



(19) RU<sup>(11)</sup> 2 201 780<sup>(13)</sup> C2  
(51) МПК<sup>7</sup> A 62 D 3/00

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

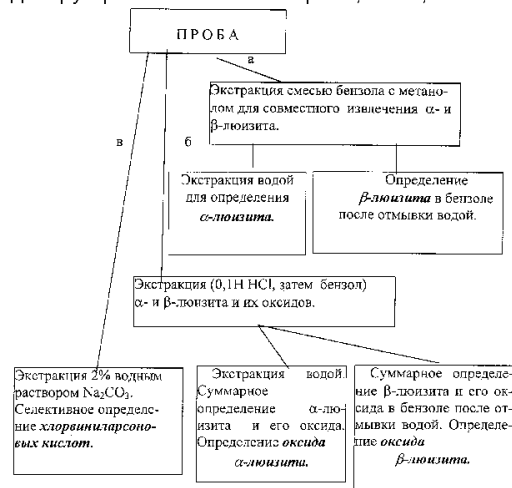
(21), (22) Заявка: 2000128825/12, 17.11.2000  
(24) Дата начала действия патента: 17.11.2000  
(43) Дата публикации заявки: 20.11.2002  
(46) Дата публикации: 10.04.2003  
(56) Ссылки: Проблемы уничтожения химического оружия. Российский химический журнал, т. XXXVIII, №2, 1994, с.24-30. RU 94003493 C1, 10.12.1995. RU 2060040 C1, 20.05.1996. DE 3531743 A1, 20.03.1986. DE 3616744 A1, 19.11.1987.  
(98) Адрес для переписки: 412918, Саратовская обл., г. Вольск-18, войсковая часть 61469

(71) Заявитель:  
Войсковая часть 61469  
(72) Изобретатель: Алимов Н.И.,  
Седунов С.Г., Лобур А.Ю., Солодкова  
Л.Н., Щербин С.Н.  
(73) Патентообладатель:  
Войсковая часть 61469

(54) СПОСОБ РАЗДЕЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ  $\alpha$ -,  $\beta$ -ЛЮИЗИТА, ИХ ОКСИДОВ И ХЛОРВИНИЛАРСОНОВЫХ КИСЛОТ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ В ПОЧВЕ

(57)  
Изобретение относится к области аналитической химии, а, именно исследованию и анализу материалов путем выделения из сложных матриц. Предложенный способ может быть использован при проведении экологического мониторинга на объектах по уничтожению химического оружия. Разделение  $\alpha$ -,  $\beta$ -люизитов, оксидов  $\alpha$ -,  $\beta$ -люизита и хлорвиниларсоновых кислот проводят на этапе подготовки пробы почвы с использованием методов жидкостной экстракции, а определение количества вещества в экстракте проводят по количеству ацетилена, выделяющегося при их обработке 30%-ным водным раствором гидроксида натрия. Способ позволяет проводить комплексный анализ по определению содержания  $\alpha$ -,  $\beta$ -люизита и продуктов их

деструкции в почве. 5 з.п. ф-лы, 1 ил., 3 табл.



RU 2 201 780 C2

RU 2 201 780 C2



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 201 780** <sup>(13)</sup> **C2**  
 (51) Int. Cl.<sup>7</sup> **A 62 D 3/00**

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2000128825/12, 17.11.2000  
 (24) Effective date for property rights: 17.11.2000  
 (43) Application published: 20.11.2002  
 (46) Date of publication: 10.04.2003  
 (98) Mail address:  
 412918, Saratovskaja obl., g. Vol'sk-18,  
 vojskovaja chast' 61469

(71) Applicant:  
 Vojskovaja chast' 61469  
 (72) Inventor: Alimov N.I.,  
 Sedunov S.G., Lobur A.Ju., Solodkova  
 L.N., Shcherbin S.N.  
 (73) Proprietor:  
 Vojskovaja chast' 61469

(54) **METHOD OF SEPARATELY DETERMINING  $\alpha$ -,  $\beta$ -LEWISITES, THEIR OXIDES, AND CHLOROVINYLARSONIC ACIDS WHEN PRESENT IN COMMON IN SOIL**

(57) Abstract:

FIELD: analytical methods. SUBSTANCE: method can be used when effecting environmental monitoring on chemical weapons-destruction installations.

