

НИДЕРЛАНДЫ

РАБОЧИЙ ДОКУМЕНТ О ПРОВЕРКЕ ПРИСУТСТВИЯ НЕРВНО-ПАРАЛИТИЧЕСКИХ
АГЕНТОВ, ПРОДУКТОВ ИХ РАЗЛОЖЕНИЯ ИЛИ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ
В СТОЧНЫХ ВОДАХ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ,
СБРАСЫВАЕМЫХ В ВОДОТОК

ВВЕДЕНИЕ

В 1977 году Нидерланды представили документ (CCD/533 от 22 апреля 1977 года, в настоящее время переизданный как документ CD/306) с описанием относительно не требующего вмешательства метода определения присутствия нервно-паралитических агентов, продуктов их разложения или исходных материалов в сточных водах химических предприятий, сбрасываемых в водоток. Логическое объяснение этого метода состоит в том, что большая часть свертотоксичных нервно-паралитических агентов содержит метилфосфорную (P-1ic) связь, которая очень устойчива к химическим реакциям и может быть использована как своего рода "отпечаток пальцев".

В последнем пункте вышеупомянутого документа назывались две темы для дальнейших исследований, а именно, исследование возможностей применения данного метода в отношении прекурсоров бинарных нервно-паралитических агентов и исследование источников появления P-Me соединений, присутствующих в воде различных видов. Этот документ затрагивает обе проблемы. Сообщения о части этой работы помещены в справочном материале 1-4.

МЕТОД

Со времени появления документа CCD/533 процедура проверки была незначительно модифицирована. Подробности этой модификации указаны в Приложении I.

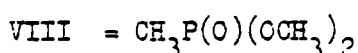
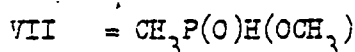
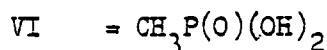
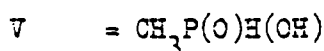
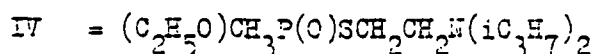
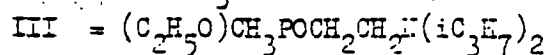
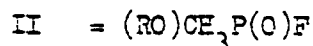
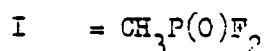
БИНАРНЫЕ НЕРВНО-ПАРАЛИТИЧЕСКИЕ АГЕНТЫ

Как было упомянуто выше, метилфосфорная связь, встречающаяся в самых токсичных нервно-паралитических агентах, химически очень устойчива. Ее также сравнительно трудно получить. Следовательно, в высшей степени вероятно, что эта химическая связь образуется за короткий период, в который эти химические прекурсоры находятся в контакте

друг с другом в бинарном (многокомпонентном по сути) оружии. Таким образом, приходится предполагать, что один из прекурсоров уже содержит метилфосфорную связь, и в результате к нему можно применить метод "отпечатка пальцев". Можно различать два вида Р-Ме прекурсоров. Первый вид представлен дихлорангидридом метилфосфонозой кислоты (I), который был упомянут в качестве прекурсора для производства так называемых G-агентов (II). Это соединение является весьма химически активным и очень быстро гидролизуются в воде, образуя метилфосфиновую кислоту. Следовательно, процедура проверки может применяться без каких-либо изменений.

В случае так называемых V-агентов, метилфосфонаты могут использоваться в качестве прекурсоров. Представителем этих соединений является этил диизопропил-аминэтил метилфосфонат, который больше известен под своим полным названием QL (III), и который является прекурсором нервно-паралитического агента VX (IV) (5). В воде QL полностью и очень быстро распадается на метилфосфиновую кислоту (V). В результате применения процедуры проверки образуется лишь небольшое количество метилфосфонозой кислоты (VI). При метилировании с диазометаном вышеупомянутые соединения переходят, соответственно, в метил водородный метилфосфинат (VII) и диметил метилфосфонат (VIII). Применение процедуры поглощения, которая необходима для надлежащего анализа фосфоната, было недостаточно успешным, так как фосфинат элировался лишь частично. Однако при помощи газохроматографического анализа, проведенного до процедуры поглощения, фосфинат был идентифицирован на основе индекса удержания.

