

Для нахождения шести неизвестных функций, входящих в выражения (5) с условиями (9), имеем граничные условия на поверхности слоистой пластинки

$$\begin{aligned}\sigma_{zz}^{(1)} &= f_z^{\pm}(x, y, t); & \sigma_{xz}^{(1)} &= f_{xz}^{\pm}(x, y, t); \\ \sigma_{yz}^{(1)} &= f_{yz}^{\pm}(x, y, t);\end{aligned}\tag{10}$$

Подставляя (13) в граничные условия (10), получим систему интегро-дифференциальных уравнений для нахождения всех неизвестных функций.

Полученная система будет описывать, в общем случае, колебания такой слоистой среды или слоистой (кусочно-однородной) пластинки.

В общем случае трехслойной пластинки выкладки для вывода общих и приближенных уравнений ее колебания весьма громоздки, однако для такой пластинки имеют место как чисто продольное, так и чисто поперечное колебание.

Литература:

1. Филиппов И.Г., Филиппов С.И. Динамическая теория устойчивости стержней. Труды Российско-Польского семинара «Теоретические основы строительства», Варшава, 1995, с.63-69.
2. Филиппов И.Г. Приближенный метод решения динамических задач для вязкоупругих сред. – ПММ, т.43, № 1, 1979, с.133-137.
3. Филиппов И.Г., Филиппов С.И., Костин В.И. Динамика двумерных композитов. – Труды Междун. конференции по механике и материалам, США, Лос-Анжелес, 1995, с.75-79.
4. Сейтмуратов А.Ж. Определение частоты собственных колебаний пластинки // Вестник КазНУ, серия математика, механика, информатика -2010. -№ 4 (67).-С.
5. Сейтмуратов А.Ж. Воздействие подвижной нагрузки на поверхность упругой слоистой полуплоскости// Вестник КазНПУ.-2010.- №3.-С. 112-11
6. Brunelle E.J. Buskling of transversely isotopic Mindlen plates // AIAA 1977, Vol. 9, No 6, p.1018-1022.
7. Bergman G.G. Elastic waves propagation in fluid saturated porous media G. Asoust. Soc. America. 1981, No. 2, p.416-424.
8. Ellsiepen, P.: Zeit- und ortsadaptive Verfahren angewandt auf Mehrphasenprobleme poroser Medien. Bericht Nr. II-3, Universitat Stuttgart, Institut fur Mechanik, Lehrstuhl II, 1999.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СУРЬМЫ НА ОРГАНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ И РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЕЕ НА МИШЕНЯХ ПОСЛЕ ОГНЕСТРЕЛЬНОГО ВЫСТРЕЛА

Слепченко Г.Б., д.х.н., профессор кафедры ФАХ ИПР*; Сорокин И.А., аспирант кафедры ФАХ ИПР*; Нехорошев С.В., к.х.н., докторант кафедры ФАХ ИПР*; Квашенникова Н.А., научный сотрудник**;

Кабиева С.К., к.х.н.***; Остапенко М.С., магистр***

Томский политехнический университет*

г. Томск, Российская Федерация;

Югорский государственный университет**

г. Ханты-Мансийск, Российская Федерация;

Карагандинский государственный технический университет***

г. Караганда, Республика Казахстан

В статье рассмотрены условия выбора вольтамперометрического определения сурьмы на серебряном электроде, модифицированном солями диазония – арилдиазоний тозилатов. В результате проведенных исследований было установлено, что модифицированные электроды с нанесением солей арилдиазоний тозилатов с карбоксильной группой обладают достаточной чувствительностью. Подобраны условия вольтамперометрического определения сурьмы на ОМЭ и предложен алгоритм пробоподготовки образцов мишеней после огнестрельного выстрела. Разработан алгоритм методики определения сурьмы в объектах судебной экспертизы

Ключевые слова: сурьма, антимоний, судебная экспертиза, продукты выстрела.

Для криминалистики очень важно оперативно и с высокой точностью определять продукты выстрела, отлагающиеся на пораженном объекте, руках и одежде стрелявшего, а также предметах окружающей обстановки. В составе патронов для огнестрельного оружия наиболее часто используются капсули-воспламенители с оржавляющим и с неоржавляющим иницирующими составами, одним из компонентов которых является антимоний (сульфид сурьмы). В связи с тем, что сурьма и ее соединения редко встречаются в быту и ограниченно применяются в промышленности, распределение этого элемента в области огнестрельного повреждения может отражать степень воздействия на мишень газопороховой струи в момент выстрела.

