

На правах рукописи

ШВЕЦОВ Станислав Михайлович

**СЕЛЕКТИВНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРВИНИЛСОДЕРЖАЩИХ
СОЕДИНЕНИЙ МЫШЬЯКА В СТРОИТЕЛЬНЫХ ОТХОДАХ И В
ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ ПРИ ЛИКВИДАЦИИ БЫВШИХ
ПРОИЗВОДСТВ ЛЮИЗИТА**

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
Кандидата химических наук



Нижний Новгород, 2006

Диссертационная работа выполнена на кафедре аналитической химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Научный руководитель:

Доктор химических наук,
профессор

Зорин Аркадий Данилович

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук,
профессор

Зеленцов Сергей Васильевич

Кандидат химических наук,
профессор

Зеляев Игорь Александрович

Ведущая организация:

Нижегородский государственный технический университет
(г. Нижний Новгород)

Защита состоится «21» декабря 2006 года в _____ часов
на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам в
Нижегородском государственном университете им Н.И. Лобачевского
(603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2)

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Автореферат разослан «20» ноября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, профессор



Е.В. Сулейманов

Общая характеристика работы

Актуальность работы. В соответствии, с осуществляемой в настоящее время президентской Федеральной целевой программой «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации», бывшие производства химического оружия должны быть уничтожены не позднее 2007 г. Данное требование следует из взятых на себя Российской Федерацией обязательств перед международным сообществом. Невыполнение и срыв сроков по данному пункту повлечет за собой потерю престижа нашей страны на международной арене.

Одним из видов химического оружия подлежащего уничтожению является люизит.

На территории Советского Союза люизит производился до середины XX-го века. Эти производства осуществлялись на базе ныне существующих ОАО «Капролактам-Дзержинск» (г. Дзержинск) и ОАО «Средне-Волжский завод химикатов» (г. Чапаевск).

В процессе производства пары люизита, а так же исходных веществ для его получения по различным причинам достигали стен и других конструкций зданий производственных корпусов и адсорбировались в них. Основным строительным материалом стен зданий на ОАО «Капролактам-Дзержинск» являлся силикатный кирпич, обладающий заметной сорбционной способностью, это, вкупе с высокой адсорбционной способностью люизита, привело к тому, что люизит в течение долгих лет накапливался в стенах зданий. В некоторых фрагментах внутренних помещений количество мышьяксодержащих соединений достигало ~20000 мг/кг

Учитывая тот факт, что все корпуса ОАО «Капролактам-Дзержинск» загрязнены мышьяксодержащими веществами, любая технология уничтожения этого производства должна содержать стадию детоксикации получающихся строительных отходов. Детоксикация, однако, подразумевает собой лишь полное разложение самого боевого отравляющего вещества – люизита, который содержится в строительных материалах, но ничего не говорит о токсичности образующихся продуктов разложения – отходов детоксикации. Все эти вещества, не обладая кожно-нарывным действием, по-прежнему могут являться токсичными и угрожать экологической безопасности.

Следовательно, необходима утилизация отходов, получающихся после детоксикации. Самым простым выходом из ситуации было бы создание полигона по захоронению отходов детоксикации. Однако этот же путь и весьма дорогой и, кроме того, самый неприемлемый для экологии и общественности. Ибо создание любого объекта для хранения токсичных

веществ угрожает экологической безопасности региона и вызывает бурный протест жителей близлежащих населенных пунктов.

Менее очевидный, но более экономически эффективный и экологически безопасный путь состоит в создании технологии детоксикации строительных отходов от разрушения зданий с получением на выходе нетоксичного продукта (5 класс опасности для окружающей среды). Такой продукт уже не нуждается в специальном полигоне для захоронения, а поэтому не нужны крупные финансовые затраты на создание последнего (порядка ~350 млн. руб.) При использовании подобного продукта исключены токсичные утечки в окружающую среду вследствие отсутствия токсичных веществ (или их подвижных форм).

В связи с актуальностью данной проблемы российскими и зарубежными учеными предложен ряд технологий детоксикации строительных отходов бывших производств лонзита:

1. Метод щелочного гидролиза (ГосНИИОХТ г.Москва) заключается во взаимодействии лонзита с раствором гидроокиси натрия. После детоксикации образуется воднорастворимая соль арсенита натрия (Na_3AsO_3). Получающиеся в процессе сточные воды подвергаются дальнейшей детоксикации путем осаждения мышьяка в виде труднорастворимых солей. Недостатками этой технологии является большое количество образующихся сточных вод, которые так же необходимо детоксифицировать и большая трудоемкость процесса. Кроме того, необходимо строительство полигона для захоронения образующихся отходов.

2. Метод детоксикации с помощью аминокислотной композиции (ЗАО «Металлхим-Прогресс», г. Москва) В основу детоксикации лонзита адсорбированных строительными материалами положен принцип связывания токсичных соединений с аминокислотной композицией - смеси жидких гидратов натриевых солей аминокислот и гидроокиси натрия с добавками жидких гидратов натриевых солей низкомолекулярных пептидов, служащих катализаторами процесса - с образованием водо-нерастворимых соединений (комплексов) III-го, IV-го классов опасности. Рецептuru является отходом производства меха, кожи и т.д. Главными недостатками этого метода являются высокая токсичность самой рецептуры (рецептура содержит в больших количествах хром) и необходимость строительства полигона по захоронению отходов.

3. Метод термической десорбции (IRH Engineering - Франция) Детоксикация строительных материалов осуществляется путем их высокотемпературной обработки, в процессе которой летучие соединения мышьяка десорбируются из матрицы. Газовая фаза вместе с десорбированными мышьяком содержащими соединениями поступает в

раствор натриевой щелочи, превращаясь в арсениты натрия. После чего арсениты натрия осаждаются из водных растворов с помощью солей железа. Отходы технологии отправляются для захоронения на полигон. Основные *недостатки*: способ энергоемок и также принципиально не может обеспечить переработку всего объема строительных материалов зараженных мышьяком в требуемые сроки, вследствие недостаточно высокой производительности, необходимо строительство полигона по захоронению отходов.

Итак, наиболее слабыми сторонами предложенных технологий являются токсичность образующихся в процессе детоксикации отходов и необходимость строительства дорогостоящего полигона для их захоронения.

Несмотря на существование различных предложенных технологий детоксикации строительных материалов в настоящее время полностью отсутствуют сведения о молекулярном составе мышьяксодержащих загрязнителей в строительных материалах зданий бывших производств люизита. С момента открытия люизита известно, что он весьма неустоек под воздействием окружающей среды. Так следует ли ожидать, что по прошествии 50 лет, подвергаясь всевозможным воздействиям извне, люизит в строительных материалах сохранился в неизменном виде? Не мог ли он разложиться на ряд продуктов имеющих совершенно другие химические и физико-химические свойства? Ответ на эти вопросы позволит не только существенно скорректировать данные о классе опасности строительных материалов зданий бывших производств люизита, но и по-новому подойти к созданию технологии детоксикации этих материалов.

Кроме того, любая технология должна иметь соответствующее аналитическое сопровождение, для постоянного мониторинга происходящих технологических процессов детоксикации и состояния воздуха рабочей зоны. Актуальность создания новых методик определения люизита в воздухе рабочей зоны детоксикации строительных материалов диктуется необходимостью снижения риска для рабочего персонала и устранение возможности загрязнения окружающей среды. При этом желательно, чтобы методика могла быть достаточно экспрессной и реализована в автоматическом режиме. Ни одна из известных в литературе методик не удовлетворяет этим требованиям.

