

Заключение ИПМ ФБГУ НПО «Тайфун» по идентификации ядохимикатов

Идентификация ядохимикатов

1. Введение

18.07.2019 в лабораторию ИПМ ФБГУ НПО «Тайфун» были доставлены 12 образцов остатков просроченных ядохимикатов, отобранных на складе хранения в районе космодрома «Восточный». Пробы, промаркированные Заказчиком, представляли собой мелкодисперсные порошки с окраской от белой до фиолетовой с резким запахом. Работы по идентификации состава полученных проб проводились в рамках договора № 318/19-25 и включали в себя:

- определение наличия минерального наполнителя,
- определение наличия элементоорганических соединений, содержащих ртуть, марганец, свинец, цинк,
- определение растворимости проб в полярных и неполярных растворителях,
- идентификацию растворимых органических соединений в пробах методом хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения.

Определение наличия и оценка количества минерального наполнителя проводилась весовым методом после термического разложения навески материала пробы при температуре 800°C в среде кислорода воздуха. При этом неразложившийся остаток определялся как неорганический наполнитель.

Наличие элементоорганических соединений определялось, прежде всего, на основе результатов атомно-абсорбционного анализа материала проб на приборах Varian AA 140, Shimadzu AA 7000G по стандартным методикам.

Полярность органических соединений в пробах оценивалась по растворимости навески в метаноле и n-гексане.

Основная идентификация органических соединений присутствующих в пробах проводилась методом хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения полученных метанольных и гексановых экстрактов проб. При этом разделение компонентов проб проводилось на кварцевой капиллярной колонке с фазой DB5-MS в режиме программирования температуры от 60^o до 300^oC. Масс-спектры выделенных соединений записывались в диапазоне 60-500 Да при масс-спектральном разрешении R>9000. Идентификация осуществлялась на основе компьютерного сравнения выделенных масс-спектров с масс-спектрами базы данных NIST US. Идентификация считалась положительной при совпадении масс-спектров исследуемого вещества с масс-спектром из базы данных на уровне 85% или выше. Оценка относительного количества выделенных на масс-хроматограмме веществ проводилась по сравнению площади пиков неизвестного вещества с площадью пика внутреннего стандарта в качестве которого использовался 9-бромфениантрен, вводимый в анализируемый раствор.

2. Обзор идентификации компонентов проб

Проба 1.

Порошок фиолетового цвета нерастворимый в n-гексане, частично растворим в метаноле, присутствует нерастворимый осадок. При термическом разложении выделен минеральный остаток, возможно тальк (до 80% вес). Атомно-абсорбционный анализ показывает наличие в пробе до 1,5% ртути. По указанным признакам с высокой вероятностью можно идентифицировать препарат как **протравитель семян, этилмеркурхлорид**, техническое

название «Гранозан», который обычно имеет состав 1,8% этилмеркурхлорида, остальное минеральный наполнитель.

При хромато-масс-спектрометрическом анализе гексанового и метанольного раствора указанный препарат не может быть непосредственно идентифицирован из-за разложения в испарителе хроматографа. Однако в метанольном растворе пробы масс-спектрометрически дополнительно выделяются и идентифицируются хлорфенолы и производные хлорфеноксиуксусной кислоты, используемые в сельском хозяйстве как **гербициды**. Возможно, эти соединения попали в пробу из других источников.

Проба 2. Порошок светло-кремового цвета, мало растворим в n-гексане, незначительно растворим в метаноле. По данным полученным после термического разложения, проба содержит до 30% вес. минерального наполнителя.

Хромато-масс-спектрометрический анализ метанольного и гексанового экстрактов позволяет выделить и идентифицировать ряд компонентов препарата. Основным компонентом пробы является **тетраметилтиурамдисульфид**, используемый в сельском хозяйстве в качестве протравителя семян под торговыми названиями «Тирам» или «Тиурам». Кроме этого в пробе идентифицирован ряд производных тиокарбаминных кислот, в количестве не более 3% вес., которые попали в пробу как побочные вещества при промышленном производстве препарата «Тирам»

Проба 3. Порошок кремового цвета, мало растворим в n-гексане, незначительно растворим в метаноле. По данным полученным после термического разложения, проба содержит до 30% вес. минерального наполнителя.

Хромато-масс-спектрометрический анализ метанольного и гексанового экстрактов позволяет выделить и идентифицировать ряд компонентов препарата. Основным компонентом пробы является **тетраметилтиурамдисульфид**, используемый в сельском хозяйстве в качестве протравителя семян под торговыми названиями «Тирам» или «Тиурам». Кроме этого в пробе обнаружено высокое содержание препаратов **гексахлорциклогексана** (α-ГХЦГ и γ-ГХЦГ), используемых ранее в сельском хозяйстве в качестве **пестицидов**. γ-ГХЦГ имеет торговое название «Линдан». В настоящее время препараты **гексахлорциклогексана** относятся к особо опасным и применение их запрещено Стокгольмской конвенцией.

Проба 4. Порошок коричневого цвета, мало растворим в n-гексане, заметно растворим в метаноле. По данным полученным после термического разложения, проба содержит до 30% вес. минерального наполнителя.

