

УДК 623.459.8+543/545

Аналитическое сопровождение работ по ликвидации химического оружия

С. В. Новиков

ФГУ «27 Научный центр Министерства обороны Российской Федерации»

Введение

Одной из основных составляющих сопровождения работ по ликвидации химического оружия (ХО) является химико-аналитический контроль, обеспечивающий количественное определение отравляющих веществ и продуктов их деструкции в окружающей и техногенной средах [1]. На объектах по хранению и уничтожению ХО контролю подлежат воздух в рабочей и санитарно-защитной зонах, промышленные (вентиляционные) выбросы; вода природная, сточная, водоемов селитебных мест; почва в промышленной и санитарно-защитной зонах; поверхности технологического оборудования и средств индивидуальной защиты; материалы строительных конструкций; реакционные массы и отходы производства; отравляющие вещества в боеприпасах и емкостях.

Наряду с самими отравляющими веществами — зарин, зоманом, веществом типа Vx, ипритом и люизитом, контролю подлежат продукты их деструкции, а также токсичные технологические примеси, некоторые из них по токсичности лишь незначительно уступают самим уничтожаемым веществам. Такими соединениями, например, являются S-2-диэтиламиноэтилтиометилфосфонат — продукт деструкции вещества типа Vx; β-хлорвиниларсиносовая кислота (β-хлорвинилмышьяковая кислота) — продукты деструкции люизита; 1-метил-2,2'-дихлорэтилсульфид и 1,1'-диметил-2,2'-дихлордиэтилсульфид — примеси иприта.

Работы, связанные с потенциальным риском для здоровья людей и нанесения ущерба окружающей среде, в том числе и работы в области уничтожения запасов ХО и объектов, на которых ранее производились отравляющие вещества, относятся к сфере государственного метрологического контроля и надзора. Естественно, что для аналитического контроля на этих объектах должны применяться только метрологически аттестованные и допущенные к применению методики выполнения измерений (МВИ) с использованием сертифицированных и прошедших своевременно поверку средств измерений [2, 3].

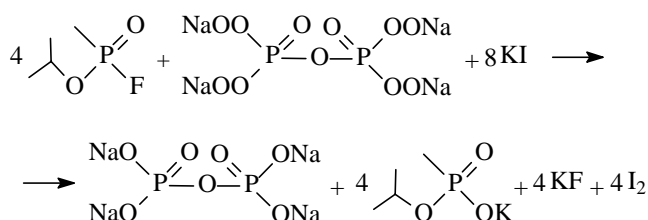
В статье приводятся обобщенные данные о методах, реализованных в аттестованных методиках выполнения измерений, используемых в системе химико-аналитического контроля при проведении работ по ликвидации ХО.

Титриметрический метод

В практике аналитического контроля в сфере химического разоружения титриметрический метод используют в основном для установления метрологиче-

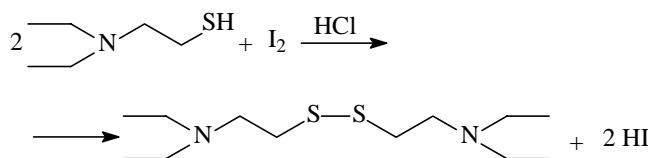
ских характеристик государственных стандартных образцов состава отравляющих веществ и продуктов их деструкции.

Массовую долю основного вещества в образцах зарина и зомана измеряют методом иодометрического титрования избытка пероксида пиродифосфата натрия, остающегося после взаимодействия его с отравляющим веществом в пробе [4]:

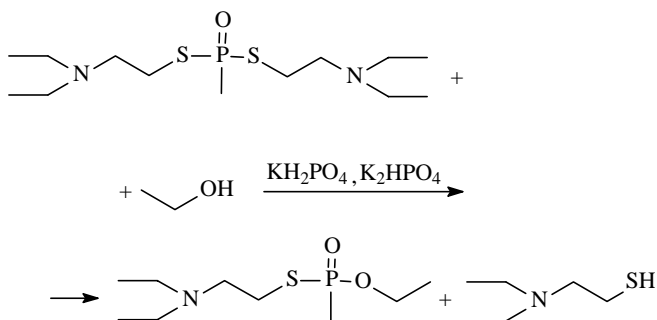


Количественное определение основного вещества в образце вещества типа Vx выполняют также методом иодометрического титрования, но последовательно в три этапа:

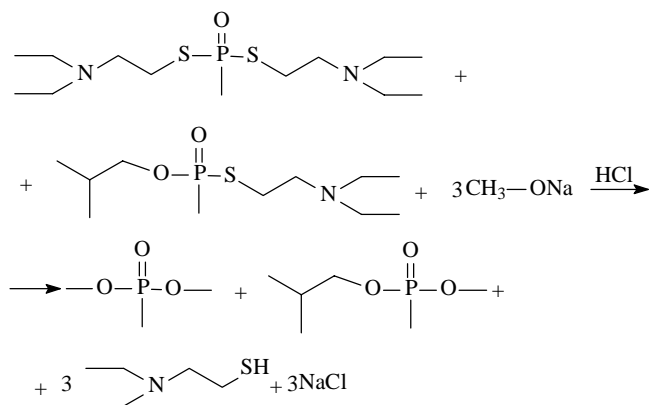
1) в кислой среде для измерения массовой доли N,N-диэтиламиноэтантантиола-2, содержащегося в исходной пробе



2) в среде этанола в присутствии фосфатного буферного раствора для измерения суммарной массовой доли N,N-диэтиламиноэтантантиола-2, содержащегося в исходной пробе и образующегося в результате мягкого гидролиза по одной P—S связи бис[S,S-(2-N,N-диэтиламиноэтил)тиометилфосфоната, входящего в состав этой пробы

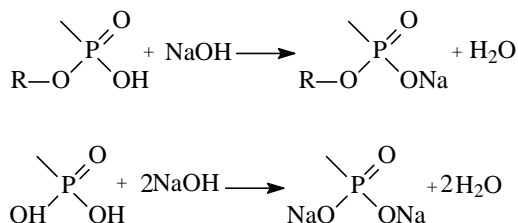


3) после обработки пробы метилатом натрия для измерения суммарной массовой доли N,N-диэтил-аминоэантиола-2, образующегося при гидролизе обеих P—S связей бис[S,S-(2-N,N-диэтиламиноэтил)]-тиометилфосфоната и получающегося при разложении вещества типа Vx:

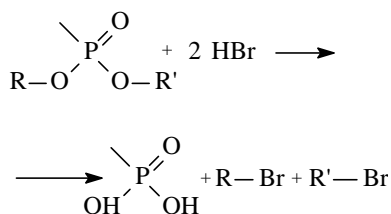


Совокупность полученных результатов позволяет определить массовую долю основного вещества в продукте типа Vx [5].

Измерение массовой доли основного вещества в образцах продуктов деструкции фосфорорганических отравляющих веществ (ФОВ), таких как O-изопропил-, O-пинаколил-, O-изобутилметилфосфонаты и метилфосфоновая кислота, выполняют методом их нейтрализации гидроксидом натрия с обратным титрованием соляной кислотой [6]:



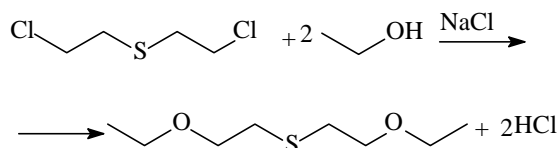
В образцах O,O'-диизобутилметилфосфоната и O-метил-O'-изобутилметилфосфоната массовую долю основного вещества измеряют методом титрования раствором гидроксида натрия метилфосфоновой кислоты, образующейся при взаимодействии контролируемого вещества с бромистоводородной или иодистоводородной кислотой [7]:



(Перед титрованием непрореагировавшую кислоту HBr (HI) удаляют путем выпаривания.)

