

НИДЕРЛАНДЫ

Рабочий документ о проверке присутствия нервно-паралитических агентов, продуктов их разложения или исходных материалов в сточных водах химических предприятий, сбрасываемых вниз по течению в додоток1.1. ПРИЕМЛЕМЫЙ МЕТОД ПРОВЕРКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ЗАПРЕТА НА ПРОИЗВОДСТВО НЕРВНО-ПАРАЛИТИЧЕСКИХ АГЕНТОВ

Одна из задач эффективной системы проверки выполнения запрета на разработку, производство и накопление химического оружия заключается в том, чтобы предотвратить производство химического оружия, в частности крайне опасных нервно-паралитических агентов. Для успешного достижения этой цели необходимы такие процедуры, которые обеспечили бы наличие реальной возможности обнаружения тайного производства нервно-паралитических агентов. С другой стороны, целесообразно создать такие методы проверки, которые были бы как можно менее навязчивы.

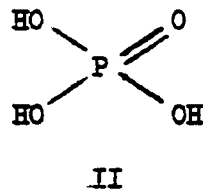
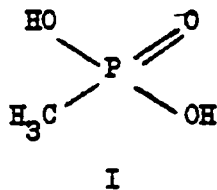
Вкладом в решение части затронутых проблем является описываемый здесь точный метод анализа сточных вод вниз по течению от химических заводов и сравнение его результатов с пробой, взятой из верхнего течения, с целью обнаружения присутствия нервно-паралитических агентов, продуктов их разложения или сходных материалов. Процедура анализа может проводиться в каждой лаборатории, оборудованной газовым хроматографом; данный метод достаточно эффективен, чтобы дать положительные результаты, даже после тщательной очистки воды.

Из результатов можно заключить, что излагаемая процедура обеспечивает недвусмысленный и четкий ответ "да" или "нет" - на вопрос, имеются ли нервно-паралитические агенты, продукты их разложения или исходные материалы. После того как получен утвердительный ответ, что пока лишь поставит производство под подозрение, можно посетить данный завод с целью определения характера производимого продукта.

1.2. СУТЬ МЕТОДА

Нервно-паралитические агенты - это фосфорорганические соединения и структурно они схожи с пестицидами. Как правило, и те и другие соединения могут быть приготовлены на одних и тех же химических заводах. Однако существует важные структурные различия между двумя видами соединений. Большинство нервно-паралитических агентов похоже на метилфосфоркислоту (I), в то время как большинство коммерчески доступных фосфорорганических пестицидов включают в качестве структурной основы фосфорную кислоту (II) -

кроме незначительного числа пестицидов, имеющих в основе кислоту (I) и находящихся в основном в стадии экспериментальных разработок 3-5.

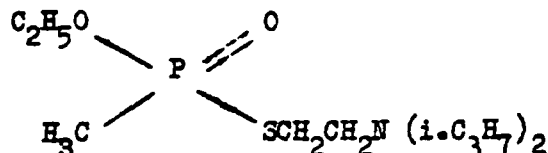


Делегация Японии на Совещании Комитета по разоружению указала на то, что фосфор-углеродная связь не нарушается в условиях неинтенсивной деструкции.

Кроме того, газовая хроматография в сочетании с соответствующим обнаружением упоминалась как приемлемый метод определения фосфорорганических соединений в растворах при очень низкой концентрации.

В настоящем документе описывается процедура проверки, используемая с учетом вышеуказанных соображений. Пробы из рек Рейна и Маас, которые считаются сильно загрязненными реками, были использованы в качестве шаблонов значительно разбавленных сточных вод, взятых ниже стоков химических предприятий.

Данная процедура как таковая является довольно ненавязчивым внешним методом проверки. Этил S-2-диизопропил-аминоэтил метилфосфонотриат (VX)



использовался как представитель нервно-паралитических агентов.

После обсуждения во второй части исследований, касающихся различных аспектов процедуры, в части три дается ее заключительное описание. Часть четвертая включает некоторые результаты, полученные при применении заключительной процедуры проверки проб воды, взятых из рек Рейна и Маас. Часть 5, содержащая некоторые указания для дальнейшей работы, завершает отчет.

2. ОЦЕНКА ПРОЦЕДУРЫ ПРОВЕРКИ

2.1. Материалы

Пробы воды из реки Рейн были взяты из Лека на Бергамбахе, и их анализ был проведен очистительным заводом Дюна в Гааге. Образцы воды из реки Маас были взяты у Кайзерсвеера, и их анализ был проведен заводом питьевой воды Роттердама. Образцы хранились в охлаждающей камере. Анализ химического состава проб дается в таблице 1.

