

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ЭКОЛОГИИ И ЭВОЛЮЦИИ  
имени А. Н. СЕВЕРЦОВА

117071, Москва, Ленинский проспект, дом 33  
Тел. 954-75-53, 952-40-27, 952-20-88; Факс 954-55-34

0111.95 № 12510-2173/393

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ЭКСПЕРТА

На основании постановлений прокурора-криминалиста прокуратуры Москвы Сычева С.В. от 15 августа и 13 сентября 1995 г. в помещении лаборатории аналитической экотоксикологии Института проблем экологии и эволюции им. А.Н.Северцова РАН группа экспертов в составе:

ведущего лабораторией Клюева Н.А., стаж научно-исследовательской работы более 30 лет, кандидат химических наук, главного химика Сойфера В.С., стаж научно-исследовательской работы 30 лет, и ведущего научного сотрудника Бродского Е.С., стаж научно-исследовательской работы более 30 лет, кандидат химических наук;

произвела судебно-химическую экспертизу образцов веществ и предметов, изъятых 5 и 15 августа 1995 г. из кабинета Кивелиди К.Х. и принадлежащих к нему помещений (приемная секретаря, комната отдыха и туалетная комната).

Права и обязанности эксперта, предусмотренные статьей 82 УПК РСФСР, разъяснены. Об ответственности за отказ или уклонение от дачи заключения или за дачу заведомо ложного заключения по ст.ст.181-182 УК РСФСР предупреждены.

Эксперты: Клюев Н.А.

Сойфер В.С.

Бродский Е.С.



Экспертиза начата 15 августа 1995 г.

Экспертиза окончена 15 октября 1995 г.

"Заключение эксперта" изложено на 11 листах.

### 1. Краткие обстоятельства дела

В постановлениях прокурора-криминалиста прокураторы г.Москвы В. Сычева от 15 августа и 13 сентября 1995 г. поручается проведение судебно-химической экспертизы по уголовному делу N.238709, возбужденному по факту смерти Кивелиди И.Х. и Исмаиловой З.М., группе экспертов лаборатории аналитической экотоксикологии Института проблем экологии и эволюции им. А.Н.Северцова РАН.

### 2. Вопросы, поставленные на разрешение экспертизы

В постановлениях прокурора-криминалиста прокураторы г.Москвы В. Сычева от 15 августа и 13 сентября 1995 г. поставлены вопросы:

- имеются ли в предоставленных для исследования объектах какие-либо сильнодействующие или отравляющие вещества, если да, то каково их происхождение ?

### 3. Вещественные доказательства

15 августа 1995 г. в лабораторию аналитической экотоксикологии РАН из прокуратуры г.Москвы поступили следующие образцы для исследования:

- 1) внешний фильтр из кондиционера в приемной секретаря кабинета Кивелиди И.Х.;
- 2) внешний фильтр из кондиционера, расположенного справа в кабинете Кивелиди И.Х.;
- 3) внешний фильтр из кондиционера, расположенного слева в кабинете Кивелиди И.Х.;
- 4) внешний фильтр из кондиционера, расположенного в комнате отдыха Кивелиди И.Х.;
- 5) образцы воды из увлажнителей в кабинете Кивелиди И.Х.;
- 6) образец воды из кофейника в приемной секретаря Кивелиди И.Х.;
- 7) образцы пыли со шкафов в кабинете Кивелиди И.Х.;
- 8) образец запаха дезодоранта из туалетной комнаты Кивелиди И.Х.;
- 9) смыв с раковины умывальника в туалетной комнате Кивелиди И.Х.;
- 10) образец пыли с радиатора отопительной батареи приемной секретаря кабинета Кивелиди И.Х.;
- 11) образцы пыли со шкафов в приемной секретаря Кивелиди И.Х.;
- 12) пять проб воздуха из помещения кабинета Кивелиди И.Х.

Все перечисленные образцы были изъяты 15 августа 1995 г.; образцы пыли и воздуха представляли собой тампоны или фильтры из стекловолокна, все образцы были упакованы в полиэтиленовые пакеты, закупоренные липкой лентой, на каждом пакете имелась надпись, соответствующая одному из наименований пп. 1-12, и подписи понятых.

13 сентября 1995 г. в лабораторию аналитической экотоксикологии ИИЭ РАН из прокуратуры г.Москвы дополнительно поступили следующие образцы для исследования:

телефонная трубка с телефонного аппарата, стоящего на письменном столе в кабинете Кивелиди И.Х., со следами неизвестного вещества.