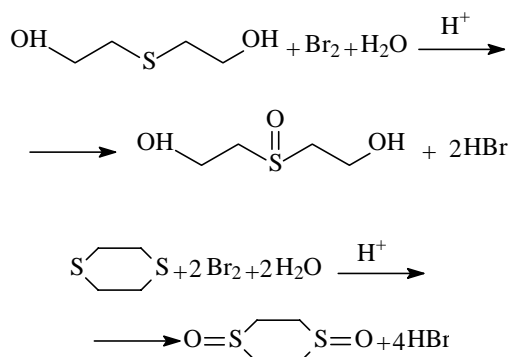
Для измерения массовой доли основного вещества в образцах иприта применяют метод алкалиметрического титрования. Метод основан на реакции иприта с

этанолом в среде раствора хлорида натрия при температуре 40 °C [8]:



Образующуюся соляную кислоту титруют раствором гидроксида натрия.

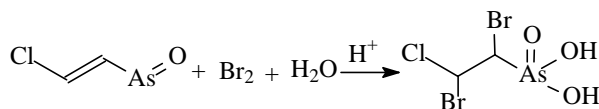
Для измерения массовой доли основного вещества в продуктах деструкции иприта — тиодигликоле и 1,4-дитиане предложен метод бромид-броматного титрования. Метод основан на окислении серы бромом, выделяющимся при разложении бромид-броматного раствора в кислой среде [9, 10]:



Анализ проводят методом прямого титрования.

Известно [11], что в техническом продукте α-люизита (2-хлорвинилдихлорарсин) в качестве примеси присутствует β-люизит [бис(2-хлорвинил)хлорарсин], что осложняет применение иодометрического титрования. Поэтому измерение массовой доли α-люизита в образце люизита проводят в два этапа [12]. Сначала методом иодометрического титрования определяют содержание β-люизита в сильноокислой среде после разложения α-люизита раствором щелочи. На втором этапе определяют суммарное содержание α- и β-люизита тем же методом титрования, но в слабоокислой среде. По разности полученных результатов находят массовую долю основного вещества в продукте люизита.

Аналізу подлежат также образцы продуктов деструкции люизита. Так, измерение массовой доли основного вещества в β-хлорвиниларсиноксиде выполняют методом бромид-броматного титрования [13]. Метод основан на окислении атомов мышьяка бромом, выделяющимся при разложении бромид-броматного раствора в кислой среде [14] с последующим прямым титрованием:



β-Хлорвинилмышьяковая кислота с бромат-бромидным раствором не реагирует, поэтому для измерения массовой доли этого вещества предложено использовать метод кислотно-основного титрования [15].

Следует отметить, что титриметрические методы не обладают достаточной специфичностью и титрованию должны предшествовать процедуры подтверждения идентичности и установления однородности материала государственных стандартных образцов с помощью методов, сочетающих хроматографию и спектрометрию.

Биохимический метод

Среди множества известных биохимических аналитических реакций для обнаружения отравляющих веществ практическое применение нашла лишь реакция ингибирования под действием ФОВ природных ферментов класса холинэстераз в различных ее модификациях [16]. Суть метода заключается в измерении активности фермента до и после его контакта с исследуемым раствором. В качестве фермента используются ацетилхолинэстераза из эритроцитов крови человека [17], пропионилхолинэстераза из мозговой ткани тихоокеанского кальмара [18], бутирилхолинэстераза сыворотки крови лошади [19]. Для регистрации аналитического эффекта применяются колометрические [14], фотоколориметрические [20], люминесцентные [21] и электрохимические [22] методы.

Известно, что продукты деструкции ФОВ и другие фосфорорганические соединения, а также тяжелые металлы в той или иной степени являются ингибиторами холинэстераз и могут завышать результаты количественного определения целевых веществ. В области работ по уничтожению ХО применение биохимического метода ограничено контролем загрязнений поверхностей технологического оборудования и содержания ФОВ в воздухе.

Отбор проб с поверхностей технологического оборудования при контроле зараженности, например, веществом типа Vx, осуществляют с помощью тампонов с последующей экстракцией раствором соляной кислоты [23]. При контроле воздушной среды для отбора пробы анализируемый воздух пропускают через поглотительное устройство с раствором соляной кислоты при определении зараженности зарином [24] и зоманом [25] или с дистиллированной водой при определении вещества типа Vx [17]. Концентрацию ФОВ в аналитической пробе определяют по остаточной активности холинэстеразы, которую устанавливают по реакции гидролиза субстрата ацетилтиохолина. Выделяющийся при этом тиохолин определяют фотометрически по окраске, образующейся по реакции тиолдисульфидного обмена тиохолина с окислительно-восстановительным индикатором. Чувствительность определения зарина в аналитической пробе с использованием пропионилхолинэстеразы и 5,5'-дитиобис(2-нитробензойной кислоты) в качестве индикатора при измерении оптической плотности на длине волны 440 нм составляет $3 \cdot 10^{-8}$ мг/см³ [24], а зомана при тех же условиях — $6 \cdot 10^{-9}$ мг/см³ [25]. Чувствительность определения вещества типа Vx, достигаемая при использовании ацетилхолинэстеразы и 4,4'-динитродифенилдисульфида в качестве индикатора при измерении оптической плотности на длине волны 412 нм, равна $2 \cdot 10^{-9}$ мг/см³ [26].

Существует много ингибиторов холинэстераз, но по отношению к ФОВ биохимический метод обладает высокой специфичностью. Метод эффективен для

контроля «интегральной» степени опасности технологической и окружающей сред.

Капиллярный электрофорез

По этому методу осуществляется разделение полярных веществ при движении их в кварцевом капилляре под действием приложенного электрического поля с последующим фотометрическим, флуориметрическим или масс-спектрометрическим детектированием. Компоненты пробы, растворенные в буферном растворе, в зависимости от заряда и радиуса молекул под действием напряжения (до 30 кВ) перемещаются с различной скоростью и достигают зоны детектирования в разное время. Количественный анализ проводят по методу абсолютной градуировки.

Метод капиллярного электрофореза применяют для контроля полноты гидролиза вещества Vx в боеприпасах при их обезвреживании. В образующихся реакционных массах измеряют содержание продуктов деструкции — О-изобутилметилфосфоната [27] и S-2-диэтиламиноэтилметилфосфоната [28]. Условия электрофоретического разделения при определении О-изобутилметилфосфоната: кварцевый капилляр с эффективной длиной 72 см и внутренним диаметром 75 мкм, напряжение 30 кВ, в качестве проводящей среды буферный раствор, содержащий борат натрия (200 мМ), фенилфосфоновую кислоту (10 мМ), дидодецилдиметиламмонийбромид (0,35 мМ), Тритон X-100 (0,03%), pH = 4; при определении S-2-диэтиламиноэтилметилфосфоната: кварцевый капилляр с эффективной длиной 56 см и внутренним диаметром 50 мкм, напряжение 30 кВ, боратный буферный раствор, pH = 10. Температура термостата капилляра 40 °С. Фотометрическое детектирование при анализе на содержание О-изобутилметилфосфоната проводят на длине волны 254 нм, а на содержание S-2-диэтиламиноэтилметилфосфоната — 200 нм.