Таблица 1
Химический состав проб воды, взятых из рек Рейна и Маас

Компоненты	Рейн						Маас
	12-12-'73	12-8-'74	20-11-'74	8-1-'75	25-8-'75	3-3-'76	23-2-'76
хлорид (мг/л)	230	175	168	88	140	196	37
сульфат	89	86	85	59	70	94	54
бикарбонат	140	146	156	146	149	198	184
нитрат	11,5	10,8	12,2	14,0	12,7	17,6	17,0
азот Кьельдаля	4,4	1,7	2,2	1,5	1,0	2,6	1,9
ортофосфат	0,62	0,55	0,75	0,41	0,98	0,97	0,73
не отфильтровано	1,95	1,27	1,70	1,10	1,61	1,92	1,4
общее содержание органического углерода	6,2	7,8	5,9	8,0	5,5	8,2	6,9
осадок	64	10	19	46	38	28	26
остатки холи-стериновых эфиров в паразитических образованиях (мг/л)	0,17	0,25	0,24	0,04	0,08	0,13	-
pH	7,55	7,60	7,50	7,65	7,70	7,50	7,6
поток (м ³ /сек)	2572*	1648*	2870*	3497*	1964*	1329*	350**

* Лобит

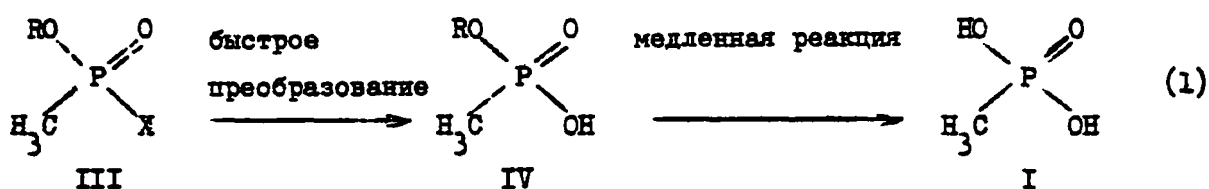
** Лит

Для каждого эксперимента использовалась новая стеклянная посуда в целях предотвратить побочное загрязнение проб.

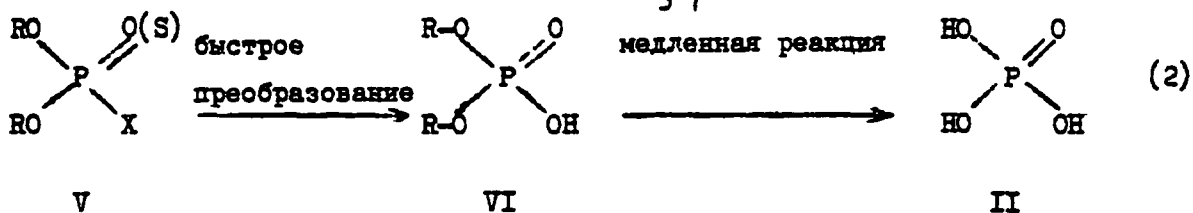
Метилфосфиновая кислота ³²P (согласно оценке пробы) (удельная активность 1 мКи/г) и ³²P в х (удельная активность 20 мКи/г) наряду с соответствующими непомяченными соединениями были синтезированы в данной лаборатории. Диазометан приготавливался и использовался в растворе простого диэтилового спирта ⁷.

2.2 Гидролиз

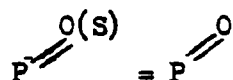
В главе первой отмечено, что газовая хроматография в сочетании со специальным фосфористым обнаружением является удобным методом обнаружения нервно-паралитических агентов в воде при очень низких их концентрациях. Чтобы получить картину газовой хроматографии наиболее простым способом (раздел 2.6), необходимо провести полный гидролиз, после которого большинство содержащих фосфор нервнопаралитических агентов проявляется в виде метилфосфорной кислоты (реакция 1), в то время как органофосфорные пестициды образуют фосфорную кислоту (реакция 2).



Структурная формула III (VX), здесь R = C₂H₅, а X = SCH₂CH₂N(i.C₃H₇)₂ "Сарин", где R = i.C₃H₇ и X = F.



