

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 543.26; 543.422; 544.174.4

Анализ продуктов распада люизита с использованием метода субтерагерцовой спектроскопии

В.Л. Вакс¹, Е.Г. Домрачева¹, Ш.Ш. Набиев², М.Б. Черняева¹, А.М. Бабаков^{3*}

¹Институт физики микроструктур Российской академии наук (ИФМ РАН)
607680, Нижегородская область, Кстовский район, д. Афонино, ул. Академическая, 7

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, пл. Курчатова, 1

³Военная академия войск радиационной, химической, биологической защиты
и инженерных войск им. С.К. Тимошенко
156015, г. Кострома, ул. Горького, 1

Поступила в редакцию 16.01.2012 г.

Представлены предварительные результаты применения метода нестационарной спектроскопии субтерагерцового диапазона частот для анализа газообразных продуктов распада люизита в атмосфере. Особое внимание уделено выявлению аналитических линий поглощения люизита и продуктов его распада для регистрации их паров в атмосфере в режиме реального времени на уровне ниже ПДК.

Ключевые слова: нестационарная спектроскопия субтерагерцового диапазона частот, люизит, оксид люизита, атмосферный воздух; non-stationary spectroscopy of subterahertz frequency range, lewisite, lewisite oxide, atmospheric air.

Введение

Одним из основных направлений при проведении работ по ликвидации химического оружия (ХО) в рамках ФЦП «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации» [1] являются аналитический контроль рабочих параметров технологических процессов, а также постоянный мониторинг состояния окружающей среды с целью получения информации о составе отравляющих веществ (ОВ), необходимой для оперативного принятия решения по предотвращению аварийных выбросов или утечек ОВ [2]. Кроме самих ОВ, контролю подлежат продукты их разложения, а также технологические примеси, некоторые из них незначительно уступают по токсичности уничтожаемому ОВ [3]. В полной мере это касается люизита (2-хлорвинилдихлорарсин, ClCHCHAsCl_2), представляющего собой ОВ общепаразитарного и кожно-раздражающего действия, токсичность которого обусловлена присутствием фрагмента AsCl_2 в молекуле. Разложение люизита приводит к образованию мышьяксодержащих продуктов, например ClCHCHAsO , $\text{C}_2\text{H}_2\text{AsClO}(\text{OH})_2$ и др., которые вызывают загрязнение окружающей среды: воздуха, поверхности почвы, водоемов и т.д.

Люизит и его технические аналоги (например, α -люизит) имеют сложный компонентный состав, включающий различные формы и модификации, которые заметно отличаются по энергетическим, электронным, структурным параметрам, обуславливающим различие в физико-химических свойствах, в том числе реакционной способности [4]. Так, α -люизит содержит подвижные ангидридные атомы хлора и достаточно прочные связи $\text{As}-\text{C}$ и $\text{C}=\text{C}$. Такое строение обуславливает высокую реакционную способность α -люизита, который склонен к разнообразным химическим превращениям. Это, в свою очередь, приводит к заметным трудностям при аналитическом сопровождении работ по уничтожению люизита аттестованными методами электрофореза, титриметрии, газовой хроматографии и др. Данные о поведении люизита и продуктов его трансформации в природных средах ограничены. Фактически отсутствуют экспериментальные данные о поведении люизита в атмосфере. Решение этих проблем может быть связано с использованием новых методов анализа продуктов распада ХО, в частности метода субтерагерцовой (субТГц) спектроскопии [5].

В настоящей статье представлены предварительные результаты применения метода субТГц нестационарной спектроскопии для анализа газообразных продуктов распада люизита в атмосфере. Несомненными достоинствами этого метода кроме высокой чувствительности (на ppb -суб ppb -уровне) при доплеровской разрешающей способности является возможность идентификации не только характеристических

* Владимир Лейбович Вакс (vax@ipm.sci-nnov.ru); Елена Георгиевна Домрачева (elena@ipm.sci-nnov.ru); Шавкат Шарифович Набиев (nabiev@imp.kiae.ru); Мария Борисовна Черняева (masha@ipm.sci-nnov.ru); Антон Михайлович Бабаков.