Газохроматографический метод

Из всего разнообразия видов хроматографии для химико-аналитического контроля при ликвидации ХО используются методы газо-адсорбционной и газожидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией и другими методами детектирования.

Основными стадиями подготовки проб подконтрольных объектов окружающей и техногенной сред для проведения хроматографического анализа на содержание отравляющих веществ и продуктов их деструкции являются извлечение целевых агентов из матрицы, концентрирование, дериватизация — перевод в удобную для измерения форму.

Извлечение контролируемых веществ из твердых и сыпучих проб проводят методом жидкостной экстракции, из жидких сред — методами жидкостно-жидкостной и твердофазной экстракции с последующим переводом компонентов пробы из сорбента в растворитель. С поверхностей технологического оборудования и средств индивидуальной защиты берут смывы ватно-марлевыми тампонами, смоченными поглотительным раствором.

Реакционные массы, образующиеся при детоксикации отравляющего вещества, представляют собой сложные по составу смеси, и выделить из таких сме-

сей контролируемый компонент для измерения его содержания даже при эффективном хроматографическом разделении весьма затруднительно. Поэтому из анализируемых проб реакционной массы удаляют мешающие компоненты, используя методы реэкстракции в другой растворитель, твердофазной экстракции и высаливания.

При контроле зараженности воздуха применяют два основных способа пробоотбора: абсорбцию в растворитель и адсорбцию на сорбент. При отборе проб в растворитель пробоподготовка сводится к концентрированию компонентов, а при необходимости осуществляют дериватизацию. Для извлечения контролируемых веществ из сорбента используется или экстракция растворителем с последующими процедурами пробоподготовки, как и при абсорбции в растворитель, или десорбция при повышенной температуре в газовую среду с непосредственным ее вводом в хроматографическую колонку. В некоторых случаях применяют смешанные варианты пробоотбора и пробоподготовки.

Наличие в составе молекул отравляющих веществ и продуктов их деструкции ряда геретоатомов, таких как фосфор, сера, хлор, делает возможным применять наряду с универсальным пламенно-ионизационным детектором селективные детекторы, такие как термоионный, пламенно-фотометрический и относительно новый пульсирующий пламенно-фотометрический детектор* (Pulsed Flame Photometric Detector). В отличие от классического пламенно-фотометрического детектора, в котором пламя горит постоянно, а излучение регистрируется на определенной длине волны, характерной для анализируемого элемента, в этом детекторе реализуется несколько иной принцип. Электрический импульс для возбуждения пламени подается с определенной частотой. После подачи импульса фотоэлектронный умножитель регистрирует сигнал через определенное время, характерное для начала эмиссии света анализируемого элемента. Изменяя время регистрации сигнала фотоэлектронным умножителем, можно «настроить» пульсирующий пламенно-фотометрический детектор как на фосфор и серу, так и на азот и мышьяк.

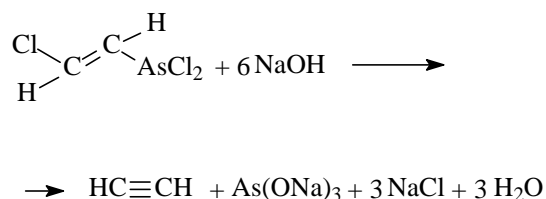
Для проведения газохроматографического анализа при количественном определении отравляющих веществ и продуктов их деструкции используют насадочные колонки длиной 2–3 м и капиллярные колонки длиной 25–30 м. В насадочных колонках в качестве сорбента применяют инертон-супер и хроматон N-AW с нанесенными неподвижными жидкими фазами различной полярности: неполярной — метилсилоксановый эластомер; слабополярной — фенил(5%)метилсиликон; средней полярности — цианэтил(25%)метилсиликон, фенил(25%)цианпропил(25%)метилсиликон; полярной — полиэтиленгликоль. Используют также капиллярные колонки с неполярной, слабополярной и полярной неподвижными фазами. При определении методом газо-адсорбционной хроматографии ацетилена, образующегося при конверсии люизита на стадии пробоподготовки, наряду с насадочными колонками, заполненными полисорбом-1, используют капиллярные колонки с оксидом алюминия. Хроматографическое разделение в насадочных колонках про-

водят в изотермическом режиме, а в капиллярных — с программированием температуры.

Особое место занимает проблема анализа люизита и продуктов его деструкции газохроматографическим методом в связи их с термической нестабильностью. Люизит может существовать в виде двух стереоизомеров: *транс*-изомер содержится в люизите приблизительно в количестве 90% и он наиболее токсичен, содержание *цис*-изомера — 10%. Люизит, представляющий собой всегда смесь двух изомеров, кипит при 190 °С с разложением [29], поэтому определить его газохроматографическим методом в «живом» виде можно только при больших концентрациях.

Для определения низких концентраций люизита и продуктов его деструкции в практике хроматографического анализа нашли применение два направления, связанные с переводом этих веществ в удобную для хроматографического разделения форму.

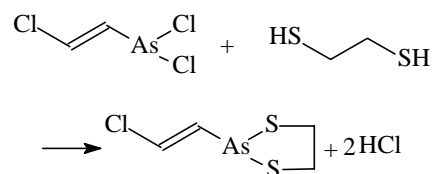
Первое направление основано на реакции расщепления люизита щелочами [29]. При действии даже разбавленных водных растворов щелочей *транс*-изомер без нагревания количественно разлагается с образованием соли мышьяковистой кислоты и ацетилена, по которому и проводят количественную оценку содержания люизита [30]:



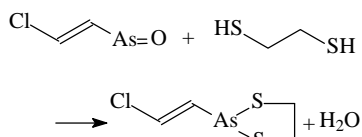
При действии щелочей на холоду *цис*-изомер не обнаруживается. Однако применение метода абсолютной градуировки по контролируемому веществу позволяет преодолеть этот недостаток способа.

Второе направление дериватизации люизита и β-хлорвиниларсиноксида основано на замещении атомов хлора (или кислорода) при мышьяке на тиогруппу. В качестве дериватирующих агентов используются соединения, имеющие геминальные меркапто- и димеркаптогруппы [31–39]: 1,2-этандитиол, 1-метил-3,4-дितिолбензол, 6,8-дितिол-*n*-октановая кислота, 2,3-дितिол-1-пропанол, 1,4-дितिол-2,3-диолбутан, метиловый эфир тиолгликолевой кислоты, пиридил-2-тиол.

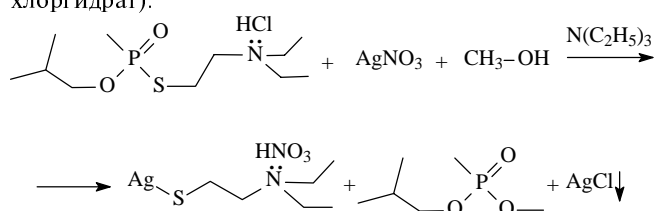
В практике химико-аналитического контроля на объектах по хранению и уничтожению ХО при определении содержания люизита и β-хлорвиниларсиноксида используется только 1,2-этандитиол, образующий с указанными веществами производное дитиоарсолана:



* В отечественной литературе используется также название импульсный пламенно-фотометрический детектор.