Цель и основные задачи исследования

Целью настоящей работы являлось установление молекулярного состава компонентов, образующихся в результате превращений попавшего в строительные материалы люизита более 50 лет назад; разработка методики раздельного определения мышьяксодержащих продуктов находящихся в силикатном кирпиче; разработка основ технологии детоксикации кирпича зараженного мышьяксодержащими загрязнителями; разработка методики

определения хлорвинилсодержащих соединений мышьяка в воздухе рабочей зоны детоксикации строительных отходов.

Научная новизна исследования

Впервые изучены процессы, происходящие с люизитом при попадании в силикатный кирпич. Ранее подобные процессы в литературе не описывались. Выявлены и изучены продукты частичного и полного гидролиза люизита в силикатном кирпиче. Полученные данные позволяют по-другому взглянуть на токсичность и класс опасности строительных материалов, бывших производств люизита. На основании этих данных предложена методика раздельного определения люизита и продуктов его превращений в строительных материалах.

Разработаны основы технология детоксикации строительных материалов с использованием раствора цемента. Главные преимущества технологии – простота, безотходность, отсутствие необходимости строительства специального полигона для захоронения получаемых продуктов.

Разработана методика газо-хроматографического определения хлорвинилсодержащих соединений мышьяка в воздухе рабочей зоны детоксикации строительных материалов по характеристическим компонентам – продуктам его термического разложения. Определены оптимальные условия анализа.

Впервые предложена методика определения хлорвинилсодержащих соединений мышьяка в воздухе рабочей зоны по детоксикации строительных материалов, сочетающая в себе низкий предел обнаружения, высокую скорость анализа, пригодную для исполнения в автоматическом режиме.

Практическая значимость исследования

Работа проводилась по целевому договору с ОАО «Капролактам-Дзержинск».

Предложена методика раздельного определения люизита и продуктов его превращений в силикатном кирпиче. С ее помощью определен качественный и количественный состав мышьяксодержащих загрязнителей в строительных материалах бывших производств люизита. Полученные данные были использованы при создании основ технологии детоксикации строительных материалов.

Разработанная технология детоксикации строительных материалов бывшего производства люизита прошла Государственную экологическую экспертизу Управления по технологическому и экологическому надзору Ростехнадзора по Нижегородской области, по результатам которой выдано положительное заключение об использовании ее на ОАО «Капролактам-Дзержинск».

Предложена методика газохроматографического определения хлорвинилсодержащих соединений мышьяка в воздухе рабочей зоны детоксикации строительных материалов. Методика позволяет определять хлорвинилсодержащие соединения мышьяка в воздухе рабочей зоны на уровне ПДК. Основными преимуществами предложенной методики перед аналогами является небольшое время анализа и возможность осуществления ее в автоматическом режиме с использованием персонального компьютера.

Положения выносимые на защиту:

1. Изучение молекулярного состава мышьяксодержащих соединений в строительных материалах зданий бывшего производства лонзита.
2. Методика раздельного определения лонзита и продуктов его превращений в строительных материалах.
3. Основы технологии детоксикации строительных материалов зданий бывшего производства лонзита.
4. Методика определения хлорвинилсодержащих соединений мышьяка в воздухе рабочей зоны детоксикации строительных материалов бывшего производства лонзита.

Апробация работы: Результаты работы обсуждались на III Научно-практической конференции «Научно-технические аспекты обеспечения безопасности при уничтожении, хранении и транспортировке химического оружия», Москва, 2006, V Московский международный салон инноваций и инвестиций, Москва, 2005; Всероссийской конференции аспирантов и студентов по приоритетному направлению «Рациональное природопользование», Ярославль (2005); IX Нижегородской сессии молодых ученых (физика, химия, медико-биологические науки), Нижний Новгород (2004); Седьмой конференции молодых ученых-химиков Нижнего Новгорода, Нижний Новгород (2004); XVII межвузовской студенческой конференции «Актуальные проблемы естествознания», М.-Нижний Новгород (2004)

Публикации. По теме диссертации опубликовано 2 статьи, 7 тезисов и 4 материала докладов. На поданную заявку на патент «Способ детоксикации фрагментов разрушенных производственных зданий загрязненных лонзитом и продуктами его превращений» (Заявка на выдачу патента РФ №2004137403 от 21.12.2004) получен положительное заключение.

Структура и объем работы: Работа состоит из 152 страниц машинописного текста, 25 рисунков и 32 таблицы

Основное содержание работы

Введение

Во введении рассматривается современное состояние проблемы уничтожения химического оружия. Кратко рассмотрена история от возникновения боевых отравляющих веществ до подписания международной Конвенции по запрещению химического оружия. Рассмотрен путь к уничтожению этого вида оружия массового поражения в Российской Федерации и препятствия, возникающие на этом пути. Выделен круг нерешенных задач ставших целью диссертационной работы.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Обзор литературных данных включает в себя описание физических и химических свойств люизита, рассмотрение известных из литературы методик определения люизита в воздухе рабочей зоны детоксикации строительных материалов бывших производств люизита и в твердых матрицах (строительные материалы, почва и т.д.), краткое изложение наиболее значимых технологий детоксикации строительных материалов бывших производств люизита. В конце литературного обзора представлено краткое описание химии цемента и процессов, происходящих при схватывании и затвердевании цементной массы. Последнее имеет прямое отношение к предложенной технологии детоксикации строительных материалов, загрязненных мышьяксодержащими веществами, с помощью цементного раствора.

Глава 2. ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ЛЮИЗИТА ПРИ ПОПАДАНИИ В СИЛИКАТНЫЙ КИРПИЧ И МОЛЕКУЛЯРНОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЙ

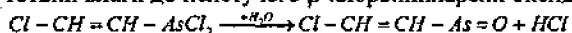
Загрязнение строительных материалов цехов при производстве люизита может быть осуществлено летучими мышьяксодержащими соединениями, такими как люизит и хлорид мышьяка. Попадая в кирпич, летучие соединения мышьяка претерпевают химические превращения с образованием соединений прочно связанных с материалом кирпича и накапливающихся со временем.

Однако ранее такие процессы не то что не описывались, но даже не упоминались в литературе. Так по литературным данным и из технических отчетов мониторинга состояния бывших производств люизита следует, что

строительные материалы этих производств загрязнены только люизитом и неорганическими соединениями мышьяка.

Чтобы разобраться в происходящих превращениях люизита в кирпиче был использован комплекс физико-химических методов анализа.

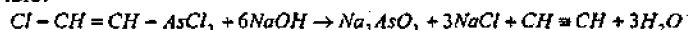
Как уже было сказано, люизит очень быстро гидролизуеться в присутствии влаги до нелетучего β-хлорвиниларсини оксида



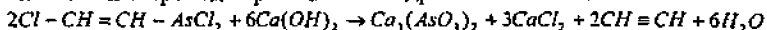
Оксид β-хлорвиниларсина представляет собой нелетучее белое кристаллическое вещество с температурой плавления 143°C для транс-изомера и 131°C для цис-изомера. Плавление происходит с разложением. β-хлорвиниларсиниоксид не растворяется в воде, но хорошо растворяется в органических растворителях.

Наличие щелочных компонентов позволяет гидролизу люизита пройти с большей скоростью и более глубоко с образованием арсенитов соответствующих металлов.

Так достаточно легко и полностью люизит реагирует с натровой щелочью:



Аналогично проходит реакция и с гидроокисью кальция:



Известно, что кирпич получают прессованием при повышенной температуре смеси извести (5-10%), песка (90-95%) и воды. В результате получается кристаллический материал, состоящий из гидросиликатов различного состава. Однако в составе кирпича присутствует так же свободная гидроокись кальция, которая представляет собой остаток неполного гашения извести. Она и является источником щелочной среды.