Структурная формула V Парасинтетическое образование, здесь R = C₂H₅ а X = OC₆H₄NO₂-p и



Наличие сильной кислотной среды является неременным условием для обеспечения полного гидролиза как химических агентов боевого назначения, так и пестицидов, имеющих химические формулы, соответственно представленные в уравнениях реакций 1 и 2. Более того, процесс гидролиза должен проходить в течение довольно короткого периода времени. С тем чтобы создать оптимальные условия, были собраны гидролитические данные ряда органофосфорных соединений.

Кроме некоторых гидролитических данных по периоду полураспада, взятых из литературы, был выбран ряд эталонных соединений для определения их скорости гидролиза. Эксперименты проводились в стеклянных замкнутых ампулах объемом 1 мл, в которых содержалось 0,5 мл 0,05 М лимоннокислого натрия/буферная смесь лимонной кислоты с pH = 3. Концентрация различных эталонных соединений была 0,02 М. Ампулы нагревались в масляной ванне при температуре 130° С. Из количественного

анализа реакционной смеси, осуществленного с использованием электрофореза на бумаге в условиях высоковольтного напряжения, хроматографии на бумаге, газовой хроматографии и ультрафиолетовой спектроскопии были определены⁸ соответственные данные о периоде полураспада. В таблице 2 собраны гидролитические данные представителей нервно-паралитических агентов (VX), некоторых пестицидов (парадиона, дизустона и ДДВП) и промежуточных соединений, образование которых возможно во время гидролиза. Для объяснения присутствия некоторых промежуточных соединений было отмечено, что при кислотном гидролизе агентов нервно-паралитического действия (реакция 1) и пестицидов (реакция 2) по отношению к I и II соответственно гидролиз алкилводородного метилфосфата (IV) и диалкилводородного фосфата (VI), являющихся промежуточными продуктами, определяет скорость гидролиза. Таким образом, включаются данные по гидролизу этих соединений.


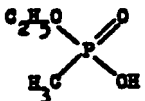
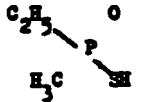
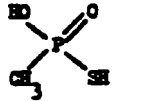
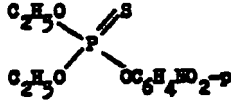
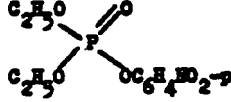
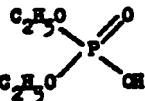
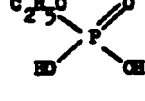
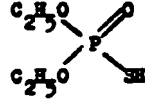
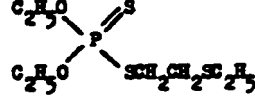
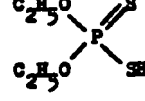

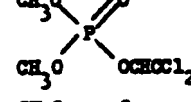
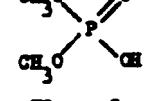
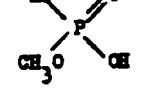
Известно, что скорость гидролиза фосфатов и фосфонатов зависит от показателя pH. Гидролиз алкилводородных фосфатов⁹ обычно происходит при максимальной скорости pH 4; скорость гидролиза диалкилводородных фосфатов¹⁰ и фосфонатов¹¹ значительно увеличивается при понижении pH. Соли тиофосфатной кислоты¹² дают максимальную скорость гидролиза при pH 3. Как компромисс и из практических соображений для всех экспериментов по гидролизу был выбран pH 3: кислотные растворы ниже pH 3 могут оказать влияние на эффективность ионообменной колонны (например, на выход) на втором этапе процесса (раздел 2.3).

Для получения измеримых скоростей гидролиза в течение 4 дней была выбрана температура 130° С.

Из таблицы 2 может быть сделан вывод, что нервно-паралитические агенты, пестициды и продукты их распада проходят гидролиз за достаточно короткий промежуток времени при pH 3 и температуре 130° С. На заключительном этапе температура была увеличена до 160° С для получения через 24 часа полного гидролиза органфосфорных сложных эфиров.