колебаний связей, но и фрагментов исследуемых молекул, обеспечивающей информацию о реальном их содержании в атмосферном воздухе [5].

Для изучения субТГц-спектров люизита, имеющихся в нем технологических примесей, а также для анализа продуктов распада люизита использовался фазово-манипулируемый спектрометр (ФМС) субТГц-диапазона частот (117–178 ГГц), подробно описанный в [6]. В отличие от [6] в данном ФМС использовалась подогреваемая (до 490 К) кварцевая аналитическая ячейка длиной 1000 мм, диаметром 50 мм. Для проведения равномерного нагрева всех частей кюветы, включая два электромагнитных вакуумных клапана фирмы «Herion» (Германия) серии 95 000 с рабочим диапазоном температур 263–473 К, подсоединенных непосредственно к кювете, последняя была помещена в специально изготовленный теплоизолированный кожух, который стыковался с нагреваемым кожухом.

Образцы люизита и продуктов его разложения помещались в герметично закрытые стеклянные сосуды-контейнеры, которые располагались внутри теплоизолированного кожуха и присоединялись к кювете с помощью одного из вакуумных клапанов. Процесс спектроскопического исследования состоял из двух этапов: 1) измерения при $T = 295$ К (люизит и его примесный состав); 2) измерения после нагрева до 460 К (продукты распада люизита).

Разложение люизита осуществляли с использованием методики эффективного и безопасного щелочного гидролиза технического («вязкого») люизита [7] при массовом соотношении реагентов — люизит: CCl_4 : моноэтаноламин: этиленгликоль = 1,0:1,9:1,65:1,45. На обоих этапах в субТГц-диапазоне частот проводились измерения коэффициентов поглощения паров люизита, его технологических примесей и продуктов распада, полученных путем испарения образцов. Как и в случае паров тяжелой воды [6], для обеспечения рабочего давления метода $(3\text{--}5) \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. и исключения влияния стенок измерительной ячейки проводились непрерывная откачка и напуск паров образцов в течение каждого измерения. При этом время единичного измерения составляло менее 10 мкс.

Экспериментально измеренные частоты $\nu_{\text{эксп}}$ и коэффициенты поглощения (см^{-1}) линии поглощения паров люизита и его технологических примесей приведены в табл. 1.

Здесь же представлены расчетные $\nu_{\text{теор}}$ значения частот соответствующих линий. Из данных табл. 1 видно, что в парах люизита присутствуют примесные молекулы этилформиата $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOSn}$ и глицина $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$. Результаты тестирования с целью определения чувствительности и быстродействия ФМС показали, что минимальная величина поглощения молекул люизита в диапазоне 140–170 ГГц, регистрируемая за время 30 мс, составляет $\approx 5 \cdot 10^{-2}$ от величин измеряемых сигналов, что соответствует концентрации люизита $\approx 10,0$ ppb ($5,5 \cdot 10^{-6}$ мг/м³). При этом гигиенический норматив (ПДК) люизита в воздухе рабочей зоны объектов хранения и уничтожения ХО согласно ГН 2.2.5.1371-03 от 30.06.2003 г. составляет $2 \cdot 10^{-4}$ мг/м³.