Separation of  $\alpha$ - and  $\beta$ -lewisites,  $\alpha$ - and  $\beta$ -lewisite oxides, and chlorovinylarsonic acids is performed in the stage when soil samples are prepared involving liquid extraction methods, and determination of amount of substance in extract is fulfilled from amount of acetylene evolving upon treatment with 30% sodium hydroxide aqueous solution. EFFECT: enabled integrated analysis of  $\alpha$ - and  $\beta$ -lewisite and their degradation process products in soil. 6 cl, 3 tbl



RU 2 201 780 C2

RU 2 201 780 C2

Изобретение относится к области аналитической химии, а именно исследованию и анализу материалов путем выделения из сложных матриц.

К настоящему времени известен ограниченный ряд методов, позволяющих проводить анализ проб почвы, содержащих люизит и продукты его деструкции.

Известен способ извлечения  $\alpha$ -люизита и его оксида из проб почвы путем жидкостной экстракции (Руководство по работе в автомобильной радиометрической и химической лаборатории АЛ-4, М.: Воениздат, 1988 г., с.54-57). Основным недостатком метода является то, что по этому способу  $\alpha$ -люизит и его оксид извлекаются и определяются суммарно.

Существует способ извлечения  $\alpha$ -люизита из кислых растворов экстрагированием гексаном с последующим упариванием растворителя (Станьков и др. "Химико-хроматографическое определение  $\beta$ -хлорвинилдихлорарсина в воздухе и реакционных смесях его переработки", 1996 г., т.51, 5, стр.528-532). Однако данный метод предназначен для определения  $\alpha$ -люизита и его оксида в реакционных массах при утилизации его запасов.

Показана возможность определения  $\beta$ -хлорвиниларсиноксида в почве, основанная на флюидной экстракции (Решение о выдаче патента РФ по заявке 96122963 от 9.12.96 г. "Состав экстрагента для извлечения  $\beta$ -хлорвиниларсиноксида из проб почвы" // Алимов Н. И. и др. - 12 с.). Основным недостатком данного способа является применение дорогостоящего оборудования, коэффициент экстракции при этом составляет около 50%.

Разработан метод, основанный на определении люизита при извлечении его из почвы смесью гексан-этанол, взятых в соотношении 3:1 (по объему) соответственно (Газохроматографическое определение люизита в почве. - Волгоград. : ВНИИГТП, 1996 г., - 25 с.). Основным недостатком данного способа является то, что извлекается и анализируется таким методом лишь  $\alpha$ -люизит.

Задачей настоящего изобретения являлась разработка способа отдельного определения  $\alpha$ -,  $\beta$ -люизита, оксидов  $\alpha$ -,  $\beta$ -люизита и хлорвиниларсоновых кислот при их совместном присутствии в почве.

Задача решается тем, что на этапе подготовки пробы почвы проводят разделение  $\alpha$ -,  $\beta$ -люизита, оксидов  $\alpha$ -,  $\beta$ -люизитов и хлорвиниларсоновых кислот с использованием приемов жидкостной экстракции, а определение количества вещества в экстракте проводят по количеству ацетилена, выделяющегося при обработке растворов 30% водным раствором гидроксида натрия.

В основу заявляемого изобретения положено то, что, практически, все формы люизита и продукты его трансформации содержат винильную группу. При проведении щелочного гидролизата данных веществ выделяется ацетилен, по количеству которого судят о концентрации анализируемого соединения. С одной стороны, реакция

образования ацетилена является высокоспецифичной на винильную группу. К тому же данная реакция может быть использована при анализе как с привлечением химических методов (спектрофотометрических), так и с привлечением хроматографических методов анализа. С другой стороны, эта реакция является групповой на все формы люизита и практически все продукты трансформации, что требует их предварительного разделения на этапе пробоподготовки.