Выбор инструментального метода анализа для определения сурьмы в объектах судебной экспертизы рядом общих соображений, например:

- пределами обнаружения метода в зависимости от определяемых содержаний;
- допускаемой погрешностью;
- временными затратами;
- стоимостью анализа.

Безусловно, наиболее предпочтительны прямые методы анализа, исключающие сложную процедуру предварительного разложения проб, приводящего нередко к появлению систематической погрешности (потери микроэлементов, загрязнение литофильными элементами). Однако при прямом анализе проб сложного состава возникают проблемы, связанные с калиброванием: анализируемая проба и калибровочные образцы должны быть идентичны в отношении макрокомпонентного состава.

В настоящее время сурьму определяют спектральными методами элементного анализа (АЭС, ААС, РФС) как в продуктах выстрела, так и в различных объектах (пищевых продуктах, объектах окружающей среды и т.д.) после предварительной пробоподготовки (разложения, минерализации). Безусловно, основное предпочтение отдается методам, требующим минимального времени для подготовки пробы к анализу и отличающихся высокой информативностью. Несмотря на неоспоримое лидерство экспрессных инструментальных методов в анализе, инверсионная вольтамперометрия (ИВ) нашла свое применение в токсикологии для количественного определения ряда токсичных металлов (Zn, Cd, Pb, Cu, As, Hg и др.) в биологических объектах, а также при исследовании пищевых продуктов и биологически активных добавок. В тоже время ИВ сегодня практически не применяется при исследовании прочих многочисленных объектов криминалистики, хотя принципиальных ограничений в этом направлении развития аналитической химии не существует.

Сурьма относится к рассеянным в земной коре элементам, в минералах является спутником ртути, золота, свинца, мышьяка. Содержание сурьмы в морской и минеральной воде до 0,5 мг/дм³. В большинстве пищевых продуктов содержание сурьмы также мало, но в рыбах может достигать 40 мг/кг продукта.

Токсичными являются пары (или пыль) металлической сурьмы, а также летучие соединения – хлориды, фториды и оксиды сурьмы (+3), (+5). ПДК соединений сурьмы в воздухе – 0,01 мг/м³, в воде – 0,05 мг/дм³, в почве – 4,5 мг/кг.

Для соединений сурьмы характерны степени окисления –3, 0, +3, +5. Известны сурьмаорганические соединения. Большинство соединений Sb (+3, +5) плохо растворимы в воде, за исключением галогенидов, антимонитов, антимонатов, а также тартратов (плохо растворим антимонат натрия в отличие от калия). В слабокислой и нейтральной среде соединения сурьмы гидролизуются (например, с образованием катиона антимонила SbO⁺), поэтому хранят растворы сурьмы в 1 – 3 М соляной кислоте или в винной кислоте. Галогениды сурьмы весьма летучи, поэтому при нагревании в процессе пробоподготовки сурьма может быть легко потеряна (Ткип SbCl₅ = 140 °С, Ткип SbCl₃ = 223 °С). Это же свойство летучести используют для отгонки сурьмы в HCl для ее отделения или концентрирования. Металлическая сурьма растворяется в конц. H₂SO₄ с образованием Sb (3+). При действии УФО на растворы SbCl₃ в HCl проходит реакция фотоокисления с образованием SbCl₅.

Электрохимически активной формой в водных растворах является сурьма в степени окисления (+3); сурьма (+5) подвергается электролизу только в 9 М HCl (в форме аниона SbCl₆⁻). Сурьма плохо растворима в ртути. Восстанавливается на ртутных электродах ступенчато: до Sb(0) далее до SbH₃, который удаляется с электрода. Поэтому существует оптимальная область потенциалов электронакопления сурьмы на РПЭ. Концентрирование сурьмы на электродах возможно также адсорбционным накоплением комплексов Sb (+3 или +5) с органическими лигандами.

