Продолжение табл. 9

1	2	3	4	5	6
42	Диизопропиловый эфир	0,3	0,01	0,32	<0,001
43	Деканаль	0,8	0,03	0,85	0,001
44	Октаналь	0,1	0,00	0,11	<0,001
45	Нонаналь	0,7	0,03	0,75	0,001
46	Ундеканаль	0,1	0,00	0,11	<0,001
47	4-Гидрокси-4-метилпентан-2-он (ацетонилдиметилкарбинол)	2,5	0,10	2,67	0,003
48	Октан-2,5-дион	4,9	0,20	5,23	0,005
49	1,10-Антрацендион (антрахинон)	0,9	0,04	0,96	0,001
50	Метилизопропенилкетон	0,5	0,02	0,53	0,001
51	4-Гидрокси-5-метил-3-пропил-2-гексанон	0,1	0,00	0,11	<0,001
52	4-Метил-3-пентен-2-он,	0,2	0,01	0,21	<0,001
53	6-Метил-5-гептен-2-он,	0,1	0,00	0,11	<0,001
54	4-Гидрокси-2-бутанон	0,2	0,01	0,21	<0,001
55	3,6-Гептандион	0,1	0,00	0,11	<0,001
56	2,6-Ди-трет-бутилбензохинон	0,4	0,02	0,43	<0,001
57	3-Метил-3-этилпентан-2-ол	1,5	0,06	1,60	0,002
58	Гексан-2,5-диол	1,8	0,07	1,92	0,002
59	1-Бутанол	0,1	0,00	0,11	<0,001
60	1-Фенилбутан-1,2-диол	0,1	0,00	0,11	<0,001
61	2-Пропилпентан-1-ол	0,2	0,01	0,21	<0,001
62	Диэтиленгликоль	0,2	0,01	0,21	<0,001
63	Изооктан	2,0	0,08	2,14	0,002

Продолжение табл. 9

1	2	3	4	5	6
64	Пентадекан	0,6	0,02	0,64	0,001
65	Тетрадекан	1,2	0,05	1,28	0,001
66	Тридекан	0,5	0,02	0,53	0,001
67	Гексадекановая кислота	1,6	0,07	1,71	0,002
68	Декановая кислота	3,5	0,15	3,74	0,004
69	Нонановая кислота	0,1	0,00	0,11	<0,001
70	N,N-Дибутилформаид	0,9	0,04	0,96	0,001
71	Ацетаид	27,5	1,14	29,36	0,029
72	N,N-Диметилформаид	1,3	0,05	1,39	0,001
73	N,N-Диэтил-3-метилбензаид (диэтилтолуаид)	1,9	0,08	2,03	0,002
74	N,N-Диэтил-3-метилбензаид	0,1	0,00	0,11	0,000
75	Бензо[b]тиофен, 5-метил-	0,2	0,01	0,21	<0,001
76	4-(Фенилметил)пиридин	0,8	0,03	0,85	0,001
77	Бензохиолин (диазафенантрен)	1,3	0,05	1,39	0,001
78	Нафтотиофен	1,0	0,04	1,07	0,001
79	N-Этилморфолин	0,0	0,00	0,00	<0,001
80	гамма-Капролактон	0,2	0,01	0,21	<0,001
81	дельта-Ундекалактон	0,1	0,00	0,11	<0,001
82	2,5-Дигидро-2,2-диметил-5-(1-метилэтинил)-3-(1-метилэтил)-фуран	1,1	0,05	1,17	0,001
83	Морфолид пеларгоновой кислоты	3,9	0,16	4,16	0,004
84	Изобутилацетат	0,1	0,00	0,11	<0,001
85	Бензилбензоат	0,8	0,03	0,85	0,001

Продолжение табл. 9

1	2	3	4	5	6
87	Изобутановой кислоты-, 2,2-диметил-1-(2-гидрокси-1-метилэтил)пропиловый эфир	0,2	0,01	0,21	<0,001
86	Изоамилацетат	0,1	0,00	0,11	<0,001
88	2-Метилбутилгексаноат	0,7	0,03	0,75	0,001
89	2-Этилбутилгексаноат	0,5	0,02	0,53	0,001
90	Диизобутилфдипинат	0,2	0,01	0,21	<0,001
91	Бифенил	0,4	0,02	0,43	<0,001
92	Изобутилметилметилфосфонат	<0,1	0,00	0,11	<0,001
93	Цинк	530,0	21,98	565,89	0,566
94	Никель	440,0	18,2	469,79	0,470
95	Хром	98,0	4,06	104,64	0,105
96	Медь	530,0	21,98	565,89	0,566
97	Марганец	25	1,0	26,69	0,027
98	Железо	720,0	29,8	768,75	0,769
			100 (%)	2610 (мг)	2,6 (%)