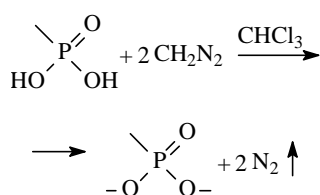


Вещество типа Vx, молекула которого имеет несколько реакционных центров, сильно сорбируется на полярной неподвижной фазе, что приводит к размыванию хроматографического пика. Для повышения предела определения Vx хроматографическим методом с использованием полиэтиленгликоля в качестве неподвижной фазы предложено [40] переводить его в более летучее производное — О-изобутил-О'-метилметилфосфонат — обработкой растворами нитрата серебра и триэтиламина в метаноле. Реакция протекает по схеме (вещество Vx предварительно переводят в хлоридат):



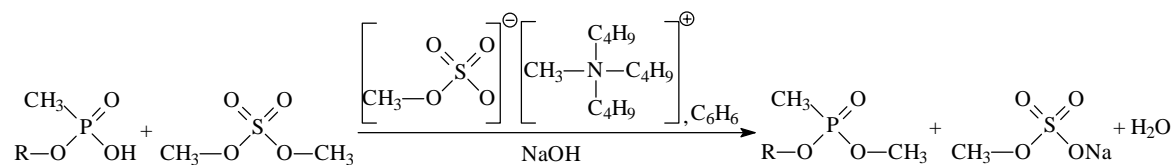
Особенностью данного способа анализа является то, что градуировочную зависимость для измерения газохроматографическим методом можно устанавливать как с использованием самого вещества типа Vx, так и менее токсичного О-изобутил-О'-метилметилфосфоната, что более предпочтительно в целях обеспечения безопасности работ в лаборатории.

Прямое газохроматографическое количественное определение полярных продуктов деструкции ФОВ из-за их низкой летучести не удается провести. Поэтому газохроматографическое определение метилфосфоновой кислоты и ее кислых эфиров проводят по их метиловым диэфирам. Метилирование метилфосфоновой кислоты с образованием О,О'-диметилметилфосфоната осуществляют диазометаном в среде хлороформа [41]:



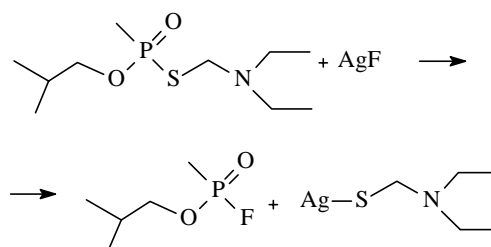
Следует отметить, что диазометан не только токсичен, но и взрывоопасен, что требует особых мер безопасности при работе с ним.

Для дериватизации кислых эфиров метилфосфоновой кислоты [42] проводят обработку диметилсульфатом в щелочной среде с одновременной экстракцией образующихся полных эфиров в бензол в присутствии трибутилметиламмониймонометилсульфата в качестве катализатора межфазного переноса:



Данная схема алкилирования позволяет совместить стадии дериватизации кислых эфиров метилфосфоновой кислоты, их экстракции из водной среды и концентрирования.

При отборе проб воздуха и промышленных выбросов методом адсорбции в качестве поглотителя, за редким исключением, используется полимерный сорбент на основе 2,6-дифенил-*n*-фениленоксида (Тепак ТА). Данный сорбент по отношению к низким концентрациям иприта, зарина, зомана, О,О'-диизопропилметилфосфоната, О,О'-дипинаколилметилфосфоната и О,О'-диизобутилметилфосфоната обладает оптимальными сорбционными характеристиками, позволяющими количественно проводить как сорбцию на стадии пробоотбора, так и десорбцию в газовую среду при повышенной температуре [43, 44]. Что касается вещества типа Vx, то из-за высокого значения предельной теплоты адсорбции и низкого значения стандартной энтропии адсорбции этого вещества сорбентом Тепак ТА не удастся количественно десорбировать его даже при температуре, близкой к температуре кипения. Для возможности термодесорбционного ввода пробы в хроматограф вещество типа Vx необходимо перевести в более летучую форму, в частности в О-изобутил-О'-метилметилфосфонат или О-изобутилметилфторфосфонат. Однако получить удовлетворительные результаты при дериватизации вещества типа Vx непосредственно на сорбенте с последующим вводом пробы в хроматографическую колонку термодесорбционным методом не удалось. Поэтому был отработан прием отбора пробы воздуха с предварительной дериватизацией этого отравляющего вещества фторидом серебра в О-изобутилметилфторфосфонат [45]:



Такой способ применяется при контроле за содержанием вещества Vx в воздухе на объектах по уничтожению ХО в США [46].

Газохроматографический метод с пламенно-ионизационным детектированием

Газохроматографический метод с пламенно-ионизационным детектированием применяют для определения люизита и продуктов его деструкции после их конверсии до ацетилена.

Для анализа на содержание люизита и продуктов его деструкции в воздухе пробу отбирают в соляную кислоту, содержащую 2,2% триэтиламина, объемом

150 дм³ воздуха в рабочей зоне [47] и 600 дм³ при контроле атмосферного воздуха [48]. Минимально измеряемая концентрация люизита в поглотительном растворе при использовании насадочной колонки $5 \cdot 10^{-6}$ мг/см³ [47], капиллярной колонки — $1 \cdot 10^{-7}$ мг/см³ [48].

Один из способов пробоподготовки при контроле остаточного содержания люизита в очищенных сточных водах основан на жидкостно-жидкостной экстракции диэтиловым эфиром [49]. Предложенный в [50] способ пробоподготовки посредством твердофазной экстракции более прост в исполнении. Подкисленную соляной кислотой пробу воды пропускают через сорбционный патрон, заполненный сорбентом С-16, затем сорбент обрабатывают гидроксидом натрия для конверсии люизита до ацетилена.

Оригинальный способ подготовки проб для определения β-хлорвиниларсиноксида в присутствии β-хлорвинилмышьяковой кислоты предложен в [51, 52]. По данному способу специфичность обеспечивается путем учета различий в кинетических закономерностях реакций щелочного гидролиза этих продуктов: гидролиз β-хлорвинилмышьяковой кислоты проводят при 80 °С, а количественное выделение ацетилена при гидролизе β-хлорвиниларсиноксида достигается уже при 20 °С.

Из материалов строительных конструкций и почвы [53] люизит и β-хлорвиниларсиноксид экстрагируют смесью гексана и этанола (3 : 1). Для извлечения β-хлорвиниларсиноксида из почвы используют бензольный раствор дитизона [54], а для извлечения β-хлорвинилмышьяковой кислоты — соляную кислоту с добавлением водного раствора карбоната натрия (2%) [55].

С поверхностей технологического оборудования и других окрашенных поверхностей для анализа их на содержание люизита берут смывы пропитанными этанолом ватно-марлевыми тампонами, из которых отравляющее вещество экстрагируют соляной кислотой [56].

Для извлечения люизита из реакционных масс, образующихся при его детоксикации диметилформамидом и моноэтаноламинном или моноэтаноламинном и N-метилпирролидоном, рекомендуется в качестве растворителя гексан [57, 58].