Целью данной работы является выбор условий вольтамперометрического определения сурьмы на серебряном электроде, модифицированном солями диазония – арилдиазоний тозилатов ArN₂⁺OTs⁻. Все электрохимические измерения проводили на вольтамперометрическом комплексе

СТА (ТУ 4215-001-20694097-98) со ступенчатой разверткой потенциала и трехэлектродной системой. Комплекс «СТА» состоит из блока питания и блока электрохимических ячеек, рассчитанных на одновременное проведение трех параллельных определений. Каждая электрохимическая ячейка представляет собою кварцевый стаканчик, в который опускаются рабочий электрод и электрод сравнения, так же есть возможность введения в систему вспомогательного электрода и инертного газа для барботирования раствора. Измерения проводились в двух- и трехэлектродной системах.

Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод, заполненный либо 1 моль/дм³, либо насыщенным раствором хлорида калия. Рабочим электродом служил ртутно-пленочный, который получали электролитическим выделением ртути на серебряную проволоку или погружением такой проволоки в ртуть. Толщина пленки ртути при таком погружении хорошо воспроизводится и достаточно малой толщины (порядка микрометров), чтобы высоты пиков, регистрируемые на вольтамперограммах, не зависели от нее.

Все используемые реактивы были марки х.ч. или ч.д.а. Определение проводили как в присутствии в фоновом электролите растворенного кислорода, так и при его удалении путем барботирования раствора инертным газом.

Массовую концентрацию железа и меди рассчитывали по методу добавки АС ионов сурьмы в анализируемый раствор.

Химическую обработку и минерализацию проб проводили в программируемом комплексе для пробоподготовки «Темос-Экспресс» (ООО «ИТМ», г. Томск) с диапазоном рабочих температур (25 – 650)°С.

В работе исследованы основные факторы, влияющие на аналитический сигнал сурьмы: Ip–Eз, Ip–tз, Ip– C Sb(3+), которые изучены в фоновом растворе 0,25 моль/дм³ HCl на электроде с заранее нанесенном модификаторе состава -соль диазония — арилдиазоний тозилатов.

В результате проведенных исследований было установлено, что модифицированные электроды с нанесением солей арилдиазоний тозилатов с карбоксильной группой обладают достаточной чувствительностью при условии нанесения арилдиазоний тозилатных солей: время контакта не более 3 сек из раствора с концентрацией C=0,1 мг/л. Подобраны условия вольтамперометрического определения сурьмы на ОМЭ и предложен алгоритм пробоподготовки образцов мишеней после огнестрельного выстрела. Для перевода в раствор определяемых элементов необходимо минерализовать органическую матрицу и остаток растворить в фоне. Для разложения органической матрицы в принципе пригодны методы сухого озоления и мокрого, в открытых и закрытых сосудах, при термическом или микроволновом нагреве. Для пробоподготовки мишеней после огнестрельного выстрела для вольтамперометрического определения сурьмы наиболее целесообразно сочетание методов сухого и мокрого озоления, или сухого озоления с добавками. В качестве добавок для предварительного окисления использовали смесь азотной кислоты и перекиси водорода, обладающую достаточно высокой окислительной способностью. При этом получали незначительную холостую поправку и избегали потерь, например, малорастворимых сульфатов при переведении остатка в раствор. Добавки нитрата магния, ускоряющие минерализацию органической матрицы, вносят довольно большую холостую составляющую по тяжелым металлам и требуют дополнительной очистки.

Нами разработан алгоритм методики определения сурьмы в объектах судебной экспертизы, которая заключалась в следующем:

Каждую мишень, представляющую собой прямоугольный фрагмент белой материи (бязь), раскладываем на новом листе фильтровальной бумаги и расправляем. На мишени находим дефект материи (пулевое повреждение), которое принимаем за центр мишени. Мишень размечаем в соответствии со схемой разметки (рис. 1) при помощи циркуля с графитовым стержнем.