Таблица 2

Гидролитические показатели полураспада некоторых соединений, являющихся производными содержащих фосфор органико-аналитических агентов и пестицидов при показателе рН 3

Соединение	Радикал или принятое название	Температура гидролиза в °С	Время (час)	Справочный номер
1 	VX	130	0,24	-
2 	кислый этиловый метилфосфонат	130	10	-
3 	кислый этиловый метилтиофосфонат	130	9,8	-
4 	сернистая метилфосфино-вая кислота	130	0,36	-
5 	паразитическое образование	70	21	13
6 	пара-окис-соединение	70	23*	13
7 	кислый фосфорносерный диетил	130	82	-
8 	этил дигидрофосфат	130	1,42	-
9 	сернистый диетилфосфат	130	61	-
10 	диэтилтон	70	62*	13
11 	диетил S-фенил фосфорно-дитионат	130	0,97	-
12 	моногидрофосфорная кислота	52,8	1,2	14
13 	ДДТ	70	3,4*	13
14 	диметил гидрофосфат	100	110	15
15 	метил ди-гидрофосфат	100	0,25	9

* Показатель относится к первому соединению, выходящему из группы.

2.3 Фильтрация и концентрация

После гидролиза пробы воды из рек Рейн и Маас фильтруются через стекловолокнистые фильтры с целью отделения твердых частиц, которые мешают применению в дальнейшем анионообменной колонны. Благодаря этому рабочий полимер может быть затем повторно использован после процесса регенерации^{*}, а возможные нарушения в прохождении пробы через колонну исключаются. Адсорбция соединения 1 на твердые частицы в речных пробах является незначительной, что было установлено с помощью ³²P 1. После прохождения через фильтровальную бумагу в экстракте из адсорбента было регенерировано п.г. количество 1.

Для адсорбции аниона метилфосфоната из прошедших гидролиз водных проб используется особо активный анионообменный полимер [тип β -N(CH₃)₃⁺]. Одновременно проходит процесс адсорбции и других анионов, например хлорида, сульфата и фосфата, которые обычно в избытке присутствуют в сравнении с количеством соединения 1. Ион бикарбоната и другие анионы слабых кислот не адсорбируются. Весьма полезным является 2-3-кратное повышение адсорбционной способности анионообменной колонны, основанной на среднем количестве (3,5 мэкв) анионов, присутствующих в 0,5 л рейнской воды в дополнение к ионам метилфосфоната и добавленному количеству (порядка 3 мэкв) соляной кислоты, используемой для корректировки показателя pH до 3. Первые эксперименты осуществлялись с коммерчески доступным анионообменным полимером IRA-400 в виде хлорида (Cl⁻). В обменной колонне с набивкой из этого полимера в количестве 0,1 мэкв анионометилфосфоната, как выяснилось, адсорбция при обработке 1 л пробы воды происходит неполно. 50-60% добавленного количества соединения 1 не задерживалось в колонне. Количественная адсорбция 1 была получена после преобразования полимера в производное образование муравьиной кислоты (HCOO⁻). Впоследствии использовался коммерчески доступный полимер типа BIO-RAD AG 1-X8 HCOO⁻. Путем разбивки хроматограммы, для получения которой было использовано 0,5 л пробы, содержащей 815 мг хлорида или 1 200 мг сульфата и 225 мг ³²P, было установлено, что в ходе отделения фильтрацией соединение 1 агрегируется в виде узкого пояса в колонне перед ионами хлорида и сульфата. Экстракцию соединения 1 удалось получить из колонны лишь в тех случаях, когда содержание анионов в пробе воды превышало анионообменную разрешающую способность колонны.

^{*}/ Согласно данным компании "БИО-РЭД" (первый этап) полимер-Cl⁻ + NaOH → полимер-OH⁻, (второй этап) полимер-OH⁻ + муравьиная кислота → полимер-эфир муравьиной кислоты.

После прощждения пробы воды ведется промывка метанолом для того, чтобы удалить остатки пробы вместе с некоторыми нейтральными и основными соединениями, присутствующими в первоначальной пробе воды. Важно, чтобы раствор соляной кислоты и метилового спирта, который затем используется для экстракции из адсорбента аниона метилфосфоната, был сухим, ибо последующее испарение этого раствора в присутствии воды приводит к значительным потерям соединения I.

После испарения была осуществлена регенерация соединения I в размере 75-100%, что было установлено на основе опытов с ³²P.

2.4. Образование производных

Самое соединение I не может быть подвергнуто газовой хроматографии, но должно быть обращено в легкоиспаряющееся производное для того, чтобы обеспечить хроматографическую развертку и разбивку. Соединение трансформировалось в диметил метилфосфонат путем использования диазметана в растворе диэтилового спирта⁷. Выход сложного эфира достигал 95%, как было установлено в результате газовой хроматографии (глава 3). Другие кислоты, такие как фосфорная и серная, реагируют с метилом одновременно. Эти кислоты могут присутствовать в адсорбенте ионообменной колонны, куда они поступают с первоначальной пробой воды и осаждаются на рабочем полимере вместе с соединением I.