Таблица 1

Экспериментальные частоты ($\nu_{\text{эксп}}$) и коэффициенты поглощения ($\gamma_{\text{эксп}}$) линий поглощения паров люизита и его технологических примесей

$\nu_{\text{эксп}}$, МГц*	$\nu_{\text{теор}}$, МГц	$\gamma_{\text{эксп}}$, см^{-1}	Отнесение
141388,4	141388,47	$(1 \pm 0,05) \cdot 10^{-7}$	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$
141408,7	141409,08	$(1 \pm 0,05) \cdot 10^{-7}$	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$
141440,1	141440,15	$(2 \pm 0,10) \cdot 10^{-7}$	ClCHCHAsCl_2
142227,1	142226,96	$(1 \pm 0,05) \cdot 10^{-7}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOSn}$
142368,5	142368,48	$(1 \pm 0,05) \cdot 10^{-7}$	ClCHCHAsCl_2
142380,8	142380,82	$(4 \pm 0,20) \cdot 10^{-8}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOSn}$
160766,40	160766,34	$(5 \pm 0,25) \cdot 10^{-7}$	ClCHCHAsCl_2
162503,12	162503,30	$(1 \pm 0,05) \cdot 10^{-7}$	ClCHCHAsCl_2
162693,44	162693,60	$(1 \pm 0,05) \cdot 10^{-7}$	ClCHCHAsCl_2
163164,48	163164,55	$(1 \pm 0,05) \cdot 10^{-7}$	ClCHCHAsCl_2
163362,08	163362,17	$(2 \pm 0,10) \cdot 10^{-7}$	ClCHCHAsCl_2
164129,28	164129,35	$(1 \pm 0,05) \cdot 10^{-7}$	ClCHCHAsCl_2
164606,40	164606,49	$(2 \pm 0,10) \cdot 10^{-7}$	ClCHCHAsCl_2
164805,49	164805,56	$(1 \pm 0,05) \cdot 10^{-7}$	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$
165941,12	165941,05	$(6 \pm 0,30) \cdot 10^{-7}$	ClCHCHAsCl_2
166330,88	166330,87	$(2 \pm 0,10) \cdot 10^{-7}$	ClCHCHAsCl_2

* Точность измерения частоты составляет единицы Гц.

В ходе исследований продуктов распада люизита после реакций его нейтрализации, гидролиза и окисления, а также нагрева до 460 К согласно методике [7] были измерены частоты, коэффициенты поглощения линий поглощения и идентифицирован молекулярный состав этих продуктов. Параметры линий поглощения приведены в табл. 2, а участок субТГц-спектра продуктов разложения люизита в диапазоне 147–167 ГГц представлен на рисунке.

Из данных табл. 2 видно, в продуктах разложения люизита присутствуют мышьяксодержащие соединения оксида люизита ClCHCHAsO , β -хлорвинилмышьяковая кислота $\text{C}_2\text{H}_2\text{AsClO}(\text{OH})_2$, C-замещенные производные синильной кислоты — CH_3CN (ацетонитрил) и $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ (пропионитрил), изоциановая кислота HNCO , формальдегид H_2CO , акролеин $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$ и др. Наличие в субТГц-спектре линий поглощения, принадлежащих нитрилам и альдегидам, обусловлено особенностями технологического процесса гидролиза люизита смесью моноэтанолamina и этиленгликоля [7]. Так, нитрилы могут образовываться при реакциях моноэтанолamina при различных условиях, а альдегиды являются продуктами распада этиленгликоля, участвующего в реакции нейтрализации люизита.

Учитывая, что интенсивность линий в субТГц-спектрах некоторых продуктов распада люизита достаточно высока, они могут служить характерными маркерами и использоваться для контроля процесса уничтожения данного ОБ. В первую очередь это касается оксида люизита, являющегося наиболее экологически опасным из перечисленных выше продуктов, ПДК которого составляет $6 \cdot 10^{-4}$ мг/м³ и лишь незначительно уступает значению ПДК для люизита ($2 \cdot 10^{-4}$ мг/м³). Кроме того, в качестве маркеров

Таблица 2

Экспериментальные частоты ($\nu_{\text{эксп}}$) и коэффициенты поглощения ($\gamma_{\text{эксп}}$) линий поглощения продуктов распада люизита после нагрева до 460 К