Действительно pH водной вытяжки из кирпича имеет слабощелочную среду. Кроме того, материал кирпича способен поглощать и удерживать влагу в количестве 10-20% массовых. Исходя из этого, можно предположить, что люизит, при попадании в кирпич, будет подвержен воздействию щелочной среды.

Содержание общего мышьяка в пробах кирпича взятого из цеха по производству люизита, определенное с помощью образования мышьяк-молибденовой сини с фотометрическим окончанием (Немодрук А.А. Аналитическая химия мышьяка. М., 1976), составляет ~10 000 мг/кг.

Анализ тех же проб кирпича на хлорвинилсодержащие соединения мышьяка (люизит, оксид люизита) по методике щелочного гидролиза с последующим газо-хроматографическим определением выделяющегося ацетилена, показал, что их общее содержание достигает лишь ~270 мг/кг (в пересчете на люизит). Данная методика дает интегральный отклик на люизит и продукты его превращения имеющие хлорвинильную группу.

Для отделения летучего органического соединения мышьяка, каким является люизит, от содержащихся в кирпиче нелетучих продуктов гидролиза был использован метод вакуумной экстракции из материала кирпича при повышенной температуре. Установка, в которой осуществлялся указанный процесс, представлена на рисунке 1

Эксперимент проводился следующим образом. Кирпич, зараженный мышьяком, измельчали в фарфоровой ступке до частиц размером 0,1-1 мм. Навеску кирпича помещали в круглодонную колбу, последнюю закрывали пробкой с газоотводной трубкой и ставили на водяную баню при температуре 90°C. Колбу предварительно соединяли со стеклянной ловушкой. Вводили 2

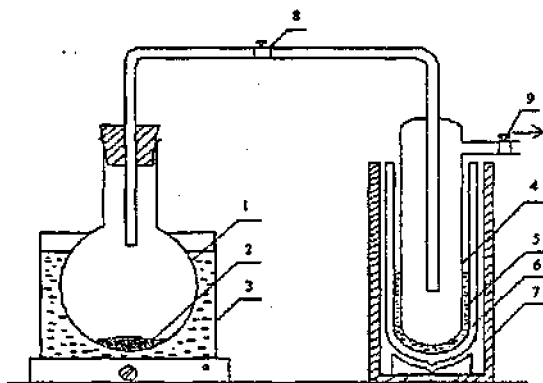


Рис. 1

Установка для вакуумной экстракции люизита из твердых матриц

1 – круглодонная колба; 2 – проба кирпича; 3 – водяная баня; 4 – ловушка; 5 – жидкий азот; 6 – сосуд Дьюара; 7 – футляр для сосуда Дьюара; 8,9 – краны

мл хлороформа в ловушку и опускали ее в сосуд Дьюара, следя за тем чтобы дно ловушки не менее чем на 1,5-2 см было погружено в жидкий азот. Включали вакуумный насос и медленно понижали давление в колбе, открывая кран 8, во избежание попадания мелкой кирпичной пыли в ловушку. После откачки воздуха до давления 0,1 мм.рт.ст. кран 9 закрывали и выдерживали систему в течение 30 мин. Затем отсоединяли от колбы ловушку, содержимое последней размораживали и хлороформный раствор переливали в колбочку на 100 мл. Ловушку и соединительные трубки промывали дважды хлороформом и смывы сливали в указанную выше

колбочку. Затем хлороформный раствор анализировали на мышьяк. Для чего к хлороформному раствору приливали равный объем 20%-ого раствора едкого натра, колбочку помещали в водяную баню и выпаривали хлороформ, остаток представляющий собой водную фазу анализировали спектрофотометрически на содержание мышьяка по методике, основанной на образовании мышьяк-молибденовой сини. После этого количество найденного мышьяка пересчитывали на люизит.

Люизит в силикатном кирпиче не обнаружен до уровня концентраций 0,05 мг/кг. Эффективность извлечения люизита из материала кирпича была проверена путем проведения вакуумной экстракции люизита из различных матриц. На матрицу наносили раствор люизита в хлороформе и проводили вакуумную экстракцию. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты проверки полноты вакуумной экстракции люизита из различных матриц (масса навески 10 г, n=5, f=0,95)

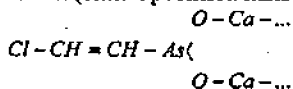
	Матрица	Введено люизита, мкг	Найдено люизита в ловушке, мкг	Найдено люизита в матрице, мкг
1	Инертон АW	225	210±40	<0,5*
2	Полисорб 1	225	210±40	<0,5*
3	Песок, промытый азотной кислотой и высушенный	225	200±40	<0,5*
4	Кирпич естественной влажности	225	50±10	170±30
5	Без матрицы	225 8	210±40 8,0±2,0	<0,5*

* - минимальное количество мышьяка (в пересчете на люизит), которое обнаруживается по методике мышьяк-молибденовой сини

Из таблицы видно, что люизит практически полностью (в пределах ошибки эксперимента) переходит в ловушку, в случае, когда в колбе присутствует инертный носитель (Инертон АW, полисорб-1, речной песок, обработанный азотной кислотой, промытый дистиллированной водой и высушенный). На кирпичной матрице люизит частично или полностью остается, что может быть объяснено тем, что люизит успевает гидролизаться и перейти в нелетучую форму под действием щелочных компонентов и влаги.

Были проведены исследования направленные на извлечение дочернего продукта люизита — оксида люизита — с помощью экстракции последнего органическими растворителями (смесью гексан-этанол в соотношении 3:1 или хлороформом). Полученные растворы анализировались на мышьяк. В полученных экстрактах мышьяксодержащих веществ не обнаружено.

Результаты свидетельствуют о том, что в течение времени существования зданий произошли глубокие изменения не только с люизитом, но и с оксидом люизита. Процесс, видимо, заканчивается образованием неорганических соединений (типа арсенита кальция) и соединением:



содержащим винильную группу и зафиксированным химически в кирпиче. Наличие последнего продукта, скорее всего, обусловлено взаимодействием оксида люизита с гидроокисью кальция

Именно наличием этого продукта объясняется тот факт, что кирпич дает отклик в виде ацетилена при анализе по методике щелочного гидролиза с последующим газо-хроматографическим определением выделяющегося ацетилена, но любые попытки извлечь соединения, содержащие хлорвинильную группу, путем жидкостной экстракции оканчиваются неудачей.

Для получения более полной картины был изучен состав продуктов образующихся при искусственном загрязнении кирпича люизитом после 10 минутной выдержки.

Для эксперимента был взят чистый, незагрязненный мышьяком силикатный кирпич (предварительный анализ показал в нем отсутствие мышьяка до концентрации $1 \cdot 10^{-5} \%_{\text{масс}}$). В навеску кирпича (10г) вносили 2 мл раствора люизита в хлороформе (концентрация люизита 1,5; 4; 15 мг/мл). Содержимое колбы перемешивали. Систему выдерживали не менее 10 минут (чтобы дать люизиту возможность частично гидролизаться до своих дочерних продуктов). После чего проводили последовательный анализ проб на содержание люизита, β -хлорвиниларсиноксида, хлорвинилсодержащих соединений связанных с материалом кирпича и неорганических соединений.