Следует отметить, что при газохроматографическом определении люизита и продуктов его деструкции по ацетилену не исключается вероятность получения ложного результата в случае загрязнения проб веществами, способными при щелочном гидролизе выделять ацетилен.

Газохроматографический метод с термоионным детектированием

Термоионный детектор, наиболее чувствительный к фосфорсодержащим соединениям, применяют в основном для газохроматографического определения продуктов деструкции ФОВ.

Относительно низкий потенциал ионизации мышьяка (9,8 эВ) [59] позволяет использовать термодетектор и для контроля содержания люизита в реакционной массе, получаемой при детоксикации вещества гидроксидом натрия [60]. Хроматографическое разделение проводят на капиллярной колонке со слабополярной неподвижной фазой при программирова-

нии температуры от 80 °С (1 мин) до 200 °С со скоростью 25 °С/мин. Пробу вводят в испаритель хроматографа при повышенном давлении без деления потока при температуре 200 °С, что обеспечивает определение люизита в растворе гексана в концентрациях от 0,05 мг/см³. Такие условия позволяют снизить потери люизита при термической деструкции. Для достижения чувствительности определения люизита в реакционной массе $5 \cdot 10^{-5}$ %(масс.) используют многостадийную схему пробоподготовки: пробу подкисляют соляной кислотой, трехкратно экстрагируют люизит гексаном в ультразвуковом поле, к экстракту прибавляют триэтиламин и упаривают в токе азота досуха, сухой остаток растворяют в концентрированной соляной кислоте и люизит реэкстрагируют гексаном.

Газохроматографический метод с электронно-захватным детектированием

Для определения концентрации иприта в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест предложены методики [61, 62], предусматривающие отбор проб в динамическом режиме методом сорбции на апиезон L, нанесенный на силихром С-120. Вещества из сорбента извлекают гексаном. Хроматографический анализ экстракта при определении иприта в воздухе рабочей зоны [61] проводят с использованием насадочной колонки (2 м), заполненной сорбентом инертон-супер со слабополярной неподвижной фазой в изотермическом режиме при температуре 145 °С. Диапазон измеряемых концентраций иприта в воздухе составляет $(0,1-2) \cdot 10^{-3}$ мг/м³.

Замена насадочной колонки на капиллярную и увеличение объема вводимой в хроматограф пробы [63] привели к снижению предела измерения иприта в растворе гексана до $1 \cdot 10^{-5}$ мг/см³, что позволило сократить объем отбираемой пробы без потери предела определения иприта в воздухе рабочей зоны.

Для количественного определения иприта в атмосферном воздухе населенных мест вплоть до ориентировочного безопасного уровня воздействия (ОБУВ), равного $2 \cdot 10^{-6}$ мг/м³, были подобраны следующие условия газохроматографического анализа с электронно-захватным детектором: капиллярная колонка с неподвижной фазой средней полярности, режим программирования температуры от 40 °С до 160 °С со скоростью 5 °С/мин, в качестве газа-носителя и поддувочного газа для электронно-захватного детектора — смесь метана (5%) в аргоне, ввод пробы повышенного объема в испаритель в режиме накопления на «холодной» (40 °С) колонке и др. [63].

Газохроматографический метод с пламенно-фотометрическим детектированием

Среди аналитических методов, реализованных в методиках выполнения измерений содержания отравляющих веществ и продуктов их деструкции, наиболее востребован метод газохроматографического анализа с пламенно-фотометрическим детектированием.

При определении ФОВ, иприта и продуктов их деструкции детектирование проводится по гетероатому, входящему в состав этих веществ, а при анализе на содержание люизита его подвергают дериватизации 1,2-этандитиолом. Детектирование образующегося продукта проводится по атому серы.

При определении иприта в реакционных массах, образующихся при детоксикации смесей иприта и люизита, выполняют следующие операции: растворение пробы в соляной [64] или серной кислоте [65], насыщение раствора хлоридом натрия, экстракция иприта гексаном и последующий анализ экстракта газохроматографическим методом с пламенно-фотометрическим детектированием по методу абсолютной градуировки.

Аналогично проводят подготовку проб для анализа на содержание люизита в реакционных массах, получаемых при детоксикации этиленгликолем [66], но со стадией дериватизации. При анализе реакционных масс процесса детоксикации моноэтаноламино и этиленгликолем [67] дериватирующий агент вносят непосредственно в пробу и образующееся производное дитиоарсолана экстрагируют гексаном в присутствии высаливателя (сульфат натрия).

Измерения газохроматографическим методом концентраций ФОВ в водных отходах и битумно-солевых массах [68–70] проводят по методу внутреннего стандарта, в качестве которого используют триэтилфосфат, что позволяет уменьшить влияние нестабильности условий хроматографического разделения и небольших отклонений в воспроизводимости объема вводимой пробы.

При измерении содержания иприта в пробах воздуха рабочей зоны [71] и промышленных выбросов [72] его предварительно концентрируют на сорбенте Тенах ТА. Извлечение компонентов проб из сорбента проводят методом термодесорбции, повторной сорбции на том же сорбенте, охлажденном до 40 °С, и последующей повторной десорбции с непосредственным вводом газовой фазы в капиллярную колонку со слабополярной неподвижной фазой. Чувствительность определения иприта в воздухе рабочей зоны составляет $1,6 \cdot 10^{-4}$ мг/м³ [71]. Увеличение внутреннего диаметра сорбционного патрона с 0,4 см до 0,6 см позволяет повысить скорость аспирации газовой фазы смеси без потери эффективности сорбции [71, 72].

Из-за термической нестабильности люизита метод термодесорбционного ввода пробы в хроматографическую колонку не применяется. В случае дериватизации люизита до меркаптопроизводного непосредственно на сорбенте с последующим термодесорбционным вводом пробы [44] потери составляют до 30%, а получаемые результаты нестабильны.

Для определения содержания люизита в газовых выбросах на уровне ОБУВ ($2 \cdot 10^{-6}$ мг/м³) предложены методики [73, 74], предусматривающие отбор проб газоздушных смесей на сорбент Тенах ТА, проведение дериватизации люизита в растворе 1,2-этандитиолом и ввод его аликвоты в испаритель хроматографа. Для извлечения люизита из сорбента применяют два способа.

Так, в [73] стадия экстракции люизита совмещена с его дериватизацией. Диапазон измеряемых концентраций люизита в промышленных выбросах составляет $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ мг/м³ [73]. По другому способу [74] пробу отбирают на пробоотборный патрон, заполненный двумя слоями чистого кварца и слоем сорбента Тенах ТА. Затем проводят десорбцию (патрон помещают в электропечь и пропускают через него азот). Десорбированные компоненты пробы обрабатывают

раствором 1,2-этандитиола в гексане, при этом происходят абсорбция люизита, его дериватизация и концентрирование. Газохроматографический анализ полученной смеси проводят с использованием пульсирующего пламенно-фотометрического детектора. Диапазон измеряемых концентраций люизита составляет $2 \cdot 10^{-5}$ – $4 \cdot 10^{-2}$ мг/м³.