2.5 Очистка

Эта часть процедуры полной проверки была введена для того, чтобы получить правильный анализ газовой хроматографии диметил метилфосфоната, как изложено в разделе 2.6.

Эфир, как и метанол, удаляется из эфирифицированной пробы (раздел 2.4) посредством кипячения с вертикальным холодильником в колонне Вигре до тех пор, пока объем осадка не составит примерно 3-4 мл. Этот этап концентрации проверялся посредством ряда опытов на смесях, содержащих 10 мл бензола, 10 мл эфира, 1 мл метанола и 3 мл диметил метилфосфоната. Путем анализа газовой хроматографии была обнаружена 90-100-процентная регенерация фосфоната. В соответствии с процедурой (спр. номер 16) при использовании небольшой силикагелевой колонны удаляется большая часть триметилфосфата и диметилсульфата из метилированной раствора пробы. После газовых хроматографических интерференций диметилсульфата приведены в разделе 4. Силикагелевая колонна успешно элиминируется бензолом, этилацетатом и метанолом. Было обнаружено, что с бензольной фракцией

уходит в состав диметилсульфат с этилацетатной фракцией - триметил фосфата, а с первым миллилитром метанолсвой фракции - около 80% добавленного количества диметил метилфосфоната.

2.6 Газовая хроматографический анализ

Для разделения диметил метилфосфоната и триметилфосфата была проведена оценка поведения (например, растворение и пиковая симметрия) ряда различных стабильных фаз, таких как SE-30, QF-1, FFAP, OV-225, DEGS и Тритон X-305. Тритон X-305 оказался наилучшим.

Было установлено, что оптимальная температура колонны находится в пределах 140-150°C. В результате возрастающего опорожнения ректификационной колонны при высоких температурах срок ее службы значительно сократился, в то время как имело место увеличение шума и загрязнения в детекторе.

Помимо использования диазметана для эфиризации метилфосфонсвой и фосфорной кислот можно использовать другие диазсоединения. Разделение получаемых триалкилфосфатов и диалкилметилфосфонатов может быть выражено следующим образом:

$$R_s = 2 \frac{t_r(\text{trialkyl phosphate}) - t_r(\text{dialkyl methylphosphonate})}{y(\text{trialkyl phosphate}) + y(\text{dialkyl methylphosphonate})} \quad (3),$$

где R_s обозначает разрешающую способность, t_r время удерживания и y - означает ширину пика у сивания. Результаты, наряду со временем удерживания адсорбента для диалкил метилфосфоната, приведены в таблице 3.

Таблица 3 Растворение и время удерживания по отношению к диметил метилфосфонату* ряда метилфосфонатов и фосфатов				
$(RO)_2P(O)CH_3$ R =	Относительное удерживание	$(RO)_3P(O)$ R =	Относительное удерживание	Разрешающая способность
CH ₃	1,00	CH ₃	1,33	2,1
C ₂ H ₅	1,29	C ₂ H ₅	2,07	4,0
n.C ₃ H ₇	2,57	n.C ₃ H ₇	5,53	4,1
i.C ₃ H ₇	1,09**	i.C ₃ H ₇	1,58	2,8

* Время удерживания = 200 сек, температура колонны - 140°C, дальнейшие параметры газовой хроматографии указаны в главе 3.

** Хвостовой пик.

На основании результатов, приведенных в таблице 3, можно сделать вывод, что рекомендуется приготовить этиловый или пропиловый сложные эфиры вместо метиловых сложных эфиров. Тем не менее использование метиловых сложных эфиров предпочтительно по следующим причинам

- a) обнаружено, что диметил метилфосфонат по крайней мере в два раза более чувствителен, чем диэтил метилфосфонат или дипропил метилфосфонат,
- b) при использовании этиловых сложных эфиров или пропиловых сложных эфиров время анализа соответственно увеличится в 2-4 раза по сравнению со временем, необходимым для метиловых сложных эфиров,
- c) метанол используется в качестве главного компонента системы растворителя для элюирования, чтобы десорбировать метилфосфоновую кислоту из анионообменной колонны. В этом случае рекомендуется использовать диазометан¹⁷.