При этом из пробы кирпича сначала методом вакуумной экстракции извлекался и определялся люизит, затем методом жидкостной экстракции отделялся и определялся β -хлорвиниларсиноксид, после чего проба делилась на две части в первой из которых определяли содержание хлорвинилсодержащих соединений связанных с материалом кирпича по газо-хроматографической методике по выделяющемуся при щелочном гидролизе ацетилену, а в другой общее содержание мышьяка по фотометрической методике с использованием мышьяк-молибденовой сини. Результаты последнего определения представляли собой, по сути, суммарное содержание неорганических соединений мышьяка и хлорвинилсодержащих соединений связанных с материалом кирпича. Поэтому, для определения их отдельного содержания достаточно было вычесть одно из другого.

Результаты анализа в пересчете на люизит представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Состав продуктов превращения люизита при контакте с силикатным кирпичом. Время выдержки 10 ± 1 минут (данные пересчитаны на люизит)
 $n=3; p=0,95$

Введено люизита, мг	Люизит	Оксид люизита	Хлорвинилсодержащие соединения мышьяка связанные с кирпичом	Неорганические соединения мышьяка	Найдено в сумме, мг
3	$0,05 \pm 0,01$	$0,7 \pm 0,1$	$0,40 \pm 0,04$	$2,0 \pm 0,3$	3,15
8	$0,20 \pm 0,02$	$1,2 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,1$	$5,0 \pm 0,8$	7,6
30	$0,80 \pm 0,08$	$7,0 \pm 1,0$	$6,0 \pm 0,6$	$18,0 \pm 3,0$	31,80

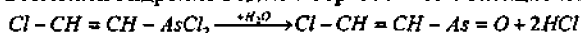
Из таблицы видно, что люизит неустойчив в условиях эксперимента и энергично переходит в дочерние продукты.

Рассмотрим еще раз поэтапно процессы, протекающие с люизитом и при попадании в силикатный кирпич:

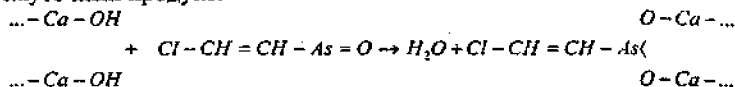
1. Силикатный кирпич содержит в своем составе оксид кальция и способен поглощать влагу в количестве 10-20% массовых. При поглощении влаги происходит взаимодействие ее с оксидом кальция в результате получается гидроксид кальция:



2. При попадании в силикатный кирпич люизит претерпевает превращения с образованием нелетучих продуктов. На первом этапе возможен гидролиз водой с образованием оксида люизита

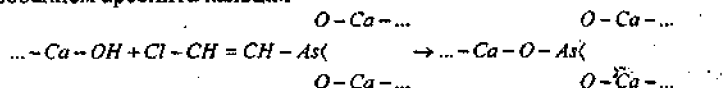


3. На втором этапе происходит более глубокий гидролиз с участием гидроксида кальция встроенной в структуру кирпича, вначале образуется промежуточный продукт:



связанный со структурой кирпича, но всё еще обладающий хлорвинильной группировкой. Поэтому дает оклик на стандартную методику определения хлорвинилсодержащих соединений мышьяка основанную на хроматографическом определении ацетилена выделяющегося при щелочном гидролизе.

3. Далее происходит полный гидролиз всех последнего соединения с образованием арсенита кальция



Кроме того, мышьяксодержащие вещества взаимодействуют со свободной гидроксидом кальция:



Следовательно, в кирпиче строительных конструкций цехов по производству люзита присутствуют только нелетучие продукты гидролиза люзита в т.ч. связанные со структурой кирпича. Их качественный и количественный состав зависит от множества условий: время нахождения в материале кирпича, температура, влажность и т.д.

Глава 3. РАЗДЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЮЗИТА И ПРОДУКТОВ ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЙ В СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ ЗДАНИЙ БЫВШЕГО ПРОИЗВОДСТВА ЛЮЗИТА

Как было показано, мышьяксодержащие вещества в кирпиче представлены целым рядом продуктов, которые образуются при попадании люзита в силикатный кирпич.

Известные методики не позволяют селективно определять все эти продукты в строительных материалах. Более того, общепринятая методика определения люзита в строительных материалах по количеству образующегося в результате щелочного гидролиза ацетилена а priori дает завышенные результаты по люзиту, поскольку аналитический сигнал принимаемый за люзит может относиться так же к продуктам его превращения.

Следовательно, раздельное определение люзита и продуктов его превращений должно включать четыре стадии посвященных:

первая - определению люзита;

вторая - оксида люзита (окиси β-хлорвиниларсина);

третья - мышьякорганических соединений имеющих винильную группу и связанных химически с материалом кирпича

четвертая - неорганических соединений мышьяка - арсениты металлов.

1-ая стадия:

представляет собой вакуумную экстракцию люзита при повышенной температуре, процедура проведения которой описана в предыдущей главе.

2 стадия.

В колбу 1 с кирпичом (рис.1), после удаления люзита, добавляли 10 мл хлороформа и встряхивали смесь в течение не менее 10 минут. Хлороформный слой сливали, обработку кирпича хлороформом повторяли еще дважды. При этом в экстракт переходят мышьякорганические вещества, молекулы которых имеют в своем составе винильную группу и не связаны химически с материалом кирпича. Экстракты объединяли и определяли в них

содержание мышьяка спектрофотометрическим методом с использованием мышьякмолибденовой сини и пересчитывали полученные результаты на оксид люизита.

3 стадия.

Пробу кирпича после трехкратной экстракции хлороформом анализировали на содержание соединений мышьяка, содержащих винильную группу следующим образом. Навеску кирпича (1г) помещали в пенициллиновый пузырек объемом 15 мл, закрывали пробкой. Затем через пробку шприцем отбирали 5 см³ воздуха и вводили 5 см³ 30%-го раствора натровой щелочи. Пузырек выдерживали 30 мин при температуре 50°С при постоянном перемешивании. После чего шприцем отбирали 1 см³ газовой фазы и вводили в испаритель хроматографа. В пузырек вводили шприцем 1 см³ дистиллированной воды. Операцию повторяли еще дважды. По количеству выделившегося ацетилена оценивали содержание соединений мышьяка, имеющих в своем составе хлорвинильную группу и связанных со структурой кирпича, в пересчете на люизит.

4 стадия.

Проба кирпича, после трехкратной экстракции хлороформом из стадии 2, обрабатывалась 20% раствором едкого натра. Для чего к 5 г кирпича приливали 10 мл 20%-го раствора натровой щелочи, нагревали на кипящей водяной бане при перемешивании в течение 30 мин. Раствор отделяли от осадка фильтрацией через бумажный фильтр «синяя лента». Осадок на фильтре промывали 5%-ным раствором натровой щелочи, промывные воды объединяли с фильтратом и анализировали на содержание мышьяка спектрофотометрически по методике с использованием мышьякмолибденовой сини. Результаты, полученные в третьей стадии, вычитали из результатов четвертой. Полученная разность представляла собой содержание в пробе мышьяка в виде неорганических соединений.

Проверка правильности вакуумной экстракции люизита была проведена методом «введено-определено». В пустую круглодонную колбу установки (рис.1) вводилось расчетное количество раствора люизита в хлороформе, и проводилась вакуумная экстракция. После чего содержимое ловушки анализировалось по приведенной выше методике. Результаты определения люизита представлены в таблице 3. Из таблицы видно, что люизит в отсутствие веществ, способных с ним взаимодействовать, полностью экстрагируется в ловушку, и результаты воспроизводятся с удовлетворительной точностью.