В заключение можно сказать, что такие бинарные прекурсоры как QL обнаруживаются посредством процедуры проверки и, кроме того, могут быть отделены от других соединений, происходящих от нервно-паралитических агентов и исходных материалов.



ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ФОНОВЫЕ УРОВНИ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТИЛФОСФОРНЫЕ СВЯЗИ

Было проведено исследование для того, чтобы познакомиться с появлением соединений, содержащих метилфосфорные связи, в воде, поступающей из естественных и промышленных источников, так как эти соединения также вызовут появление диметил метилфосфоната при применении процедуры проверки. Концентрация соединений, содержащих метилфосфорные связи, определялась в нескольких пробах поверхностной воды в ряде стран

Европы и Северной Америки (2,3). В соответствии со степенью загрязнения, как было указано органами по взятию проб, пробы воды были разделены на четыре конкретных группы. Результаты приведены в таблице 1. Средние величины концентрации диметил метилфосфоната в различных группах увеличиваются в соответствии со степенью их загрязнения. Это предполагает, что соединения, содержащие Р-Ме, происходят из промышленных источников.

Таблица 1

Концентрация соединений, содержащих Р-Ме, (называемых диметил метилфосфонат) в пробах, взятых из верхнего слоя воды, указываемая в зависимости от различной степени загрязнения

Классификация	Диметил метилфосфонат концентрация (мг/л)*
очень чистая вода	-
чистая вода	0,2
промышленно загрязненная вода	0,5
сточные воды	13

* = средний показатель

- = отсутствует или ниже предела обнаружения, равного 0,14 мг/л

Проведение проверки показывает, что наличие в коммерчески доступных Р-Ме, содержащих замедлители горения (3) или соответствующие исходные материалы и продукты разложения, приводит к образованию диметил метилфосфоната. Другим источником происхождения может быть метилфосфоран дихлорид (CH_3PCl_2), который коммерчески доступен и является исходным материалом для многих других продуктов (3). Многие из этих продуктов при помощи гидролиза превращаются в метилфосфиновую кислоту [$\text{CH}_3\text{PH}(\text{O})(\text{OH})$], которая поддается окислению и обнаруживается как диметил метилфосфоната при помощи указанного метода проверки. Эти коммерчески доступные и производимые промышленностью соединения, содержащие Р-Ме, могут быть источниками данной основы, о чем свидетельствует таблица 1.

Каковы же могут быть последствия этих исходных показателей соединений, содержащих Р-Ме, для применимости метода проверки?

По причинам экономического и экологического характера, а также с точки зрения безопасности разумно предполагать, что объем нервно-паралитических агентов или продуктов их разложения в стоках не будет превышать 0,01 промили произведенных агентов (4).

Это означает, что установка по производству нервно-паралитического агента, предназначенная для производства 12 тонн агента в день, как указано в публикации Агентства США по контролю над вооружениями и разоружению (6), может сбрасывать 120 г нервно-паралитического агента (или более вероятно эквивалентное количество продуктов его разложения) в день в сточные воды с мощностью потока в 7 л/сек (4); это дает концентрацию примерно в 200 мг/л, что намного превышает предел обнаружения процедуры проверки (0,14 мг/л). В конечном итоге сточные воды могут поступать в реку. В том случае, если мощность речного потока измеряется величиной ниже 2 000 м³/сек, концентрация нервно-паралитического агента (или продуктов разложения, содержащих Р-Ме), возникающая в результате загрязнения сточными водами, будет выше предела обнаружения в нескольких сотнях метров вниз по течению от источника загрязнения (4). Для того, чтобы установить, имеются ли в отходах данного химического предприятия вещества, содержащие связи Р-Ме, и для того, чтобы правильно определить исходные материалы этих соединений, необходимо сравнить пробу, взятую из нижнего течения, с пробой, взятой из верхнего течения. Величина обеих проб должна быть такой, чтобы установленная разница, с точки зрения нормативного отклонения, оказалась статистически значительной в соответствии с тестом с выбранным уровнем значения в установленном числе случаев. При уровне значения в 0,05 разница в 2 нормативных отклонения будет обнаружена с вероятностью в 0,95, если величина обеих проб будет выбрана не меньше семи (4). При проведении измерений мы обнаружили, что нормативное отклонение составляло около 12 процентов от установленной величины. Следовательно, при исходной концентрации, составляющей 0,5 мг/л (средняя величина промышленно загрязненных поверхностных вод, см. таблицу I) концентрация потока вниз по течению, вызванная сточными водами с концентрацией 0,12 мг/л, будет обнаружена. Поскольку такая концентрация сопоставима с пределом обнаружения, составляющим 0,14 мг, можно сделать вывод, что вышеуказанные исходные материалы не оказывают воздействия на максимальном расстоянии в несколько сот метров вниз по течению, где могут быть взяты пробы.