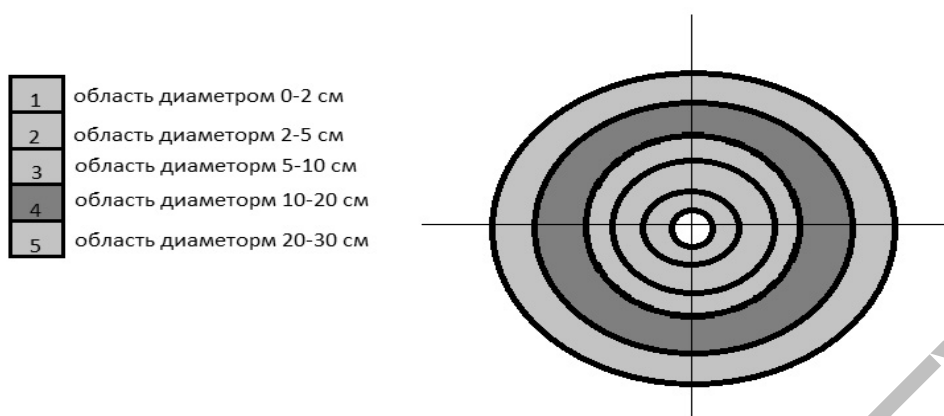


Рисунок 1. Схема разметки мишени

Из мишени ножницами вырезаем по вертикальной и горизонтальной линиям разметки один произвольно взятый сегмент (1/4), который разрезаем на пять фрагментов по дугообразным линиям разметки. Каждый (из пяти) фрагмент мишени взвешиваем на аналитических весах, помещаем в отдельный стеклянный бюкс, заливаем фиксированным объемом 7 % азотной кислотой и оставляем для экстрагирования на 24 часа при нормальных условиях.

Затем декантируем экстракт, помещаем его в чистый кварцевый стаканчик и добавляем в него 2,5 – 3,0 мл перегнанной азотной кислоты. Стаканчик нагреваем в комплексе пробоподготовки «Темос-экспресс» (при открытой крышке) при температуре 120 – 150 °С до влажного осадка. Повторно обрабатываем пробу, добавляя 1,5 - 2,0 мл азотной кислоты и 1,0 – 1,5 мл пероксида водорода, порциями по 0,5 мл. Стаканчик помещаем в комплекс пробоподготовки «Темос-экспресс» при температуре (300±25)°С и постепенно повышаем температуру до (450±25) °С, выдерживаем 30 мин (крышку комплекса закрываем). Стаканчик с образовавшейся золой вынимаем из муфеля, охлаждаем до комнатной температуры. Растворяем осадок в 0,5 мл 6 М соляной кислоты при перемешивании и нагревании до температуры 60 – 80 °С. Пробу упариваем при температуре 100-120 °С до влажных солей и добавляем 10 мл бидистиллированной воды. И полученного минерализата ($V_{\text{мин}}=10$ мл) для ИВ-измерения отбираем аликвоту соответствующего объема ($V_{\text{ал}}$).

Вынимают стаканчик, охлаждают до комнатной температуры, с помощью дозатора или мерной пипетки добавляют 0,5 см³ концентрированной соляной кислоты, 1 см³ бидистиллированной воды и около 0,01 г солянокислого гидразина. Помещают стаканчик на плитку или в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс» и нагревают раствор при температуре (60-80) °С в течение (30-40) мин. Проводят восстановление сурьмы (V) до сурьмы (III).

Проведена оценка распределения сурьмы на поверхности мишеней после выстрела с различной дистанции

Таблица 1. Распределение концентрации сурьмы по площади мишени относительно центра огнестрельного повреждения при выстреле с дистанции 0 -1000 см

Дистанция выстрела, см	Концентрация сурьмы(мг/кг)				
	1 фрагмент (0-10 мм)	2 фрагмент (10-25 мм)	3 фрагмент (25-50 мм)	4 фрагмент (50-100 мм)	5 фрагмент (100-150 мм)
0	1020 ± 306	222 ± 61	14,2 ± 4,2	0,18 ± 0,05	0,07 ± 0,02
10	1127 ± 338	633 ± 189	730 ± 215	77 ± 23	7,1 ± 2,1
30	644 ± 193	123 ± 36	177 ± 52	29 ± 8	9,2 ± 2,7
50	211 ± 62	22 ± 6	21 ± 6	16 ± 4	4,5 ± 1,3
100	36 ± 10	4,7 ± 1,4	0,77 ± 0,23	0,39 ± 0,11	0,27 ± 0,08
300	13 ± 4,03	0,23 ± 0,06	0,20 ± 0,06	0,14 ± 0,04	-
500	23,7 ± 7,1	21 ± 6	0,42 ± 0,12	0,41 ± 0,12	0,42 ± 0,12
1000	1,42 ± 0,43	0,68 ± 0,21	4,7 ± 1,4	1,8 ± 0,5	0,30 ± 0,09

С учетом того что, масса фрагмента материала мишени (бязи) площадью 1 см^2 составила $0,01346 \text{ г}$, пересчитаем содержание сурьмы в 1 см^2 материале мишени.