30 сентября 1995 г. дополнительно в лабораторию были представлены следующие образцы для исследования:

- две пробы воздуха, отобранные в кабинете Кивелиди И.Х.,
- смыв с ручки внутренней двери туалетной комнаты в кабинете Кивелиди И.Х.,
- образец туалетной бумаги из туалетной комнаты в кабинете Кивелиди И.Х..

#### 4. Исследование

Целью исследования являлось установление наличия в образцах веществ, представленных на экспертизу, каких-либо сильнодействующих или отравляющих веществ. Для этого была проведена экстракция образцов органическими растворителями и анализ экстрактов с помощью хромато-масс-спектрометрии.

Неизвестное вещество на телефонной трубке было растворено в метонитриле, раствор анализировался с помощью хромато-масс-спектрометрии.

Экстракты анализировали на хромато-масс-спектрометрической системе, включающей газовый хроматограф Вариан 3400, масс-спектрометрический детектор "ионная ловушка" Finnigan ITD-700 и систему обработки данных, содержащую библиотеку из более 42000 масс-спектров. Условия анализа: кварцевая капиллярная колонка 50 м x 0,2 мм с неподвижной фазой PONA, программирование температуры от 100°C (выдержка 1 мин) до 220°C со скоростью 20°C/мин и далее до 280°C со скоростью 20°C/мин. и выдержка при этой температуре 10 мин, температура инжектора и интерфейса 240°C, ионизация электронным ударом при энергии электронов 70 эв, сканирование масс-спектров от 45 до 450 а.е.м. со скоростью 1 спектр в 1 сек.

Поиск искоемых соединений проводили путем анализа масс-спектров наиболее значительных хроматографических пиков на масс-хроматограмме по полному ионному току (ПИТ) и пиков, обнаруживаемых на селективных масс-хроматограммах, построенных по ионам, характерным для определенных классов соединений [1-9].

### 5. Результаты исследования

Предварительный анализ масс-хроматограмм образцов воздуха, пылевых фильтров кондиционеров и воды показал, что наибольший интерес представляла проба пыли на кварцевой вате со шкафов в кабинете Кивелиди И. Х. Масс-спектры экстрактов проб воздуха на различных сорбентах содержали большой фон компонентов, экстрагируемых из самого сорбента. Проба пыли на фильтрах дала примерно такие же результаты, что и проба пыли на кварцевой вате, но имела значительно больший фон. Практически во всех образцах были обнаружены алкилфосфаты, среди которых наиболее представительным был трис-(2-хлорэтил)-фосфат. Этот фосфат имел относительно высокую концентрацию в образце пыли со шкафов в кабинете Кивелиди И. Х. (образец N. 7).

Каких-либо сильнодействующих или отравляющих веществ в этих образцах не было обнаружено.

Масс-хроматограмма экстракта неизвестного вещества на телефонной трубке содержала один большой пик с характеристичным масс-спектром, что позволило предположить, что это вещество являлось индивидуальным.

В масс-спектре этого вещества ион с максимальной массой соответствовал  $m/z$  225. Поскольку в использованном приборе "ионная ловушка" с большой вероятностью происходят ионно-молекулярные реакции, молекулы с большим сродством к протону легко протонируются. Поэтому этот ион  $m/z$  225 можно рассматривать как протонированный молекулярный ион, в противном случае массы осколочных ионов не соответствовали бы обычно отщепляемым нейтральным фрагментам. Отсутствие заметных пиков иона  $(M+3)^+$  свидетельствует об отсутствии атомов Cl, Br и S, для которых характерно наличие изотопов, масса которых превышает массу основного изотопа на 2 а.е.м. Интенсивность пика изотопно-протонированного молекулярного иона  $(M+2)^+$  соответствует 8-11 атомам C. Основные осколочные ионы имеют массы:  $m/z$  195  $(M-29)^+$ , 167  $(M-57)^+$ , 152  $(M-72)^+$ , 124  $(M-100)^+$ , 72, 58. Наличие осколочных ионов