В силу специфичности органофосфорных соединений наилучшим для них оказался термюионный детектор. Оказалось, что среднее наименьшее поддающееся обнаружению количество диметил метилфосфоната равно 0,23 п.г (в пределах 0,15-0,30 п.г). Было обнаружено, что максимальный объем инъекции равен 5 μ л. Большой объем растворителя вызвал задувание пламени детектора.

Диметил метилфосфонат может быть обнаружен при помощи его индекса удержания по Коватцу¹⁸. Индекс составляет 1427, когда он определяется при температуре 170°C на Тритоне X-305 в качестве стабильной фазы. В этих условиях триметил фосфат, который также будет обнаружен, имеет индекс удержания, равный 1483.

Для того чтобы точно доказать, что пик, приписываемый диметил метилфосфонату, не объясняется присутствием нефосфорных соединений в относительно высокой концентрации, термюионный детектор использовался в сочетании с пламенным детектором ионизации. В случае нефосфорных соединений последний из упомянутых детекторов покажет относительно высокую чувствительность обнаружения.

3. ОПИСАНИЕ ПРОЦЕДУРЫ ПРОВЕРКИ

Из охарактеризованных в общих чертах в предыдущей главе результатов был выбран следующий метод для обнаружения присутствия агентов нервно-паралитического назначения или их продуктов распада в сточных водах.

Гидролиз Гидролиз проводится в запечатанных 750 мл колбах Кариуса, содержащих 500 миллилитров водной пробы, откорректированной на pH 3 с помощью 0,5 N соляной кислоты. Колбы нагревают в масляной ванне при 160°C в течение 24 часов.

Фильтрация и концентрация После фильтрации через стекловолоконную бумагу (Ватман, GF/5) прошедшая гидролиз проба проводится через аммонийнообменную колонку (длина 20 см на 11 мм), заполненную -С 1-Х8 (этил уксусной кислоты ZIC-RAD), при скорости потока 1-2 мл/минуту. После прохождения пробы обменная колонка промывается 30 мл метанола. Метилфосоновая кислота и другие кислоты, адсорбированные на смоле, элюируются при скорости потока 0,5-1 мл/мин 20 мл ацетиленованного метанола (при газообразной соляной кислоте до 3M). Элюат, собранный в грушевидную колбу (рис. 1), концентрируется до объема менее 1 мл путем испаривания на водной бане, при температуре 50°C и с использованием легкого потока воздуха.

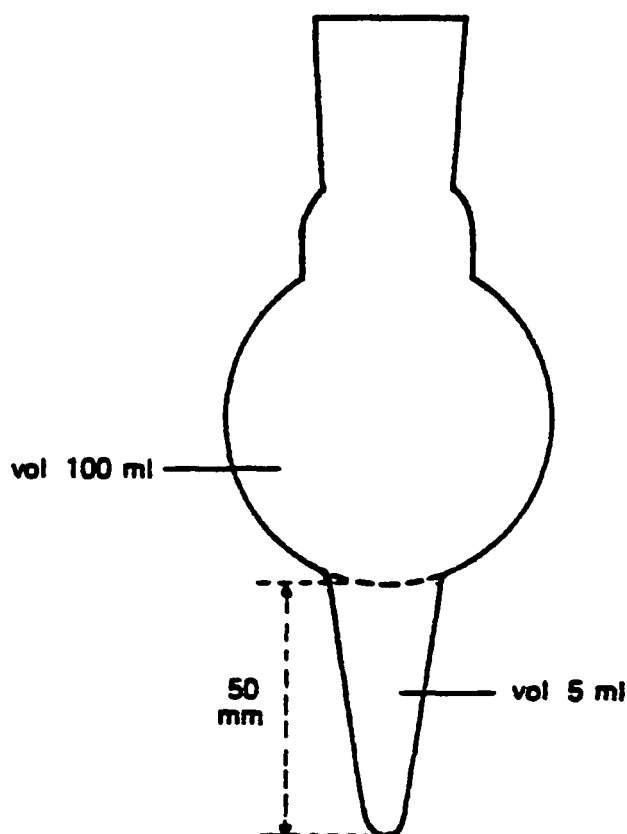


Рис. 1. Грушеобразная колба для концентрирования экстракта из адсорбента.

Образование производных Раствор диазометана, полученный из N-этил-N-нитroso-р-толуен сульфониата и гидрооксид натрия⁷ в эфире, добавляется к остатку эфира, до тех пор, пока сохраняется желтый цвет. Смесью отстаивают в течение 15-20 минут. Избыток диазометана удаляется с помощью нескольких капель уксусной кислоты.