Таблица 2. Содержание сурьмы в материале мишеней (X_{cp} , мкг/см²)

Дистанция выстрела, см	Расстояние фрагмента мишени от центра, мм				
	0-10	10-25	25-50	50-100	100-150
	$X_{cp}/\Delta X$	$X_{cp}/\Delta X$	$X_{cp}/\Delta X$	$X_{cp}/\Delta X$	$X_{cp}/\Delta X$
0	<u>13,73</u>	<u>3,0</u>	<u>0,19</u>	<u>0,0025</u>	<u>0,0010</u>
	4,12	0,9	0,06	0,0007	0,0003
10	<u>15,17</u>	<u>8,52</u>	<u>9,83</u>	<u>1,04</u>	<u>0,096</u>
	4,55	2,56	2,95	0,31	0,029
30	<u>8,67</u>	<u>1,66</u>	<u>2,39</u>	<u>0,39</u>	<u>0,12</u>
	2,60	0,50	0,72	0,12	0,04
50	<u>2,85</u>	<u>0,31</u>	<u>0,29</u>	<u>0,22</u>	<u>0,061</u>
	0,85	0,09	0,09	0,07	0,018
100	<u>0,49</u>	<u>0,06</u>	<u>0,010</u>	<u>0,005</u>	<u>0,004</u>
	0,15	0,02	0,003	0,002	0,001
300	<u>0,18</u>	<u>0,003</u>	<u>0,003</u>	<u>0,0020</u>	-
	0,05	0,001	0,001	0,0006	
500	<u>0,32</u>	<u>0,29</u>	<u>0,006</u>	<u>0,006</u>	<u>0,006</u>
	0,10	0,09	0,002	0,002	0,002
1000	<u>0,019</u>	<u>0,009</u>	<u>0,063</u>	<u>0,025</u>	<u>0,004</u>
	0,006	0,003	0,019	0,007	0,001

Из данных в табл. 2 видно, что метод ИВ обладает чувствительностью, достаточной для определения в материале мишени как фоновых, так и более высоких концентраций сурьмы, являющихся результатом воздействия на мишень газопороховой струи при выстреле.

Проведенные модельные эксперименты показывают, что методика количественного химического анализа мишеней при вольтамперометрическом определении сурьмы на органо-модифицированных электродах могут с успехом использоваться в объектах судебной экспертизы при установлении дистанции выстрела из огнестрельного оружия.

К ВОПРОСУ О РЕГИОНАЛЬНОМ НОРМИРОВАНИИ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ КАРАГАНДИНСКОЙ ОБЛАСТИ

Суржиков Д.В., профессор каф. экологии и техносферной безопасности*;

Мукашева М.А., д.б.н., профессор**; Мукашева Г.Ж., к.б.н., доцент**; Айткулов А.М., к.б.н., доцент**; Тыкежанова Г.М., к.б.н., доцент**; Нугуманова Ш.М., к.м.н., доцент

*Новокузнецкий институт (филиал)

Кемеровского государственного университета¹

г. Новокузнецк, Российская Федерация;

**Карагандинский государственный университет им. академика Е.А.Букетова

г. Караганда, Республика Казахстан

Проблема качества водоисточников является предметом постоянного внимания законодательных и исполнительных органов во всех регионах Казахстана, поскольку состояние поверхностных источников централизованного водоснабжения и качество питьевой воды требует константного контроля. Связь эффекта потенциально токсичных веществ, присутствующих в воде со временем характеризуются чередованием периодов стимуляции и угнетения показателей водных объектов. Характер зависимости прослеживается в связи эффекта с концентрацией, где выявляются диапазоны, стимулирующих и угнетающих концентраций.

Ключевые слова: водный объект, химические вещества, концентрация, загрязнение вод, эпидемиологические исследования, заболеваемость.