Таблица 3

Результаты проверки метода вакуумной экстракции при определении люизита методом «введено-определено» ($n=3$; $p=0,95$)

Введено люизита, мкг	Определено люизита, мкг	Погрешность определения, %
26,0	25,7	20
19,5	18,2	
13,0	12,4	
10,5	9,1	

Разработанная методика позволяет в четыре стадии определять количественно люизит, β -хлорвиниларсиноксид, винилсодержащие соединения мышьяка связанные с материалом кирпича и неорганический мышьяк. Предел обнаружения по люизиту, рассчитанный из колебаний сигнала холостого опыта, составляет 0,05 мг/кг при массе пробы 10 г. Погрешность определения не более 20%. Для строительных материалов значения ПДК люизита в них отсутствует, поэтому в качестве ориентировочной применяют ПДК люизита в почве равную 0,1 мг/кг.

По разработанной методике были проанализированы многочисленные реальные пробы кирпича, взятые с различных участков стен цеха бывшего производства люизита. Результаты двух из них представлены в таблице 4.

Таблица 4.

Результаты определения люизита и продуктов его превращений в строительных материалах конструкций зданий бывшего производства люизита ($n=3$; $p=0,95$)

Определяемое вещество	Концентрация, мг/кг		С _{пр.} , мг/кг	Погрешность определения, %
	Проба №1	Проба №2		
Люизит	<0,05	<0,05	0,05	-
Оксид β -хлорвиниларсина	20	<0,05	0,05	27
Хлорвинилсодержащие соединения мышьяка, связанные со структурой кирпича	130*	270*	0,04	15
Неорганические соединения мышьяка	9900	10000	0,01	11

*-данные приведены в пересчете на люизит

Наиболее важным выводом из проведенного исследования является установление факта *отсутствия молекулярного люизита* в строительных материалах зданий бывшего производства люизита, что существенно меняет установившееся мнение о характере загрязненности цехов этих производств.

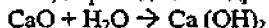
Глава 4. РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ ДЕТОКСИКАЦИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ БЫВШЕГО ПРОИЗВОДСТВА ЛЮИЗИТА

Известно что за время работы в строительных материалах стен производственных корпусов ОАО «Капролактам-Дзержинск» накопилось значительное количество токсичных мышьяксодержащих веществ (как органических так и неорганических), таким образом, невозможен простой снос данных корпусов. Необходима детоксикация строительных отходов и их последующая утилизация. Недостатками известных технологий детоксикации является большое количество образующихся отходов, их высокий класс опасности, и необходимость их захоронения на специально построенном полигоне.

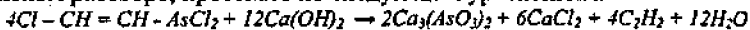
В данной главе рассматриваются основы технологии детоксикации строительных материалов с помощью раствора цемента.

Известно, что цементный раствор имеет щелочную реакцию, благодаря высокому содержанию в нем оксида кальция (до 60%). Водная вытяжка из цемента имеет pH=10-12. Естественным является использование щелочных свойств цементов в качестве агента детоксикации мышьяксодержащих соединений. В качестве дегазирующего агента в растворе цемента используется гидроксид кальция.

При приготовлении цементного раствора оксид кальция, содержащийся в цементах, переходит в гидроксид кальция.



Реакции всех возможных форм мышьяксодержащих соединений в кирпиче (кроме арсенита кальция) с гидроксидом кальция, содержащемся в цементном растворе, протекает по следующим уравнениям:



При затвердевании цементного раствора, до тех пор, пока присутствует гидроксид кальция, протекает реакция гидролиза хлорвинилсодержащих соединений мышьяка до арсенита кальция. Процесс затвердевания цементного раствора может занимать несколько дней.

Таким образом, при цементировании отходов строительных материалов, происходит полное переведение всех мышьяксодержащих

соединений в арсениты кальция и последующая фиксация всех соединений мышьяка в цементе в виде нерастворимых комплексов.

Однако, арсениты и арсенаты кальция имеют некоторую растворимость в воде. Литературные данные о растворимости указанных соединений в воде приведены в таблице 5.

Таблица 5

*Предельная растворимость в воде арсенитов и арсенатов кальция**

Соединение	Температура °С	Растворимость	
		% масс.	г/дм ³
$\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$	20	0,09	0,9
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	17	0,012	0,12
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	90	0,028	0,28
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$	35	0,012	0,12

*-Копылов, Н.И. Мышьяк/ Н.И.Копылов, Ю.Д. Калинин. - Новосибирск: Сибирское университетское издательство, 2004

Как видно из таблицы 5, растворимость арсенитов и арсенатов кальция превышает ПДК мышьяка в воде (0,05 мг/дм³).

Таким образом, недостаточно лишь перевести все формы мышьяка в арсениты кальция, ибо при этом будет наблюдаться вымывание мышьяка из конечного продукта в количестве превышающем ПДК.

Однако обратимся к процессу схватывания цемента и образованию цементного камня.

В процессе затвердевания цемента в цементном растворе образуются очаги кристаллизации гидроокиси кальция. До кристаллизации часть гидроокиси кальция расходуется на реакции с мышьяксодержащими соединениями. Арсениты кальция способны сокристаллизовываться с гидроокисью кальция. Таким образом, образующиеся в результате затвердевания цемента кристаллы гидроокиси кальция будут содержать в качестве включения арсениты кальция. На более поздних стадиях затвердевания образовавшиеся кристаллы гидроокиси кальция и арсенита кальция обволакивает слой геля гидросиликата кальция, который по прошествии двух часов становится непроницаемым для воды. Данный гель заполняет пространство между кристаллами гидроксида кальция и, затвердев, служит тем самым связующим звеном, придающим прочность цементному камню. Итак, мы видим, что образовавшийся при детоксикации мышьяксодержащих соединений арсенит кальция сокристаллизовывается с избытком гидроокиси кальция и более того прочно закрыт от доступа воды водонепроницаемым слоем твердых гидросиликатов кальция. Таким образом,

и без того небольшая вымываемость арсенита кальция из конечного продукта снижается вследствие капсуляции его в зернах цементного камня.

Были проведены исследования влияния различных факторов (температура, время пропитки) на скорость и полноту разложения мышьяксодержащих веществ имеющих винилхлоридную группу в строительных материалах под воздействием раствора цемента. Скорость разложения хлорвинилсодержащих соединений в кирпиче падает в ряду температур 20-55-70°C. При 20°C 80% хлорвинилсодержащих соединений разлагаются уже в течение 30 минут, а полное их разложение достигается через 2 часа. В результате наиболее оптимальными признаны следующие условия:

Температура детоксикации: 20°C

Время детоксикации: 2 часа

Технология детоксикации строительных материалов с помощью раствора цемента может быть представлена следующими стадиями:

1. Измельчение строительных материалов в дробилках до получения кусков размером не более 40 мм.
2. Приготовление цементного теста в пропорциях, отвечающих достижению бетоном требуемой прочности
3. Добавление в полученное тесто измельченных строительных отходов и перемешивание в автобетоносмесителе в течение 2х часов
4. Полученную бетонную массу направляют по месту назначения.

Сравнительная характеристика разработанной и известных технологий детоксикации строительных материалов бывшего производства люизита представлена в таблице 6.