ПРЕДСТОЯЩАЯ РАБОТА

Процедура проверки содержания Р-Ме обладает определенной чувствительностью даже в сильно загрязненной воде. Эта процедура обеспечивает простой ответ: "да" или "нет" - на вопрос, присутствуют ли соединения, относящиеся к химическим боевым газам нервно-паралитического действия, содержащие связи Р-Ме. Тем не менее, данный метод недостаточно точен. Не подвергшиеся разложению химические боевые агенты, содержащие Р-Ме, а также продукты их разложения превращаются в одно и то же соединение: диметил метилфосфонат. В настоящее время начаты эксперименты по выделению из воды следов химических боевых агентов с использованием адсорбирующих труб,

заполненных пористыми полимерами XAD или TENAX в качестве адсорбента. После тщательного удаления воды, поглощенной адсорбирующим материалом, выделенные химические боевые агенты десорбируются из труб путем нагревания и подвергаются экспресс-анализу в количественном и качественном отношении при помощи капиллярной газовой хроматографии в сочетании с фосфорным детектором или масс-спектрометром. По-видимому, можно подвергать анализу пробы воды в относительно больших количествах, таким образом добиваясь большой точности. В этом есть необходимость, поскольку, как правило, после естественного или искусственно вызываемого разложения или после процессов адсорбции в пробах воды остаются лишь следы исходных не подвергшихся разложению химических боевых агентов.

СПРАВОЧНЫЙ МАТЕРИАЛ

1. A. Verweij et al, публикация находится в стадии подготовк.
2. A. Verweij, C.E.A.M. Degenhardt and H.L. Boter, Chemosphere 3(1979)115
3. A. Verweij, G.F. Mensingh and H.L. Boter, submitted to Chemosphere
4. A. Verweij, H.L. Boter and C.E.A.M. Degenhardt, Science 204(1979)616
5. J.P. Robinson in 'Chemical Disarmament: New weapons for Old', Almquist & Wiksells, Stockholm 1975, p.94
6. A.R. Hylton, Report ACDA/ST-197 (Midwest Research Institute, Kansas Citi, Mo., 1972), vol.4.

ПРИЛОЖЕНИЕ

В данном приложении дается краткий обзор процедуры проверки, включая ее модификацию. Пробы воды подвергаются гидролизу при скорости рН 3 в течение 24 часов. Получаемые в результате кислоты концентрируются на ионо-обменной колонне и после элюции превращаются в сложные метиловые эфиры при помощи диазметана. Метилводородный метилфосфинат $[\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{H}(\text{OCH}_3)]$ и диметил метилфосфонат $[\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2]$ подвергаются анализу при помощи газовой хроматографии на капиллярной колонне с большим диаметром капилляров с покрытием из карбовакса 20 М. Анализ этих соединений проводится соответственно до и после использования силикагелевой поглощающей колонны. Индексы удержания по Казатсу составляют соответственно 1645 и 1659 при температуре 110°C . Обнаружение проводится термoeлектронным фосфорным детектором. Дополнительные данные приводятся в справочном материале в пунктах 1-4.

СПРАВОЧНЫЙ МАТЕРИАЛ

1. Документ ССД/533 от 22 апреля 1977 г., Нидерланды
2. A. Verweij, H.L. Boter and C.E.A.M. Degenhardt, Science 204 (1979)616
3. A. Verweij, C.E.A.M. Degenhardt and H.L. Boter, Chemosphere 3(1979)115
4. A. Verweij, G.F. Mensongh and H.L. Boter, submitted for publication to Chemosphere