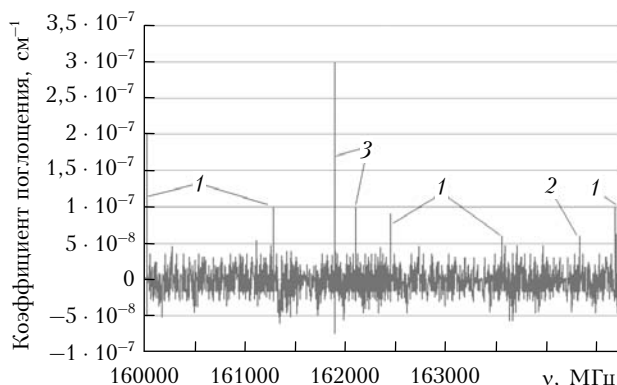
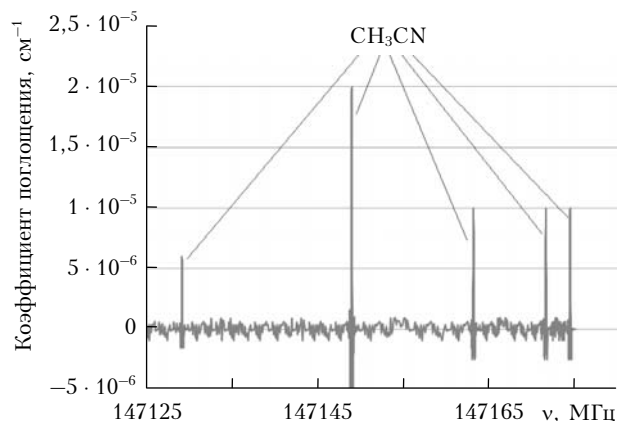
$\nu_{\text{эксп}}$, МГц*	$\nu_{\text{теор}}$, МГц	$\gamma_{\text{эксп}}$, см ⁻¹	Отнесение
132356,7	132356,71	$(3 \pm 0,09) \cdot 10^{-5}$	HNCO
132905,0	132904,94	$(1 \pm 0,04) \cdot 10^{-6}$	CH ₃ Cl
132920,2	132919,99	$(2 \pm 0,08) \cdot 10^{-6}$	CH ₃ Cl
140839,4	140839,5	$(3 \pm 0,09) \cdot 10^{-5}$	H ₂ CO
141575,6	141575,58	$(3 \pm 0,15) \cdot 10^{-7}$	C ₃ H ₆ O ₂
141653,9	141652,84	$(2 \pm 0,10) \cdot 10^{-7}$	C ₂ H ₃ CHO
147129,3	147129,24	$(6 \pm 0,24) \cdot 10^{-6}$	CH ₃ CN
147149,1	147149,07	$(2 \pm 0,06) \cdot 10^{-5}$	CH ₃ CN
147171,8	147171,76	$(1 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$	CH ₃ CN
147174,6	147174,59	$(1 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$	CH ₃ CN
150498,4	150498,34	$(1 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$	H ₂ CO
151407,2	151407,17	$(2 \pm 0,10) \cdot 10^{-7}$	C ₂ H ₃ CHO
151562,5	151562,55	$(1 \pm 0,05) \cdot 10^{-7}$	C ₂ H ₃ CN
160023,92	160023,91	$(2 \pm 0,10) \cdot 10^{-7}$	C ₂ H ₂ AsClO
160684,80	160684,79	$(3 \pm 0,18) \cdot 10^{-8}$	C ₂ H ₂ AsCl(OH) ₂
161283,36	161283,31	$(1 \pm 0,05) \cdot 10^{-7}$	C ₂ H ₂ AsClO
161894,24	161894,39	$(3 \pm 0,15) \cdot 10^{-7}$	C ₂ H ₃ CN
162098,77	162098,44	$(1 \pm 0,05) \cdot 10^{-7}$	C ₂ H ₃ CN
162092,36	162092,36	$(5 \pm 0,25) \cdot 10^{-8}$	C ₂ H ₂ AsCl(OH) ₂
162445,12	162445,09	$(9 \pm 0,45) \cdot 10^{-8}$	C ₂ H ₂ AsClO
163548,48	163548,53	$(6 \pm 0,30) \cdot 10^{-8}$	C ₂ H ₂ AsClO
164321,92	164321,96	$(6 \pm 0,30) \cdot 10^{-8}$	C ₂ H ₂ AsCl(OH) ₂
164674,16	164674,18	$(1 \pm 0,05) \cdot 10^{-7}$	C ₂ H ₂ AsClO
164974,24	164974,22	$(1 \pm 0,05) \cdot 10^{-7}$	C ₂ H ₂ AsCl(OH) ₂
165308,0	165307,95	$(9 \pm 0,45) \cdot 10^{-8}$	C ₂ H ₂ AsClO
165564,62	165564,43	$(2 \pm 0,06) \cdot 10^{-5}$	CH ₃ CN