При определении содержания ФОВ в атмосферном воздухе производят отбор проб как в растворитель, так и на сорбент с последующей термодесорбцией. При пробоотборе методом абсорбции в качестве поглощающего раствора при анализе на содержание зомана [75] используют подкисленный водный раствор этиленгликоля, а для анализа на содержание вещества типа Vx [40] — водный раствор фосфорной кислоты. Зоман из поглощающего раствора рекстрагируют гексаном в присутствии высаливателя. Вещество типа Vx из поглощающего раствора извлекают также гексаном в присутствии карбоната калия после нейтрализации пробы гидроксидом натрия. Вещество типа Vx дериватируют до О-изобутил-О'-метилметилфосфоната. Ввод пробы в испаритель хроматографа осуществляют в режиме накопления на «холодной» (40 °С) колонке. Хроматографическое разделение проводят на капиллярной колонке с полярной неподвижной фазой. Объем пробы при количественном определении зомана в атмосферном воздухе в диапазоне концентраций $5 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ мг/м³ составляет 720 дм³, вещества типа Vx в пределах $2,5 \cdot 10^{-8}$ – $5 \cdot 10^{-7}$ мг/м³ — 1200 дм³.

При анализе на содержание ФОВ в воздухе рабочей зоны с адсорбционным способом отбора проб с последующей термодесорбцией и непосредственным вводом пробы в колонку в качестве поглотителя используют сорбент Тенах ТА [45, 76, 77]. При анализе на содержание вещества типа Vx его подвергают предварительной дериватизации до О-изобутилметилфторфосфоната. Пробоотготовку и хроматографический анализ отобранных на полимерный сорбент проб проводят, как и при определении иприта в промышленных выбросах [71], но с несколько измененным температурным режимом. Объем отбираемых проб воздуха составляет 20 дм³, что вполне достаточно для определения газохроматографическим методом с пламенно-фотометрическим детектированием зарина в концентрациях от $1 \cdot 10^{-5}$ мг/м³, зомана — $5 \cdot 10^{-6}$ мг/м³, и вещества типа Vx — $3 \cdot 10^{-6}$ мг/м³.

Хромато-масс-спектрометрический метод

Данный высокоинформативный метод широко применяется для идентификации токсичных химикатов [78] и для количественного их определения. В практике химико-аналитического контроля отравляющих веществ и продуктов их деструкции хромато-масс-спектрометрию проводят в режиме электронной ионизации со сканированием диапазона масс (SCAN) или выбранных ионов (SIM). Хроматографическое разделение осуществляют на капиллярных колонках со слабополярной неподвижной фазой — фенил(5%)-метилполисилоксан — в режиме программирования температуры.

Так, в режиме SIM проводят анализ реакционных масс, получаемых при детоксикации технического иприта, на содержание технологических примесей —

1-метил-2,2'-дихлорэтилсульфида и 1,1'-диметил-2,2'-дихлордиэтилсульфида [79]. Количественную оценку проводят по методу внутреннего стандарта (триэтилфосфат). Диапазон измеряемых концентраций технологических примесей иприта $1 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-4}$ мг/см³.

Содержание О,О'-диизобутилметилпирофосфоната в реакционных массах, получаемых при гидролизе вещества типа Vx, определяют в режиме SCAN [80]. Для повышения надежности и точности измерений в реакционные массы вводят внутренний стандарт (гексахлорбензол).

В методиках выполнения измерений содержания иприта и люизита в промышленных выбросах газохроматографическим методом [72, 73] предполагается использование не только пламенно-фотометрического, но масс-селективного детектирования, что обеспечивает высокую степень достоверности идентификации веществ. Масс-селективное детектирование проводят в режиме SIM.

В аналогичных условиях масс-селективного детектирования измеряют содержание иприта и люизита в почве в диапазоне 0,005—1 мг/кг [81, 82], что соответствует предельно допустимому содержанию (0,01 мг/кг) иприта и люизита в почве при их совместном присутствии.

Для измерения хромато-масс-спектрометрическим методом в режиме SIM продуктов деструкции ФОВ (О,О'-диизопропилметилфосфоната, О,О'-диизобутилметилфосфоната, О,О'-дипинаколилметилфосфонат) в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$ мг/м³ в воздухе рабочей зоны [83—85] достаточно отобрать 1 дм³ воздуха на сорбент Терах ТА. Извлечение компонентов пробы из сорбента проводят методом термодесорбции с непосредственным вводом в колонку. Определения концентраций продуктов деструкции ФОВ производят методом абсолютной градуировки.

Содержание О,О'-диизопропилметилфосфоната и О,О'-дипинаколилметилфосфоната в реакционных массах определяют при аналогичных условиях масс-селективного детектирования [86, 87]. На стадии подготовки проб проводят их предварительную очистку на сорбционном патроне с полимерным сорбентом на основе N-метилпирролидона с последующей экстракцией гексаном.

Все отмеченные методики выполнения измерений содержания отравляющих веществ и продуктов их деструкции газохроматографическим методом в сочетании с масс-спектрометрией и с другими вариантами детектирования обеспечивают чувствительность на уровне санитарно-химических норм.

Заключение

В статье приведены наиболее распространенные аналитические методы, способы и приемы, которые используются непосредственно при сопровождении работ по уничтожению ХО. Эти данные могут быть полезны при дальнейшем совершенствовании существующих и разработке новых аналитических методик достоверного и высокочувствительного определения и других опасных химических веществ на объектах по уничтожению химического оружия.

Автор благодарит специалистов НТЦ Федерального управления по безопасному хранению и уничтожению

химического оружия, ОАО ФНТЦ «Инверсия», ФГУП «ГосНИИОХТ», Саратовского военного института радиационной, химической и биологической защиты за оказанную помощь в подготовке статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пункевич Б.С., Зубрилин В.П., Колосов В.А. и др. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2002, т. 46, № 6, с. 118—124.
2. Конвенция о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и о его уничтожении. Париж, 1993, 133 с.
3. Капашин В.П., Пункевич Б.С., Зубрилин В.П. и др. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2002, т. 46, № 6, с. 4—10.
4. МВИ массовой доли основного вещества в техническом продукте зарина титриметрическим методом. МВИ № 031-05-022-00. М.: ГосНИИОХТ, 2000, 10 с.
5. МВИ массовой доли основного вещества в продукте типа Vx титриметрическим методом. МВИ № 031-05-155-05. М.: ГосНИИОХТ, 2005, 11 с.
6. МВИ массовой доли основного вещества в О-изо-пропилметилфосфонате титриметрическим методом. МВИ № 031-05-200-06. Саратов: СВИ РХБЗ, 2004, 14 с.
7. МВИ массовой доли основного вещества в О,О'-диизобутилметилфосфонате. МВИ № 031-05-116-04. М.: ГосНИИОХТ, 2004, 13 с.
8. МВИ массовой доли основного вещества в техническом иприте титриметрическим методом. МВИ № 031-02-042-01. Вольск-18: в/ч 61469, 2000, 13 с.
9. МВИ массовой доли основного вещества в тиодигликоле титриметрическим методом. МВИ № 031-05-202-06. Саратов: СВИ РХБЗ, 2006, 16 с.
10. МВИ массовой доли основного вещества 1,4-дитиана титриметрическим методом. МВИ № 031-05-083-02. Саратов: СВИ РХБЗ, 2002, 8 с.
11. Соболевский Л.З., Эпштейн Г.Ю. Химия и технология боевых химических веществ. М., Л.: НК ОП СССР, 1938, 587 с.
12. МВИ массовой доли основного вещества (2-хлорвинилдихлорарсина) в люизите. МВИ № 031-05-087-03. М.: ГосНИИОХТ, 2003, 11 с.
13. МВИ массовой доли основного вещества 2-хлорвиниларсиноксида титриметрическим методом. МВИ № 031-05-084-02. Саратов: СВИ РХБЗ, 2002, 9 с.
14. Франке З., Франц П., Варке В. Химия отравляющих веществ. Т. 2. М.: Химия, 1973, 293 с.
15. МВИ массовой доли основного вещества 2-хлорвиниларсоновой кислоты титриметрическим методом. МВИ № 031-05-085-02. Саратов: СВИ РХБЗ, 2002, 7 с.
16. Гайнуллина Э.Т. Ж. Всес. хим. об-ва. им. Д.И. Менделеева, 1970, т. 5, № 5, с. 553.
17. МВИ массовой концентрации вещества типа Vx в воздухе рабочей зоны ферментативным методом. МВИ № 031-01-156-05. М.: ГосНИИОХТ, 2005, 25 с.
18. МВИ массовой концентрации зомана в воздухе рабочей зоны ферментативным методом. МВИ № 031-01-017-00. М.: ГосНИИОХТ, 2000, 13 с.
19. Веткин Д.О., Власкин Д.Н., Гайнуллина Э.Т., Рыжиков С.Б., Таранченко В.Ф. Бюл. эксперим. биол. и мед., 2005, № 2, с. 234—236.
20. Гайнуллина Э.Т., Кондратьев К.В., Рыжиков С.Б., Таранченко В.Ф. Там же, 2006, № 11, с. 235—237.
21. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986, 496 с.
22. Guilbault G. Anal. Biochem., 1963, v. 5, p. 208.
23. МВИ уровня загрязнения поверхности технологического оборудования веществом типа Vx ферментативным методом. МВИ № 031-04-157-05. М.: ГосНИИОХТ, 2005, 24 с.
24. МВИ массовой концентрации зарина в атмосферном воздухе населенных мест ферментативным методом. МВИ № 031-01-143-05. М.: ГосНИИОХТ, 2005, 25 с.