Для разделения определяемых веществ был использован метод их жидкостной экстракции из проб почвы бензолом в ультразвуковой ванне. Было показано, что при этом в экстрагент переходят лишь смесь  $\alpha$ -,  $\beta$ -люизитов, а их оксиды и хлорвиниларсоновые кислоты при этом не извлекаются. Разделение  $\alpha$ -,  $\beta$ -люизитов проводили путем двойной переэкстракции из бензола 0,1 N соляной кислотой. При этом установлено, что в водную фазу переходит лишь  $\alpha$ -люизит, а  $\beta$ -люизит остается в органической фазе. Степень извлечения  $\alpha$ -люизита составляет 98%. Извлечение оксидов  $\alpha$ -,  $\beta$ -люизита из почвы проводили путем перевода их в  $\alpha$ -,  $\beta$ -люизиты обработкой почвы концентрированной соляной кислотой с последующим их извлечением бензолом. Разделение  $\alpha$ - и  $\beta$ -люизита проводили в соответствии с вышеприведенными условиями.

Проверку правильности определения микроколичеств  $\alpha$ - и  $\beta$ -люизита при их совместном присутствии проводили методом введено-найденно. Результаты исследований представлены в табл.1.

Из анализа полученных экспериментальных исследований, приведенных в табл. 1, следует, что разработанный способ позволяет достаточно точно определять микроколичества этих веществ на фоне двадцатикратного избытка одного компонента по отношению к другому.

В ходе изучения процессов деструкции  $\alpha$ - и  $\beta$ -люизитов нами было установлено, что данные соединения в почве окисляются до хлорвиниларсоновых кислот, также имеющих винильные фрагменты. В ходе экспериментальных исследований было выявлено, что при ультразвуковой обработке пробы дистиллированной водой в экстрагент, кроме хлорвиниларсоновых кислот, переходит и  $\alpha$ -люизит. В результате  $\alpha$ -люизит может быть ошибочно принят за хлорвиниларсоновые кислоты. Это обусловило необходимость разделения хлорвиниларсоновых кислот и  $\alpha$ -люизита для последующего селективного их определения.

Извлечение хлорвиниларсоновых кислот из почвы проводят с использованием дистиллированной воды в ультразвуковой ванне.

Для разделения хлорвиниларсоновых кислот и  $\alpha$ -люизита использована ионообменная смола АВ-17-8 (хлор-форма). В ходе исследований было установлено, что анионит АВ-17-8 полностью сорбирует хлорвиниларсоновые кислоты и практически не сорбирует  $\alpha$ -люизит. Определение хлорвиниларсоновых кислот проводят при непосредственной обработке анионообменной

смолы 30% водным раствором гидроксида натрия. Проверку правильности определения хлорвиниларсоновых кислот и  $\alpha$ -люизита проводили методом введено-найдено.

Для этого в 10,0 мл дистиллированной воды вносили известное количество определяемых веществ. Исследуемый раствор пропускали через стеклянную колонку с анионитом со скоростью 2 мл в минуту. Ионообменную смолу с сорбированным веществом обрабатывали концентрированным раствором щелочи и по количеству выделившегося ацетилена определяли содержание 2-хлорвиниларсоновой кислоты. Результаты исследований приведены в табл.2.

Результаты экспериментальных исследований, приведенные в табл.2, показывают, что разработанный способ разделения хлорвиниларсоновых кислот и  $\alpha$ -люизита позволяет достоверно отличать анализируемые соединения при их совместном присутствии в почве. При этом отмечается, что превышение одного компонента по отношению к другому в 20 раз не влияет на достоверность количественного их определения.

Для селективного определения содержания хлорвиниларсоновых кислот в почве проводили их извлечение 2% водным раствором карбоната натрия в ультразвуковой ванне в течение 10 минут. Весовое соотношение почва - вода составляло 1: 2 соответственно. Содержание кислот определяли по ацетилену. Исследования показали, что коэффициент экстракции хлорвиниларсоновых кислот из проб почвы составляет  $65 \pm 5\%$ .

В ходе проведенных исследований установлено, что предлагаемый способ раздельного извлечения позволяет проводить комплексный анализ по определению содержания  $\alpha$ -,  $\beta$ -люизита и продуктов их деструкции в почве. В соответствии с этим была разработана блок-схема алгоритма проведения комплексного анализа почвы, представленная на чертеже.

Оценку работоспособности заявляемого способа комплексного анализа проб почвы проводили на искусственной смеси, состоящей из  $\alpha$ -,  $\beta$ -люизита, оксида  $\alpha$ -люизита и 2-хлорвиниларсоновой кислоты методом введено-найдено. Результаты исследований

представлены в табл.3.