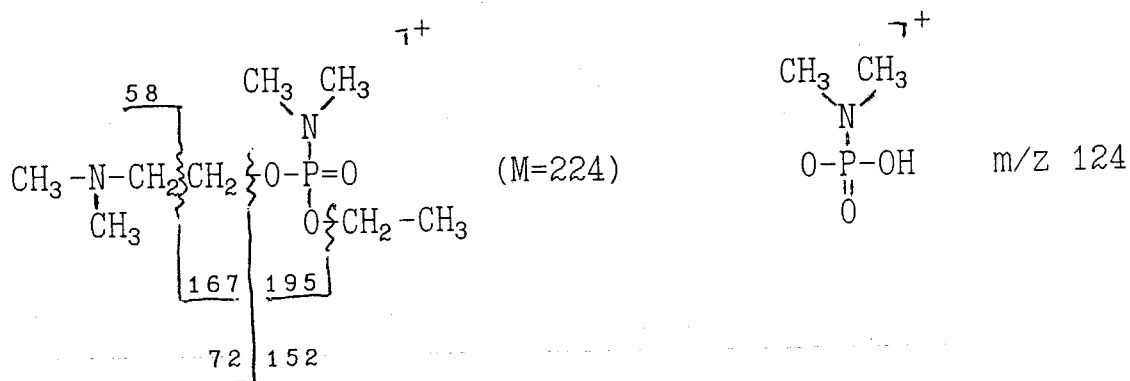
четными массами позволяет предположить наличие азота, а четная масса молекулярного иона свидетельствует о четном числе атомов азота. Отщепление алкильного радикала  $C_2H_5$  ( $m/z$  195) и нейтрального фрагмента с массой 57 ( $m/z$  167) свидетельствует либо о наличии метильного разветвления алкильной цепи в положении 3, либо о наличии легко отщепляемых соответствующих алифатических радикалов, а отщепление радикала с массой 100 с образованием иона  $m/z$  152 - о наличии отщепляемой группы атома азота.

Обработка раствора этого вещества в ацетонитриле газообразным аммиаком, взятым в большом избытке, не дала никаких продуктов аммонизации и не привела к каким-либо изменениям исходного вещества. Это однозначно свидетельствует об отсутствии подвижных атомов фтора. Отсутствие поглощения в УФ-свете говорит об отсутствии иода, а также связей  $C=C$ ,  $C=N$ ,  $C=O$ , ароматических структур.

Гидролиз этого вещества 2 н.  $HCl$  при температуре  $130^\circ C$  в течение 12 ч. с последующим метилированием диазометаном привел к образованию двух продуктов: триметилфосфата и 2-диметиламиноэтанола. При метерометанолизе этого вещества  $CD_3OD + DCl$  при  $100^\circ C$  в течение 12 ч. образовался набор веществ, одно из которых было идентифицировано по данным хромато-масс-спектрометрии как  $(CD_3O)_3P=O$ .

Следовательно, можно заключить, что исследуемое вещество является производным фосфорной кислоты и содержит заместитель  $-CH_2CH_2-N(CH_3)_2$ .

Таким образом, учитывая то, что молекула исследуемого вещества представляет собой производное фосфорной кислоты, наличие в ней четного числа атомов азота (по-видимому, двух, так 4 атома азота не соответствовали бы наблюдаемой фрагментации), группы  $-CH_2CH_2-N(CH_3)_2$ , этильного радикала, для нее можно предположить следующую структуру:



22

Вещество с такой структурой относится к классу высокотоксичных фосфорорганических соединений, используемых при производстве химического оружия ([8], с.56).

Для подтверждения этой структуры было проведено измерение точных масс молекулярного иона  $m/z$  224 и одного из основных осколочных ионов  $m/z$  124 с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения.

Было показано, что точная масса молекулярного иона равна 224,1099, а осколочного иона - 123,9961; погрешность измерения массы при разрешающей способности около 5000 составила  $\pm 0,04$  а.е.м. Превышение значения точной массы молекулярного иона ее целочисленной величины свидетельствует о высокой степени водородной насыщенности (т.е. алифатическом характере структуры). С другой стороны, меньшая величина точной массы осколочного иона по сравнению с ее целочисленной величиной позволяет предположить наличие в нем атомов O (30,9949) и P (30,9738). Из вариантов брутто-формул, содержащих атомы C, H, O, N и P и соответствующих данному значению точной массы в пределах погрешности измерения, приемлемой является только одна:  $C_2H_5N_2O_3P$  ( $\Delta m = -19,1 \times 10^{-3}$ ), так как содержит все перечисленные атомы, имеет два атома азота, а также один атом фосфора и три атома кислорода, соответствующие фосфорной кислоте. Эта брутто-формула полностью соответствует предложенной структуре молекулы.