25. МВИ массовой концентрации зомана в атмосферном воздухе населенных мест ферментативным методом. МВИ № 031-01-144-05. М.: ГосНИИОХТ, 2005, 24 с.
26. МВИ массовой концентрации вещества типа VX в атмосферном воздухе населенных мест ферментативным методом. МВИ № 031-01-142-05. М.: ГосНИИОХТ, 2005, 23 с.
27. МВИ массовой доли изобутилметилфосфоновой кислоты в реакционных массах процесса гидролиза вещества VX методом капиллярного электрофореза. МВИ № 031-02-032-05. М.: ГосНИИОХТ, 2005, 11 с.
28. МВИ массовой доли диэтиламиноэтилметилфосфоновой кислоты в реакционных массах процесса гидролиза вещества типа VX методом капиллярного электрофореза. МВИ № 031-02-160-05. М.: ГосНИИОХТ, 2005, 17 с.
29. Кнунянц И.Л., Мокеев Н.Н., Петров К.А. Химия отравляющих веществ. М.: ВАХЗ, 1953, т.1, 353 с.
30. Станьков И.Н., Форов В.Б., Тарасов С.Н. и др. Ж. аналит. химии, 1996, т. 51, № 5, с. 528—532.
31. Hannestad U. J. Chromatogr., 1980, v. 200, p. 171—177.
32. Fowler W.K. J. Chromatogr., 1991, v. 14, p. 235.
33. Schoene K., Stenhanses J., Bruckert H.J. J. Chromatogr., 1992, v. 605, p. 257—262.
34. Logan T.P., Smith J.R., Jakubowski E.M., Dolzine T.W. USAMRICD-TR-93-03, 1993, p. 53.
35. Preparation Commission for the Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons. PC-XIV/B/WP.5, 1996, Annex 3, 41 p.
36. МВИ концентраций 2-хлорвинилдихлорарсина в растворе гексана газохроматографическим методом. МВИ № 32/003-98. М.: ВАХЗ, 1997, 10 с.
37. Haas R. Environ. Sci. & Pollution Res., 1998, v. 5, p. 2—3.
38. Creasy W.R. J. Am. Soc. Mass-Spectrom., 1999, v. 10, p. 440—447.
39. Tomkins B.A., Segal G.A. J. Chromatogr., 2001, A909, p. 13—28.
40. МВИ массовой концентрации вещества типа VX в атмосферном воздухе населенных мест газохроматографическим методом. МВИ № 031-01-131-05. М.: ГосНИИОХТ, 2005, 28 с.
41. МВИ содержания метилфосфоновой кислоты в почве газохроматографическим методом. МВИ № 031-03-185-05. Саратов: ГосНИИЭНП, 2005, 20 с.
42. МВИ массовой концентрации О-изобутилметилфосфоната в природной воде газохроматографическим методом. МВИ № 031-02-188-05. Саратов: ГосНИИЭНП, 2005, 17 с.
43. Новиков С.В., Егоров И.В. Medline.ru, 2006, т. 7, ст. 19, с. 221—227.
44. Новиков С.В., Туинов А.И., Гончаров В.М., Егоров И.В. Количественный анализ отравляющих веществ в объектах окружающей среды. М.: ВА РХБЗ, 2006, 169 с.
45. МВИ массовой концентрации О-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. М.: ООО «Проманалитика», 2003, 21 с.
46. Carrick W.A., Cooper D.B., Muir B. J. Chromatogr A, 2001, v. 925, № 1—2, p. 241—9.
47. МВИ массовой концентрации люизита в воздухе рабочей зоны газохроматографическим методом с пламенно-ионизационным детектированием. МВИ № 031-01-162-05. М.: ГосНИИОХТ, 2005, 20 с.
48. МВИ массовой концентрации люизита в атмосферном воздухе населенных мест газохроматографическим методом с пламенно-ионизационным детектированием. МВИ № 031-01-163-05. М.: ГосНИИОХТ, 2005, 22 с.
49. МВИ массовой концентрации люизита в пробах сточных вод газохроматографическим методом. МВИ № 031-02-074-02. М.: ГосНИИОХТ, 2001, 14 с.
50. МВИ массовой концентрации люизита в воде водоемов санитарно-защитной зоны газохроматографическим методом. МВИ № 031-02-052-01. М.: ГосНИИОХТ, 2001, 10 с.
51. МВИ массовых концентраций β-хлорвиниларсоновой кислоты в пробах воды газохроматографическим методом с пламенно-ионизационным детектированием. МВИ № 031031-02-038-01. Вольск-18: в/ч 61469, 2000, 19 с.
52. МВИ массовой концентрации оксида люизита в пробах воды газохроматографическим методом с пламенно-ионизационным детектированием. МВИ № 031-02-040-01. Вольск-18: в/ч 61469, 2000, 20 с.
53. МВИ массовых долей люизита и оксида люизита в почвах газохроматографическим методом. МВИ № 031-03-114-04. М.: ГосНИИОХТ, 2004, 19 с.
54. МВИ содержания оксида люизита в пробах почвы газохроматографическим методом с пламенно-ионизационным детектированием. МВИ № 031-03-039-01. Вольск-18: в/ч 61469, 2000, 21 с.
55. МВИ содержания β-хлорвиниларсоновой кислоты в пробах почвы газохроматографическим методом с пламенно-ионизационным детектированием. МВИ № 031-03-037-01. Вольск-18: в/ч 61469, 2000, 22 с.
56. МВИ уровня загрязнения люизитом поверхности технологического оборудования газохроматографическим методом с пламенно-ионизационным детектированием. МВИ № 031-04-007-00. М.: ГосНИИОХТ, 2000, 11 с.
57. МВИ массовой доли люизита в реакционных массах процесса детоксикации двойной смеси иприта и люизита газохроматографическим методом. МВИ № 031-02-026-01. М.: ГосНИИОХТ, 2001, 12 с.
58. МВИ массовой доли люизита в реакционных массах процесса детоксикации вязкой рецептуры двойной смеси иприта и люизита газохроматографическим методом. МВИ № 031-02-027-01. М.: ГосНИИОХТ, 2001, 12 с.
59. Кэй Дж., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных: Пер. с англ. М.: Госиздат физ.-мат. лит.-ры, 1962, 248 с.
60. МВИ массовой доли люизита в реакционной массе процесса детоксикации газохроматографическим методом с термеоионным детектированием. МВИ № 031-02-166-05. М.: ГосНИИОХТ, 2005, 20 с.
61. МВИ содержания иприта в пробах воздуха рабочей зоны газохроматографическим методом. МВИ № 031-01-071-02. М.: ГосНИИОХТ, 2002, 12 с.
62. МВИ массовой концентрации иприта в атмосферном воздухе населенных мест газохроматографическим методом. МВИ № 031-01-068-02. М.: ГосНИИОХТ, 2002, 16 с.
63. МВИ массовой концентрации иприта в воздухе рабочей зоны методом газовой хроматографии. МВИ № 031-01-092-03. Саратов: ГосНИИЭНП, 2003, 13 с.
64. МВИ массовой доли иприта в реакционных массах процесса детоксикации «двойной» смеси иприта и люизита газохроматографическим методом. МВИ № 031-02-028-01. М.: ГосНИИОХТ, 2001, 11 с.
65. МВИ массовой доли иприта в реакционных массах процесса детоксикации «тройной» смеси иприта, люизита и дихлорэтана моноэтаноломином и этиленгликолем газохроматографическим методом с пламенно-фотометрическим детектированием. МВИ № 031-02-174-05. М.: ГосНИИОХТ, 2005, 17 с.
66. МВИ массовой концентрации люизита в реакционных массах процесса детоксикации смеси иприта и люизита этиленгликолем. МВИ № 031-02-067-02. М.: ГосНИИОХТ, 2002, 19 с.
67. МВИ массовой доли люизита в реакционных массах процесса детоксикации «двойной» смеси иприта и люизита моноэтаноломином и этиленгликолем газохроматографическим методом с пламенно-фотометрическим детектированием. МВИ № 031-02-148-05. М.: ГосНИИОХТ, 2005, 18 с.
68. МВИ массовой концентрации зарина в водных отходах газохроматографическим методом. МВИ № 031-02-129-05. М.: ГосНИИОХТ, 2005, 17 с.