Таблица 6

Сравнительная характеристика разработанной и известных технологий детоксикации строительных материалов бывшего производства люизита

Технология	Токсичность образующихся отходов	Необходимость полигона для захоронения
Метод щелочного гидролиза	4й класс опасности	Да
Детоксикации с помощью аминокислотной композиции	3-4й класс опасности	Да
Метод термодесорбции	Не определялся	Да
Детоксикация с помощью цементного раствора	5й класс опасности	Нет

Образцы бетона, полученные по описанной технологии, были подвергнут биологическому тестированию в специализированной лаборатории (Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.510104). Результат: бетон отнесен к пятому классу токсической опасности отходов для окружающей природной среды в соответствии с табл.4 главы III «Критерии отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей среды» (утв. Приказом МПР РФ от 15 июня 2001 г. № 511)

По полученным научным результатам выданы исходные данные для проектирования производственного комплекса по детоксикации строительных материалов загрязненных мышьяксодержащими веществами. По этим данным выполнен проект «Ликвидация последствий деятельности бывших объектов по производству химического оружия на ОАО «Капролактам» г. Дзержинск, Нижегородской области, III очередь строительства» Проектная документация прошла Государственную экологическую экспертизу Управления по технологическому и экологическому надзору Ростехнадзора по Нижегородской области, по результатам которой выдано положительное заключение об использовании ее на ОАО Капролактам-Дзержинск

Глава 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРВИНИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ МЫШЬЯКА В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ ДЕТОКСИКАЦИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ КОНСТРУКЦИЙ ЗДАНИЙ БЫВШЕГО ПРОИЗВОДСТВА ЛЮИЗИТА

Данная глава посвящена разработке методики определения хлорвинилсодержащих соединений мышьяка в воздухе рабочей зоны детоксикации строительных материалов бывшего производства люизита. Недостатками известных методик являются – трудоемкость, длительность и трудность для автоматизации. Так же указывается, что основная проблема при создании методики определения хлорвинилсодержащих соединений мышьяка в воздухе рабочей зоны лежит в области пробоподготовки – т.е. перевода их в удобную аналитическую форму.

Решение этой задачи оказалось возможным при использовании термораспада как безреагентного способа перевода хлорвинилсодержащих соединений мышьяка в удобную аналитическую форму.

При термораспаде хлорвинилсодержащих соединений мышьяка образуется специфический набор летучих органических веществ, качественный и количественный состав которого определяется условиями термораспада (температура, материал реактора, время термораспада). Выделив из спектра этих веществ, так называемые характеристические

компоненты, по их количеству в продуктах термораспада можно судить о содержании хлорвинилсодержащих соединений мышьяка в пробе. Разделение и количественное определение продуктов термораспада осуществляется газохроматографическим методом.

Схема определения содержания хлорвинилсодержащих соединений мышьяка в воздухе рабочей зоны заключается в следующем:

1. Отбор пробы воздуха проводится путем прокачки определенного объема его через ловушку наполненную сорбентом, где хлорвинилсодержащие соединения мышьяка концентрируются;
2. Нагрев ловушки до определенной температуры, при которой происходит их термораспад;
3. При достижении полного превращения хлорвинилсодержащих соединений мышьяка, следует ввод продуктов термораспада в хроматографическую колонку;
4. Хроматографическое разделение компонентов смеси. По времени удерживания характеристического хроматографического пика устанавливается наличие интересующего нас компонента;
5. По параметрам этого пика определяется содержание хлорвинилсодержащих соединений мышьяка в пробе;

Термораспад хлорвинилсодержащих соединений мышьяка был ранее изучен в лаборатории Прикладной химии и экологии НИИ Химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского.

По данным масс-спектрометрического анализа набор низкокипящих продуктов термораспада представлен углеводородами (предельные и непредельные C_2-C_8) и хлорированными углеводородами (винилхлорид, хлористый этил, хлористый метил, дихлорэтен и др.).

Наилучшими условиями термораспада при которых достигается полное превращение хлорвинилсодержащих соединений мышьяка с максимальным выходом хлорорганических веществ являются – реактор наполненный силихромом С-80, нагревание в интервале температур от $50^{\circ}C$ до $300^{\circ}C$ в течение 10 мин и выдержка при $300^{\circ}C$ в течение 20 мин.

Из всего спектра хлорорганических продуктов термораспада нами был выбран винилхлорид, по следующим причинам:

- Винилхлорид обладает малой температурой кипения, а, следовательно, время его удерживания в хроматографической колонке будет невелико, что позволяет сократить время анализа по сравнению с другими хлорированными углеводородами;

- Винилхлорид является первичным продуктом термодеструкции хлорвинилсодержащих соединений мышьяка, в то время как остальные хлорорганические вещества являются вторичными продуктами превращения самого винилхлорида и их концентрации не связаны напрямую с концентрацией хлорвинилсодержащих соединений мышьяка в пробе;

Для детектирования винилхлорида в процессе газохроматографического анализа был использован фото-ионизационный детектор (ФИД). Этот детектор является высокочувствительным на хлорсодержащие вещества, имеющие малый потенциал ионизации. В силу специфики конструкции он обладает малой чувствительностью к веществам, имеющим потенциал ионизации выше, чем энергия излучения ионизирующего источника детектора, и, таким образом, такие продукты как ацетилен, метан, этилен и т.д. которые в заметных количествах выделяются при термораспаде хлорвинилсодержащих соединений мышьяка, данным детектором не регистрируются. Тем самым использование ФИДа не только понижает предел обнаружения по винилхлориду (по сравнению с традиционным пламенно-ионизационным детектором), но и повышает селективность определения.

Для уменьшения времени анализа необходимо избегать загрязнения хроматографической колонки, где производится разделение винилхлорида и других продуктов термораспада хлорвинилсодержащих соединений мышьяка, высококипящими компонентами термораспада. Для этого был использован двухколоночный метод, заключающийся в следующем. В аналитическую линию последовательно включаются колонка К1 — хорошо удерживающая высококипящие вещества, но легко пропускающая низкокипящие, и колонка К2 — предназначенная для разделения низкокипящих компонентов термораспада хлорвинилсодержащих соединений мышьяка.

Разделение осуществляется в режиме программирования температуры. Режим включает две изотермические стадии. Температура первой стадии 80°C, длительность 350 секунд — за это время легколетучие продукты термораспада успевают пройти через колонку К1 и попасть в колонку К2, там они разделяются и на выходе регистрируются детектором. Далее производится нагрев колонок К1 и К2 до температуры 150°C со скоростью 25°C/мин. На этой стадии осуществляется выход из колонки К1 — высококипящих продуктов термораспада хлорвинилсодержащих соединений мышьяка (путем обратной продувки газом-носителем), а из колонки К2 — не интересующих нас легколетучих продуктов.

Расход газа-носителя 25 мл/мин.

Хроматографическая колонка К1, длиной 0,35 м, диаметром 3 мм была наполнена хроматоном NAW с нанесенным на него 15% апиезона L. Диаметр зерен твердого носителя составлял 0,16-0,20 мм

Колонка (К2) — длина 2 м, диаметром 3 мм была наполнена силохромом С-80 с диаметром зерен 0,25-0,5 мм

Хроматограмма продуктов разложения хлорвинилсодержащих соединений мышьяка представлена на рисунке 2.

Были получены хроматограммы продуктов терморазложения хлорвинилсодержащих соединений мышьяка. Исследования проводились по

люизиту взятому в количестве $(0,1; 2,2; 4,4; 6,6) \cdot 10^{-4}$ мг. По данным о площадях пиков винилхлорида, образующегося при термораспаде построен

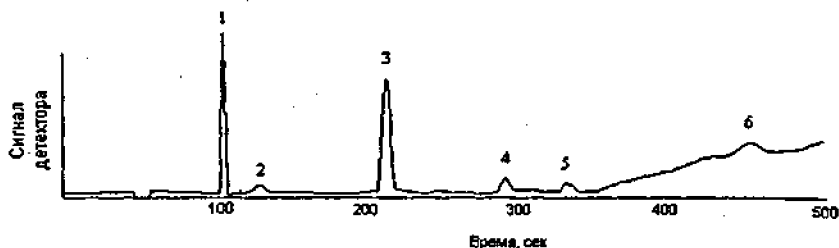


Рис.2 Хроматограмма продуктов термораспада хлорвинилсодержащих соединений мышьяка

1й пик - легкие углеводороды (метан, этан, этилен и др.), 3й пик - винилхлорид (216 сек); 4й пик - хлористый этил (286 с); 2й, 5й и 6й пики не идентифицировались.