Таким образом, полученные результаты по разделению компонентов технического люизита и продуктов его деструкции на этапе подготовки пробы к количественному химическому анализу позволяют оценивать вклад каждого компонента в общую зараженность почвы.

### Формула изобретения:

1. Способ раздельного определения  $\alpha$ -,  $\beta$ -люизита, оксидов  $\alpha$ -,  $\beta$ -люизита и хлорвиниларсоновых кислот при их совместном присутствии в почве, заключающийся в том, что на этапе подготовки пробы почвы проводят разделение  $\alpha$ -,  $\beta$ -люизита, оксидов  $\alpha$ -,  $\beta$ -люизитов и хлорвиниларсоновых кислот с использованием приемов жидкостной экстракции, а определение количества вещества в экстракте проводят по количеству ацетилена, выделяющегося при обработке растворов 30%-ным водным раствором гидроксида натрия.
2. Способ по п.1, в котором для извлечения смеси  $\alpha$ -,  $\beta$ -люизитов из почвы используют прием их жидкостной экстракции бензолом в ультразвуковой ванне, а разделение  $\alpha$ -,  $\beta$ -люизитов проводят путем двойной переэкстракции  $\alpha$ -люизита в водную фазу 0,1 N водным раствором соляной кислоты.
3. Способ по п.1, в котором извлечение оксидов  $\alpha$ -,  $\beta$ -люизитов из почвы проводят путем обработки пробы концентрированной соляной кислотой для перевода их в  $\alpha$ -,  $\beta$ -люизит.
4. Способ по п.1, в котором извлечение хлорвиниларсоновых кислот из почвы проводят с использованием дистиллированной воды в ультразвуковой ванне, а разделение хлорвиниларсоновых кислот и  $\alpha$ -люизита проводят на анионите АВ-17-8 в хлор-форме.
5. Способ по п.1, в котором определение хлорвиниларсоновых кислот проводят при непосредственной обработке анионообменной смолы 30%-ным водным раствором гидроксида натрия.
6. Способ по п.1, в котором селективное извлечение хлорвиниларсоновых кислот из почвы проводят с использованием 2%-ного водного раствора карбоната натрия в ультразвуковой ванне.

Таблица 1

Определение  $\alpha$ -и  $\beta$ -люизита в бензольных экстрактах проб почвы при их совместном присутствии (n=4; P=0,95)

Введено, мг		Найдено, мг	
$\alpha$ -люизита	$\beta$ -люизита	$\alpha$ -люизита	$\beta$ -люизита
0,40	0,085	0,40±0,06	0,083±0,01
0,05	0,34	0,045±0,006	0,28±0,04

Таблица 2

Определение  $\alpha$ -люизита и 2-хлорвиниларсоновых кислот в водных экстрактах проб почвы при их совместном присутствии (n=3; P = 0,95)

Введено, мг		Найдено, мг	
$\alpha$ -люизита	2-хлорвинил-арсоновая кислота	$\alpha$ -люизита	2-хлорвинил-арсоновые кислоты
0,20	0,086	0,19±0,02	0,065±0,041
$5,0 \cdot 10^{-3}$	0,1	$(4,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$	0,085±0,014

RU 2201780 C2

RU 2201780 C2

Таблица 3

Анализ пробы почвы, зараженной  $\alpha$ - и  $\beta$ -люизитом,  
 оксидом  $\alpha$ -люизита и 2-хлорвиниларсоновой  
 кислотой (n=4, P = 0,95)

Введено, мг				Найдено, мг			
$\alpha$ -люи- зита	$\beta$ -люи- зита	оксид $\alpha$ -люи- зита	2-хлор- винил- арсоно- вой кис- лоты	$\alpha$ -люи- зита	$\beta$ -люи- зита	оксид $\alpha$ -люи- зита	2-хлор- винил- арсоно- вой кис- лоты
1,0	0,20	0,12	0,25	1,0 $\pm$ 0,1	0,19 $\pm$ 0,03	0,10 $\pm$ 0,02	0,23 $\pm$ 0,02
0,3	0,8	0,2	0,1	0,28 $\pm$ 0,04	0,75 $\pm$ 0,05	0,18 $\pm$ 0,02	0,09 $\pm$ 0,03

RU 2201780 C2

RU 2201780 C2