69. МВИ массовой доли зомана в битумно-солевых массах газохроматографическим методом. МВИ № 031-02-141-05. М.: ГосНИИОХТ, 2005, 16 с.
70. МВИ массовой доли вещества типа Vx в битумно-солевых массах газохроматографическим методом. МВИ № 031-02-139-05. М.: ГосНИИОХТ, 2005, 16 с.
71. МВИ массовых концентраций иприта в пробах воздуха рабочей зоны газохроматографическим методом с пламенно-фотометрическим детектированием. МВИ № 031-01-066-02. Саратов: СВИ РХБЗ, 2002, 14 с.
72. МВИ массовой концентрации иприта в промышленных выбросах газохроматографическим методом с пламенно-фотометрическим и масс-селективным детектированием. МВИ № 031-01-091-03. М.: ООО «Проманалитика», 2003, 20 с.
73. МВИ массовых концентраций люизита в промышленных выбросах газохроматографическим методом с пламенно-фотометрическим и масс-селективным детектированием. МВИ № 031-01-090-03. М.: ООО «Проманалитика», 2003, 23 с.
74. МВИ массовой концентрации α -люизита в промышленных выбросах методом газовой хроматографии с пульсирующим пламенно-фотометрическим детектором. МВИ № 031-01-110-04. Саратов: ГосНИИЭНП, 2003, 24 с.
75. МВИ массовой концентрации зомана в атмосферном воздухе населенных мест газохроматографическим методом. МВИ № 031-01-133-05. М.: ГосНИИОХТ, 2005, 21 с.
76. МВИ массовой концентрации зарина в воздухе рабочей зоны методом газовой хроматографии с пламенно-фотометрическим детектированием. МВИ № 031-01-103-03. М.: ООО «Проманалитика», 2003, 18 с.
77. МВИ массовой концентрации зомана в воздухе рабочей зоны методом газовой хроматографии с пламенно-фотометрическим детектированием. МВИ № 031-01-102-03. М.: ООО «Проманалитика», 2003, 17 с.
78. Рыбальченко И.В. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2002, т. 46, № 4, с. 64–70.
79. МВИ массовой концентрации 1-метил-2,2'-дихлорэтилсульфида (иприта-2) и 1,1'-диметил-2,2'-дихлордиэтилсульфида (иприта-3) в реакционных массах процесса детоксикации технического иприта методом газовой хроматографии с масс-спектральным детектированием. МВИ № 031-02-058-02. М.: ГосНИИОХТ, 2002, 7 с.
80. МВИ массовой концентрации диизобутилметилпирофосфоната в реакционных массах процесса гидролиза вещества типа Vx газохроматографическим методом с масс-спектрометрическим детектированием. МВИ № 031-02-161-05. М.: ГосНИИОХТ, 2002, 17 с.
81. МВИ массовой доли иприта в пробах почвы газохроматографическим методом с масс-селективным детектированием для обеспечения работ при уничтожении ипритно-люизитных смесей. МВИ № 031-03-098-03. М.: ООО «Проманалитика», 2003, 16 с.
82. МВИ массовой доли люизита в пробах почвы газохроматографическим методом с масс-селективным детектированием для обеспечения работ при уничтожении ипритно-люизитных смесей. МВИ № 031-03-097-03. М.: ООО «Проманалитика», 2003, 16 с.
83. МВИ массовой концентрации диизопропилметилфосфоната в воздухе рабочей зоны методом хромато-масс-спектрометрии. МВИ № 031-01-105-03. М.: ООО «Проманалитика», 2003, 18 с.
84. МВИ массовой концентрации диизобутилметилфосфоната в воздухе рабочей зоны методом хромато-масс-спектрометрии. МВИ № 031-01-106-03. М.: ООО «Проманалитика», 2003, 18 с.
85. МВИ массовой концентрации дипинаколилметилфосфоната в воздухе рабочей зоны методом хромато-масс-спектрометрии. МВИ № 031-01-107-03. М.: ООО «Проманалитика», 2003, 18 с.
86. МВИ массовой концентрации диизопропилметилфосфоната в реакционной массе методом хромато-масс-спектрометрии. МВИ № 031-02-108-03. М.: ООО «Проманалитика», 2003, 15 с.
87. МВИ массовой концентрации дипинаколилметилфосфоната в реакционной массе методом хромато-масс-спектрометрии. МВИ № 031-02-109-03. М.: ООО «Проманалитика», 2003, 15 с.