Хромато-масс-спектрометрический анализ метанольного и гексанового экстрактов позволяет выделить и идентифицировать в пробе наличие **тетраметилтиурамдисульфида**, (препарат «Тирам»). Кроме этого в пробе обнаружено наличие препаратов **гексахлорциклогексана** (пестициды α-ГХЦГ и γ-ГХЦГ) и заметное количество триазинных соединений, а именно, **1,3,5-триазин-2,4-диамин, N,N'бис(метилэтил)-6-тио** и **2-трет-бутиламино-4-метилтио-6-этилламино-симм-триазин**. Указанные соединения входят в состав препаратов имеющих торговые названия «Прометрин» и «Тербутрин», соответственно. Данные препараты используются в сельском хозяйстве в качестве **гербицидов**. Основными компонентами пробы является «Тирам» и «Прометрин»

Проба 5. Порошок неравномерного серо-фиолетового цвета, очевидно, смесь нескольких препаратов. Образец ограниченно растворим в н-гексане, заметно растворим в метаноле. По данным полученным после термического разложения, проба содержит до 10% вес. минерального наполнителя.

Атомно-абсорбционный анализ показывает наличие в пробе до 1% ртути. По указанному признаку с высокой вероятностью можно идентифицировать наличие в пробе препарата «Гранозан».

Хромато-масс-спектрометрический анализ метанольного и гексанового экстрактов позволяет выделить и идентифицировать в пробе наличие незначительного количества тетраметилтиурамдисульфида, (препарат «Тирам»). Кроме этого в пробе обнаружено наличие препаратов гексахлорциклогексана (пестициды α -ГХЦГ и γ -ГХЦГ). Содержание γ -ГХЦГ (Линдан) в пробе весьма высоко, порядка 10-15 % вес. Основным органическим компонентом пробы является N-(изопропил) хлорацетанилид. Указанное соединение входит в состав препарата «Пропаклор», используемого в сельском хозяйстве в качестве гербицида. В пробе так же идентифицировано наличие ряда органических соединений, являющихся, очевидно, продуктами деградации основных компонентов пробы.

Проба 6. Порошок темно-коричневого цвета. Образец достаточно хорошо растворим в н-гексане и метаноле. По данным полученным после термического разложения, проба содержит менее 1% вес. неорганических веществ.

Хромато-масс-спектрометрический анализ метанольного и гексанового экстрактов позволил выделить и ряд соединений и идентифицировать, что основными компонентами пробы являются разные формы гексахлорциклогексана (пестициды α -ГХЦГ, β -ГХЦГ, γ -ГХЦГ и δ -ГХЦГ), а так же N,N-диметил-N'-(3,4-дихлофенил)мочевина, входящее в состав гербицида «Диурон». Кроме этого в составе пробы идентифицирован 2,4,6-Трихлорфенол, полупродукты синтеза гексахлорциклогексана и ДДТ.

Проба 7. Отсутствует.

Проба 8. Порошок фиолетового цвета нерастворимый в н-гексане, частично растворим в метаноле, присутствует нерастворимый осадок. При термическом разложении выделен минеральный остаток, возможно тальк (до 80% вес). Атомно-абсорбционный анализ показывает наличие в пробе до 1,5% ртути. По указанным признакам с высокой вероятностью можно идентифицировать препарат как протравитель семян, этилмеркурхлорид, техническое название «Гранозан», который обычно имеет состав 1,8% этилмеркурхлорида, остальное минеральный наполнитель.

Проба 9. Порошок коричневого цвета с вкраплениями. Растворим в н-гексане, заметно растворим в метаноле. По данным полученным после термического разложения, проба содержит менее 1% вес. минерального наполнителя.

Хромато-масс-спектрометрическим анализом установлено, что основным компонентом пробы является N-(изопропил) хлорацетанилид (гербицид «Пропаклор»). Кроме этого в пробе обнаружено заметное количество препаратов гексахлорциклогексана (пестициды α -ГХЦГ и γ -ГХЦГ), в основном, «Линдан».

Проба 10. Порошок бело-кремового цвета. Растворим в н-гексане, ограниченно растворим в метаноле. По данным полученным после термического разложения, проба содержит менее 5% вес. минерального наполнителя.

Хромато-масс-спектрометрический анализом установлено, что основными компонентами пробы являются N,N'-Этиленбис(дитиокарбамат) цинка и элементарная сера. Указанные компоненты входят в состав фунгицида с торговым названием «Цинеб». Наличие цинка в пробе подтверждается данными атомно-абсорбционного анализа.

Проба 13. Порошок кремового цвета. Частично растворим в н-гексане и метаноле. По данным полученным после термического разложения, проба содержит около 50% вес. минерального наполнителя.

Хромато-масс-спектрометрический анализом установлено, что основным органическим компонентом пробы являются N,N'-Этиленбис(дитиокарбамат) цинка. Указанный компонент входит в состав фунгицида с торговым названием «Цинеб». Наличие цинка в пробе подтверждается данными атомно-абсорбционного анализа.

Проба 14. Порошок светло-кремового цвета. Частично растворим в н-гексане и метаноле. По данным полученным после термического разложения, проба содержит около 60% вес. минерального наполнителя.

Хромато-масс-спектрометрический анализом установлено, что основным органическим компонентом пробы является S-октил-O-(6-хлоро-3-фенилпиримидинил-4)тиокарбонат. Указанный компонент входит в состав гербицида с торговым названием «Пиридат».

Проба 16. Порошок бело-кремового цвета. Растворим в н-гексане, ограниченно растворим в метаноле. По данным полученным после термического разложения, проба содержит менее 5% вес. минерального наполнителя.

Хромато-масс-спектрометрический анализом установлено, что основными компонентами пробы являются N,N'-Этиленбис(дитиокарбамат) цинка и элементарная сера. Указанные компоненты входят в состав фунгицида с торговым названием «Цинеб». Наличие цинка в пробе подтверждается данными атомно-абсорбционного анализа.

Состав проб приведен в Протоколе результатов хромато-масс-спектрометрической идентификации № 87-07-19 от 22.07.2019



Зав. лабораторией №5

Самсонов Д.П.