* Точность измерения частоты составляет единицы Гц.

могут выступать метилхлорид CH₃Cl, нитрилы, изоциановая кислота, формальдегид, акролеин, линии которых имеют максимальную интенсивность в диапазоне 130–170 ГГц. Проведенное тестирование ФМС в указанном частотном диапазоне показало, что индикация оксида люизита может проводиться на уровне 10–100 ppb, а метилхлорида, метил- и этилцианида, формальдегида и акролеина — на уровне 1–5 ppb при минимальном времени измерений $(3–6) \cdot 10^{-3}$ с.

Таким образом, полученные данные позволяют утверждать, что регистрация паров люизита в атмосфере с использованием выявленных наиболее интенсивных линий в субТГц-диапазоне, которые могут играть роль аналитических линий, может проводиться в режиме реального времени на уровне $5,5 \cdot 10^{-6}$ мг/м³, что соответствует значению $\approx 0,02$ ПДК для промышленной зоны. Что касается опасных продуктов распада люизита (см. табл. 2), то их индикация может проводиться на уровне 0,05–0,1 ПДК для промышленной зоны, а регистрация характерных газовых маркеров люизита — на уровне от единиц до десятков ppb.

Полученные значения по чувствительности и быстродействию метода субТГц-спектроскопии полно-



Участки субТГц-спектра продуктов разложения люизита в различных диапазонах: а — $\Delta\nu = 147,125 \div 147,175$ ГГц; б — $\Delta\nu = 160 \div 164,5$ ГГц: 1 — 2-хлорвиниларсиноксид; 2 — β-хлорвинилмышьяковая кислота; 3 — пропионитрил

стью удовлетворяют требованиям, выдвигаемым к методам и средствам аналитического сопровождения работ по ликвидации ХО [3, 4], и могут быть использованы на пунктах ликвидации запасов люизита.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 11-02-12195-офи-м-2011.

1. «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации». Федеральная целевая программа. Постановление Правительства РФ № 510 от 5 июля 2001 г. www.programs-gov.ru/16_2.php
2. *Chemical Weapons Convention Chemical Analysis* / Ed. M. Mesilaakso. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2005. 476 p.
3. Пункевич Б.С., Зубрилин В.П., Колосов В.А., Полков А.Б., Загребин Е.М., Иванов К.Н., Памфилов С.О. Технические основы системы химико-аналитического контроля на объектах уничтожения химического оружия // Рос. хим. ж. 2002. Т. XLVI, № 6. С. 118–124.
4. Новиков С.В. Аналитическое сопровождение работ по ликвидации химического оружия // Рос. хим. ж. 2007. Т. LI, № 2. С. 109–118.
5. *Terahertz Science and Technology for Military and Security Applications* / Eds. D.L. Woolard, J.O. Jensen, R.J. Hwu. N.Y.: World Scientific, 2008. 251 p.
6. Набиев Ш.Ш., Вакс В.Л., Домрачева Е.Г., Палкина Л.А., Приползин С.И., Собакинская Е.А., Черняева М.Б. Экспресс-анализ изотопомеров воды в ат-