градуировочный график, отражающий зависимость сигнала детектора от содержания люизита в анализируемой пробе.

Получено уравнение градуировочного графика:

$$m \cdot 10^{-4} (\text{мг}) = 0,0006 \cdot S (\text{мВ} \cdot \text{с})$$

где m - масса хлорвинилсодержащих соединений мышьяка (в пересчете на люизит), S - площадь пика винилхлорида

Рассчитан предел обнаружения хлорвинилсодержащих соединений мышьяка по методике:

$$PrO = 3m = 3 \cdot 0,0006S$$

$$S = (2 \cdot 10^{-14} \cdot 10^{10} \cdot 0,6) \cdot 0,6 \text{ мВ} \cdot \text{с} \Rightarrow$$

$$PrO = 3 \cdot 0,000606 = 1 \cdot 10^{-10} \text{ г}$$

где, m - масса хлорвинилсодержащих соединений мышьяка (в пересчете на люизит) соответствующая сигналу детектора равному площади пика стандартного отклонения шума хроматографа, S - площадь пика стандартного отклонения шума хроматографа.

Проверка правильности определения хлорвинилсодержащих соединений мышьяка проводилась методом «введено-определено» по люизиту. Шприцем в ловушку вводилось расчетное количество раствора люизита в гексане, проводилось терморазложение и газо-хроматографический анализ продуктов термораспада в вышеуказанных условиях. Результаты представлены в таблице 7.

Таблица 7

Проверка правильности определения хлорвинилсодержащих соединений мышьяка методом «введено-определено» ($n=3$; $p=0,95$)

№	Введено, $\times 10^{-4}$ мг	Определено, $\times 10^{-4}$ мг	Погрешность определения, %
1	1,0	1,2	29
2	2,0	2,1	21
3	5,0	5,2	25

В анализируемом воздухе рабочей зоны детоксикации строительных материалов кроме хлорвинилсодержащих соединений мышьяка может содержаться и винилхлорид, т.к. он входит в состав абгазов производства ОАО «Капролактан-Дзержинск. Поэтому необходимо устранить мешающее влияние этой примеси на результаты анализа исследуемой пробы.

Мешающее влияние содержащегося в воздухе рабочей зоны винилхлорида устраняется путем продувки ловушки с адсорбентом, удерживающим пробу, загрязненную хлорвинилсодержащими соединениями мышьяка, потоком чистого газа-носителя. Эта операция проводится перед осуществлением стадии терморазложения. Для доказательства возможности осуществления этого процесса насыщали ловушку-концентратор винилхлоридом. Проводили отдувку ловушки азотом при температуре 50°C в течении 2 мин. Затем поток газа носителя направляли через ловушку в хроматографическую систему анализа. Полученная хроматограмма не содержала пика винилхлорида.

Схема анализа (иллюстрация на рис. 3)

1. *Отбор пробы.* С помощью пробоотборного устройства ПУ-1Э осуществляется продув 10 л анализируемого воздуха через ловушку (ЛК) наполненную силихромом С-80 и установленную в термодесорбере ТД-145.
2. *Освобождение от мешающих компонентов.* Ловушка нагревается до 50°C и в течении 2х минут продувается чистым газом носителем
3. *Терморазложение.* Ловушка нагревается от 50°C до 300°C в течение 10 мин и выдерживается при 300°C в течение 20 мин.
4. *Хроматографическое разделение компонентов.* Продукты термораспада люизита вводятся в хроматографические колонки К1 и К2, где производится их разделение. По времени удерживания идентифицируется пик винилхлорида.
5. *Расчет содержания хлорвинилсодержащих соединений мышьяка в пробе.* Параметры пика винилхлорида подставляют

в уравнение градуировочной прямой и находят массу хлорвинилсодержащих соединений мышьяка в пробе.

Таким образом, разработана методика газо-хроматографического определения хлорвинилсодержащих соединений мышьяка в воздухе рабочей зоны детоксикации строительных материалов бывшего производства люизита по винилхлориду – одному из продуктов их термораспада. Методика обладает низким пределом обнаружения - $1 \cdot 10^{-5}$ мг/м³, достаточным чтобы работать на уровне ПДК люизита в воздухе рабочей зоны - $2 \cdot 10^{-4}$ мг/м³. Минимально определяемая концентрация $5 \cdot 10^{-4}$ мг/м³. Погрешность определения на уровне минимальных концентраций не превышает 30%. Кроме того, одним из преимуществ разработанной методики перед аналогами является возможность исполнения ее в автоматическом режиме по программе с персонального компьютера.

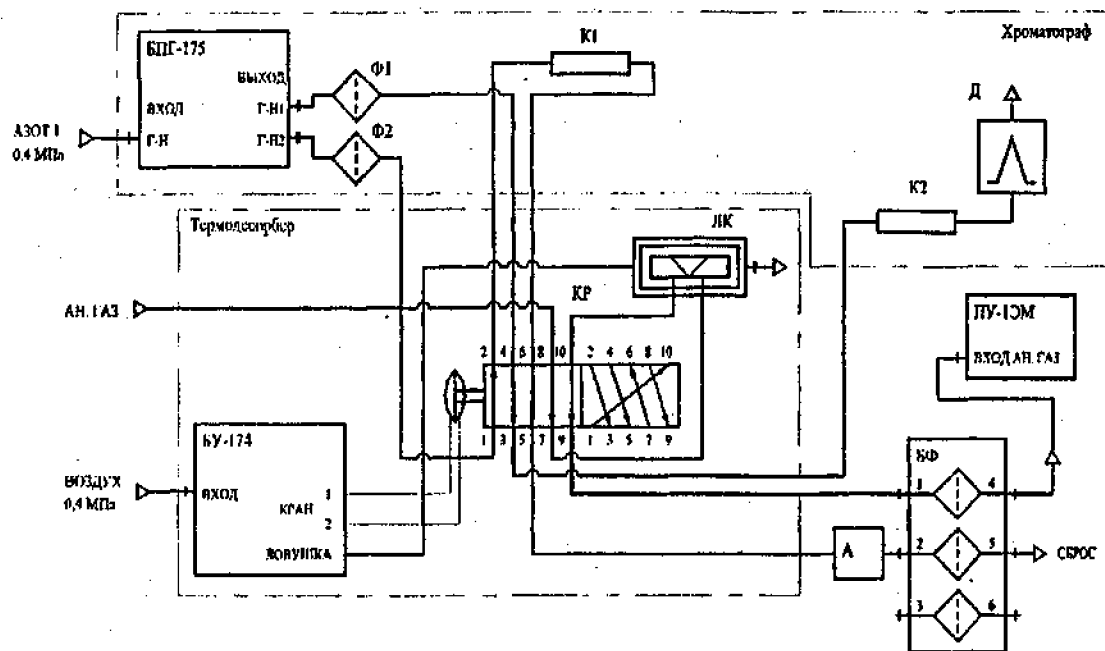


Рис. 3 Схема аналитической системы определения хлорвинилсодержащих соединений мышьяка в воздухе рабочей зоны