Брутто-формула осколочного иона  $m/z$  124 имеет два варианта, удовлетворяющие полученному значению точной массы:  $C_2H_5O_4P$  ( $\Delta m = -3,6 \times 10^{-3}$ ) и  $C_2H_7NO_3P$  ( $\Delta m = -20,3 \times 10^{-3}$ ), из которых только первый согласуется с брутто-формулой молекулярного иона.

Таким образом, измерение точных масс молекулярного и основного осколочного ионов с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения полностью подтвердило предложенную структуру молекулы.

Это вещество является синтетическим и не используется в лекарственных и бытовых целях.

После идентификации этого соединения на телефонной трубке из кабинета Кивелиди И.Х. была проведена повторная проверка наличия этого соединения в других образцах.

Следы этого вещества были обнаружены в ряде других образцов, а именно:

- в образце пыли со шкафов в кабинете Кивелиди И. Х.;
- в образце воздуха из помещения кабинета Кивелиди И. Х.;
- в образце пыли с внешнего фильтра из кондиционера в кабинете Кивелиди И. Х.;
- в образце смыва с дверной ручки в туалетную комнату в кабинете Кивелиди И. Х.;

Из-за того, что состав этих образцов был очень сложен, при использованных условиях хроматографического разделения произошло наложение хроматографических пиков двух фосфатов, что исказило масс-спектр и не позволило правильно идентифицировать это вещество в указанных образцах.

В остальных исследованных образцах это вещество не было обнаружено. Обращает на себя внимание тот факт, что в пробе воздуха, собранной 5 августа, это соединение было обнаружено, а в пробе, собранной 13 сентября, оно обнаружено не было. При этом диэтил-(2-хлорэтил)-фосфат присутствовал в обеих пробах. ✓

#### ВЫВОДЫ

По результатам судебно-химического исследования образцов, изъятых при осмотрах и следственных экспериментах в кабинете Кивелиди И. Х., установлено следующее:

1. Неизвестное вещество на телефонной трубке с телефонного аппарата, стоящего на письменном столе в кабинете Кивелиди И. Х., представляет собой 0-этил-0-2-диметиламиноэтил-N, N-диметиламидофосфат, что подтверждено данными хромато-масс-спектрометрического анализа этого вещества и продуктов его гидролиза, а также анализом с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения.
2. Следы этого вещества обнаружены также и в образце пыли со шкафов в кабинете Кивелиди И. Х.
3. Это вещество является синтетическим и не используется в лекарственных и бытовых целях.
4. Каких-либо иных сильнодействующих или отравляющих веществ в исследованных образцах не было обнаружено.

Эксперт  Н. А.

Сотрудник В. С.