Процедура очистки После добавления 10 мл бензола метилированный раствор концентрируется путем кипячения под орошением, используя колонну Вигро (длина 19 см на 11 мм) до объема остатка, равного 3–4 мл. Для того чтобы избежать кипения жидкости толчками, используется устройство, состоящее из стеклянного бруса, изогнутого в форме U⁷. Во время кипячения грушевидная часть реакционной колбы (рис. 1) погружена в масляную ванну, которая осторожно нагревается от комнатной температуры до 160°C в течение 45 минут.

Силикагель после предварительной обработки нагреванием в течение 48 часов при 135°C частично деактивируется встряхиванием с 3-процентной дистиллированной водой. После 4 часов гель готов к употреблению. В колонну (длина 19 см на 8 мм), закупоренную стеклянной ватой, добавляется 1 г силикагеля, вслед за которым добавляется 2 г безводного сернистого натрия. Колонна предварительно моется 10 мл гексана. Раствор пробы переводится в колонну силикагеля, которая затем последовательно промывается 16 мл бензола, 24 мл этилового ацетата и 8 мл метилового спирта при скорости потока 0,2–0,4 мл в минуту. Эльваты бензола, этилового ацетата и исходный 1 мл метилового спирта собирают отдельно. Фракция метилового спирта оставляется для дальнейшего использования.

Газовая хроматография Газохроматографические анализы производятся на газовом хроматографе Бекера, тип 409, оборудованном термоионным детектором (TID) типа 712. Стеклянный змеевик (длина 2 м на 1,5 мм) упаковывается сеткой хромсорб N-4H/DMCS 80–100, покрытой раствором Triton (25% w/w) после просеивания частиц размером от 149 до 177. Колонна, инжектор и детектор сохраняются при 150, 200 и 200°C, соответственно. Скорости газового потока 40 мл/мин для азота, 65 мл/мин для водорода и 250 мл/мин для воздуха. Из-за использования расщепителя на конце колонны [соотношение (3:1)] только 20 мл азота за минуту достигает TID детектор. Оставшаяся часть подводится к пламенному детектору ионизации. Максимально может быть введена объемом пробы 5 μ л. Эталонные пробы сравнимой концентрации используются для количественных измерений.

4. ПРИМЕНЕНИЕ И ОБСУЖДЕНИЕ

Разработанная однажды полная процедура проверки была проверена путем добавления различных количеств (0,1 μ г–1 мг) соединения VX к одному литру умягченной воды и воды из реки Рейн.

Основанная на диметилфосфонате незначительная регенерация 73[±]11% была получена в умягченной воде. Часть процедуры, связанная с очисткой, в этом случае была пропущена.

Были найдены значительные концентрации фосфорной кислоты (приблизительно 0,2 мг/литр), которые были обнаружены как триметилфосфат с помощью газовой хроматографии. Вероятно, фосфорная кислота прошла через стенку стеклянного прибора во время гидролиза.

Пробы, полученные после добавления сравнительно большого количества (1 мг) VX к одному литру рейнской воды, анализировались аналогичным способом. Очистка пробы перед проведением анализа газовой хроматографии не оказалась необходимой, потому что на этом уровне концентрации отсутствовали интерферирующие вещества, и сравниваемые количества диметил метилфосфоната и триметилфосфата могли быть достаточно четко определены с помощью газовой хроматографии. На основе диметил метилфосфоната была получена регенерация $78 \pm 10\%$ ($n = 6$).

В аналитической процедуре, проведенной с небольшими количествами VX (0,1-1 μ г), добавленными к одному литру рейнской речной воды, надлежит предусмотреть метод очистки из-за интерференции в газохроматографическом анализе. Прежде всего отделение небольших количеств диметилфосфоната от превышающего в 1 000 раз избытка триметилфосфата оказалось недостаточным из-за перекрывания пиков. Более того, диметилсульфат серьезно затрудняет определение диметил метилфосфоната. Зависящий от потока водорода термодетектор дал отрицательные или положительные пики для диметилсульфата, который повлиял на реакцию диметил метилфосфоната из-за перекрывания пика. Диметилсульфат был обнаружен при помощи сочетания газовой хроматографии и масс-спектрометрии (тип JEOL JMS-01-SG). Вероятнее всего он был образован денатурированием серной кислоты, присутствующей в пробах из реки Рейн (уровень концентрации сульфата - 80 мг/литр). Интерференции избыточного триметилфосфата и диметилсульфата могут быть устранены проведением очистки метилированной пробы до проведения газохроматографического анализа. Таким путем оказалось возможным анализировать концентрации VX, добавленные в пробы рейнской речной воды до нижнего предела в 250 μ г на литр. Основанная на диметилфосфонате, регенерация 80-90% была обнаружена в пробах рейнской речной воды, взятых 25 августа 1975 года.