БПГ-175 – блок подготовки газов; Ф1, Ф2 – фильтры; ЛК – ловушка-концентратор; КР – кран десятиходовой; К1, К2 – колонки хроматографические; Д – детектор; БУ-174 – блок управления; БФ – блок фильтров; А – регулятор расхода газов РРГ –054; ПУ-13 – пробоотборное устройство

Выводы

1. Показано что люизит при попадании в силикатный кирпич с заметной скоростью гидролизуеться с образованием окиси β -хлорвиниларсина, далее под воздействием гидроокиси кальция до хлорвинилсодержащих соединений мышьяка связанных химически со структурой кирпича и арсенитов кальция.
2. Разработана методика раздельного определения люизита и продуктов его превращения в строительных материалах. Предел обнаружения люизита по данной методике составляет – 0,05 мг/кг (ПДК=0,1 мг/кг)
3. По разработанной методике произведен анализ строительных материалов (силикатный кирпич) из стен зданий бывшего производства люизита. Показано, что люизит в них отсутствует, а загрязнение мышьяксодержащими веществами обусловлено наличием арсенитов кальция и хлорвинилсодержащих соединений мышьяка связанных химически со структурой кирпича.
4. Разработаны основы технологии детоксикации строительных материалов бывшего производства люизита с помощью цементного раствора. Мышьяксодержащие вещества в строительных материалах переводятся в арсениты кальция связанные химически со структурой кирпича или закапсулированные внутри цементных зерен. Полученный продукт относится к пятому классу опасности.
5. Разработана методика газо-хроматографического определения хлорвинилсодержащих соединений мышьяка в воздухе рабочей зоны детоксикации строительных материалов бывших производств люизита по винилхлориду – одному из продуктов их термораспада. Предел обнаружения составляет $1 \cdot 10^{-5}$ мг/м³ (ПДК= $2 \cdot 10^{-4}$ мг/м³)
6. По полученным научным результатам выданы исходные данные для проектирования производственного комплекса по детоксикации строительных материалов загрязненных мышьяксодержащими веществами. По этим данным выполнен проект «Ликвидация последствий деятельности бывших объектов по производству химического оружия на ОАО «Капролактам» г. Дзержинск, Нижегородской области, III очередь строительства» Проектная документация на технологию прошла Государственную экологическую экспертизу Управления по технологическому и экологическому надзору Ростехнадзора по Нижегородской области, по результатам которой выдано положительное заключение об использовании ее на ОАО Капролактам-Дзержинск»

Основное содержание диссертаций изложено в следующих публикациях:

1. Швецов С.М. Основы технологии детоксикации строительных отходов бывших производств люизита/ С.М. Швецов, В.Ф. Занозина, Е.Н. Каратаев, Н.М. Горячева, А.Д. Зорин// Труды II Всероссийской научно-практической конференции «Процессы технологии и оборудование для переработки отходов и вторичного сырья. Полигоны по захоронению отходов», Самара, 2003 С.150-151
2. Швецов С.М. Определение люизита в воздухе рабочей зоны/ С.М. Швецов, В.Ф. Занозина, Е.Н. Каратаев, А.Д. Зорин// Тез. докладов IV Всероссийской конференции молодых ученых, Саратов, 2003, с.199
3. Швецов С.М. Установление форм нахождения мышьяка в строительных материалах зданий бывших производств люизита/ С.М. Швецов, В.Ф. Занозина, Е.Н. Каратаев, Н.М. Горячева, А.Д. Зорин// Сборник статей VI Международной научно-практической конференции «Экология и жизнь», Пенза, 2003 с.181-185
4. Швецов С.М. Технология детоксикации строительных отходов бывших производств люизита/ С.М. Швецов, В.Ф. Занозина, Е.Н. Каратаев, Н.М. Горячева, А.Д. Зорин// Материалы VIII Международной научно-практической конференции «Промышленные и бытовые отходы: проблемы хранения, захоронения, утилизации, контроля», Пенза, 2003, с. 106-107
5. Швецов С.М. Проблемы утилизации строительных материалов бывших производств люизита/ С.М. Швецов//Тез. докладов XVII межвузовской студенческой конференции «Актуальные проблемы естествознания», М.-Нижний Новгород, 2004, с.104
6. Швецов С.М. Методика определения форм мышьяка в строительных конструкциях зданий бывших производств люизита/ С.М. Швецов, В.Ф. Занозина, Е.Н. Каратаев, Н.М. Горячева, А.Д. Зорин // Тез. докладов IX Нижегородской сессии молодых ученых (физика, химия, медико-биологические науки), Нижний Новгород, 2004
7. Швецов С.М. Методика раздельного определения форм мышьяка в строительных конструкциях зданий бывших производств люизита/ С.М. Швецов, В.Ф. Занозина, Е.Н. Каратаев, Н.М. Горячева, А.Д. Зорин// Тез. докладов Седьмой конференции молодых ученых-химиков Нижнего Новгорода, Нижний Новгород, 2004 с.45-46
8. Швецов С.М. Раздельное определение люизита, оксида 2-хлорвиниларсина и неорганических форм мышьяка в строительных материалах зданий бывших производств люизита/ С.М. Швецов, В.Ф. Занозина, Е.Н. Каратаев, Н.М. Горячева, А.Д. Зорин// Материалы III Российской научно-практической конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной аналитической химии», Пермь, 2004

9. Швецов С.М. Раздельное определение люизита и продуктов его распада в строительных материалах зданий бывших производств люизита/ С.М. Швецов, В.Ф. Занозина, Е.Н. Каратаев, Н.М. Горячева, А.Д. Зорин// Материалы Всероссийской конференции аспирантов и студентов по приоритетному направлению «Рациональное природопользование», Ярославль, 2005
10. Зорин А.Д. Технология детоксикации строительных материалов корпусов бывших производств люизита/А.Д. Зорин, Е.Н. Каратаев, В.Ф. Занозина, С.М. Швецов, Н.М. Горячева, М.Л. Маркова, И.В. Цариковский//Материалы III Научно-практической конференции «Научно-технические аспекты обеспечения безопасности при уничтожении, хранении и транспортировке химического оружия», М., 2006
11. Зорин А.Д. Термические свойства хлорвинилдихлорарсина и его производных/ А.Д. Зорин, Е.Н. Каратаев, Ю.Н. Новаторов, С.М. Швецов// Материалы III Научно-практической конференции «Научно-технические аспекты обеспечения безопасности при уничтожении, хранении и транспортировке химического оружия», М., 2006
12. Швецов С.М. Раздельное определение форм мышьяка в строительных конструкциях зданий бывших производств люизита/ С.М. Швецов, В.Ф. Занозина, Е.Н. Каратаев, Н.М. Горячева, А.Д. Зорин// Заводская лаборатория. Диагностика материалов.-2006, Т.72, №10, С. 9-13
13. Швецов С.М. Изучение поведения люизита при попадании в силикатный кирпич/ С.М. Швецов, В.Ф. Занозина, Е.Н. Каратаев, Н.М. Горячева, А.Д. Зорин// Вестник Нижегородского университета, Нижний Новгород (в печати)
14. Зорин А.Д., Каратаев Е.Н., Занозина В.Ф., Швецов С.М., Корнев В.М., Цариковский И.В. Способ детоксикации фрагментов разрушенных производственных зданий загрязненных люизитом и продуктами его превращений// Заявка на выдачу патента РФ №2004137403 от 21.12.2004

Подписано в печать 2006 г.
Форм. Бум. 60х80. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Усл. печ. 1,0 л.
Заказ №97 Тираж 100 экз.

Лаборатория множ. Техники ННГУ.
г. Нижний Новгород