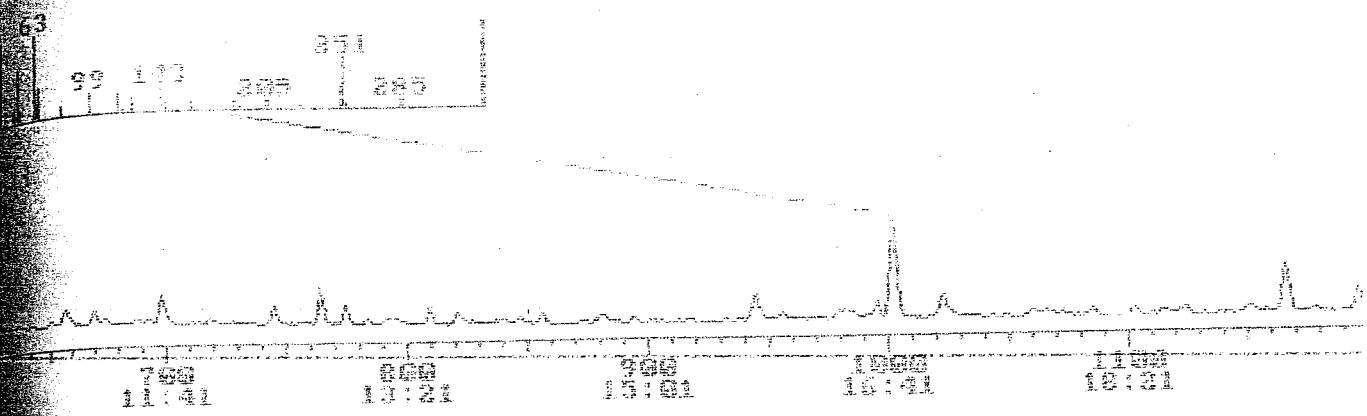


Литература

1. Recommended operating procedures for sampling and analysis in the verification of chemical disarmament. 1993 Edition. Ed.: M. Rautio. The Ministry for foreign affairs of Finland. Helsinki. 1993. 130 pp. ISBN 951-47-8164-3.
2. Хмельницкий Р. А., Бродский Е. С. Хромато-масс-спектрометрия. Химия. 1986. 280 с.
3. Бродский Е. С., Клюев Н. А. // Определение органических загрязнителей окружающей среды с помощью сочетания газовой хроматографии и масс-спектрометрии. Ж. экологической химии. 1994, v.3. N.1, 49-57.
4. Identification of potential organophosphorus warfare agents. An approach for the standardization of techniques and reference data. Helsinki. 1979. 201 pp. ISBN 951-46-4063-2.
5. Identification of degradation products of potential organophosphorus warfare agents. B.2. An approach for the standardization of techniques and reference data. Helsinki. 1980. 202 pp. ISBN 951-46-4875-7.
6. International interlaboratory comparison (ROUND-ROBIN) test for the verification of chemical disarmament. F.4. Validating of procedures for water and soil samples. Ed.: M. Rautio. The Ministry for foreign affairs of Finland. Helsinki. 1993. 130 pp. ISBN 951-47-8164-5.
7. Report: the evaluation of the PTS Trial Proficiency Test (Second Interlaboratory Comparison Test). Ed.: M. Rautio. Finnish Institute for Verification of the Chemical Weapons Convention. Helsinki. 28 March. 1995. 36 pp.
8. Александров В. Н., Емельянов В. И., Отравляющие вещества. М.: Военное изд-во. 1990. с.80.
9. Е. С. Бродский, А. Ф. Киреев, Применение масс-хроматограмм по характеристическим ионам и разностям масс ионов для детектирования и идентификации компонентов химического оружия и продуктов их разложения, ЖАХ, (в печати).



NAME: ...  
 PONA: ...  
 OF: ...



NAME: ...  
 PONA: ...  
 OF: ...

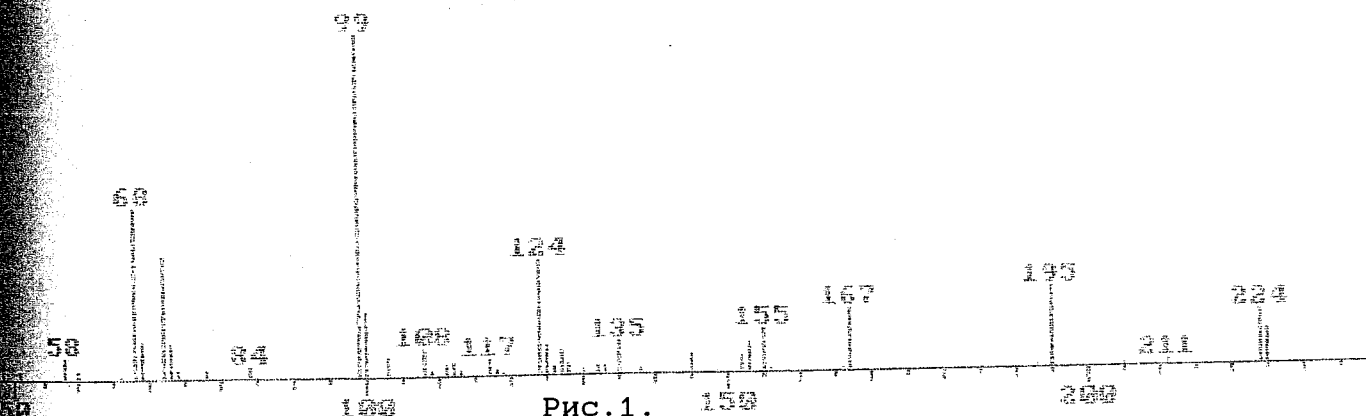


Рис. 1.

Масс-хроматограмма (1) и масс-спектр после вычитания фона (2)  
 экстракта вещества на телефонной трубке из кабинета И.Х.Кивелиди