Данная регенерация была откорректирована на количество диметил метилфосфоната (0,7-0,8 μ г/литр), обнаруженного в тех же самых пробах рейнской воды, к которым VX не был добавлен. Идентичность этого соединения была подтверждена массфрагментацией на четырехполосном газохроматографе-масс-спектрометре Финингана, тип 3100-003D.

Пик был сканирован на трех характерных m/e значениях: 79, 94 и 109, которые соответствуют $(\text{CH}_3\text{O})\text{P}(\text{O})\text{H}^+$, $(\text{CH}_3\text{O})\text{P}(\text{O})\text{H}(\text{CH}_3)^+$ и $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})^+$. Соотношение интенсивности пика было 6 4.4:1, что точно соответствует результату, полученному на эталонной пробе диметил метилфосфоната. Благодаря небольшому количеству, интенсивность иона молекулы была слишком мала для просмотра.

Позднее то же самое сложное вещество было обнаружено в пробах рейнской воды 3 марта 1976 года (концентрация 760 $\mu\text{g}/\text{литр}$) и в пробе из реки Маас от 23 февраля 1976 года (180 $\mu\text{g}/\text{литр}$). Очевидно, один или более источников эмиссии в или возле обеих рек являются причиной присутствия сложного вещества, содержащего P-C в молекуле. В литературе не дается указания на то, что такие сложные вещества встречаются в природе. Известно, что ряд инсектицидов, содержащих связь P-C, постоянно имеются в наличии, например, дифонат (этил 3-фенил этилфосфонодитиоат). В результате вышеописанной процедуры появится диметилэтилфосфонат. Согласно своему индексу удержания (1468) это сложное вещество не будет интерферировать в газохроматографическом анализе диметилметилфосфоната (индекс удержания 1427, см. раздел 2.6). Однако мехарфон⁵, - по нашим сведениям, единственный широко имеющийся в наличии пестицид, содержащий группу PCH_3 , - дает диметилметилфосфонат в ходе аналитической процедуры и, таким образом, будет интерферировать в процессе проверки.

Как сказано в разделе 2.6 среднее, самое низшее содержание диметил метилфосфоната, определяемое с помощью газовой хроматографии (раздел 2.6), равняется 0,23 μg диметил метилфосфоната или 250 μg VX на литр воды, после внесения поправок для средней регенерации в 80% на первоначальный объем водной пробы в 0,5 литра, который выпаривался до объема в 1 мл. Это означает, что если завод сбрасывает по крайней мере 5 кг VX или эквивалентное количество его продуктов разложения или исходные материалы в течение 24 часов в реку со скоростью потока в 250 $\text{м}^3/\text{сек}$, это будет обнаружено. Изучение прогрессивной технологии обработки отходов показало, что процессы адсорбции углеродов смогли бы сократить концентрацию 1 $\text{мг}/\text{литр}$ фосфоросодержащих инсектицидов в потоке отходов до менее чем 1 $\mu\text{g}/\text{литр}$ ⁴. Эта концентрация находится значительно выше ограничения обнаружения описанной процедуры.

Что касается возможности присутствия сложных веществ, содержащих PCH_3 - то это может быть следствием природного или промышленного окружения; надлежит провести анализ эталонной пробы, взятой вверх по течению до предприятия химической продукции, а также анализ пробы после стоков.

5. БУДУЩАЯ РАБОТА

Необходимые дальнейшие исследования, для того чтобы ознакомиться с природным или промышленным возникновением сложных веществ, которые после применения вышеописанной процедуры высвободят диметил метилфосфонат.

Будут проводиться эксперименты для исследования возможностей применения данной процедуры в случае бинарных систем агента нервно-паралитического назначения, в которых агент нервно-паралитического назначения образуется при смешении двух сложных веществ во время доставки реактивного снаряда к его цели.

DOCUMENT IDENTIQUE A L'ORIGINAL

DOCUMENT IDENTICAL TO THE ORIGINAL