

4. Jenaliyev, Muvasharkhan; Amangaliyeva, Meiramkul; Kosmakova, Minzilya; Ramazanov, Murat. About Dirichlet boundary value problem for the heat equation in the infinite angular domain // *Boundary Value Problems*, SEP 25 2014, 2014:213. doi:10.1186/s13661-014-0213-4.

5. Краснов М.Л. Интегральные уравнения. Введение в теорию – М.: Наука. – 1975. – 304 с.р.

6. Dzhenaliyev M.T., Kalantarov V.K., Kosmakova M.T., Ramazanov M.I. On the second boundary value problem for the equation of heat conduction in an unbounded plane angle // *ВестникКарГУ. Серияматематика*, 2014, №4 (76), С. 47-56.

7. Murat I. Ramazanov, Minzilya Kosmakova, Zhanar M. Tuleutaeva, Aidana T. Shakieva. On a boundary value problem of heat conduction in a dihedral angle // *Education and science without borders*. – Prague, 2018. - V. 9. - №17 (1). - P. 105-106.

8. Космакова М.Т. Ахманова Д.М., Тулеутаева Ж.М., Шакиева А.Т. Сингулярные уравнения краевых задач теплопроводности в вырождающейся области // *Известия МКТУ им. Х.А.Ясави. Серия математика, физика, информатика*- 2018. Т.2, №1(4). - С.109-113.

Шүғаев Н.Н., Оразбай А.Д., Карагандинский государственный университет имени академика Е.А. Букетова, биолого-географического факультета, гр. М-11, магистранты
(*научный руководитель – к.г.н., доцент Талжанов С.А.*)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВЕ КАРАГАНДИНСКОЙ ОБЛАСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА СТА

Контроль содержания таких тяжелых металлов (ТМ), как свинец, медь, кадмий, относящихся к 1 и 2 классу опасности [1], обязателен в зонах влияния автотранспорта, предприятий черной и цветной металлургии, переработки вторчермета, машиностроения и электротехнического производства [2]. Для этих металлов установлены ПДК содержания валовых форм [3].

Почва является одним из важнейших объектов окружающей среды, дающим более 90% продуктов питания и сырья для производства самой разнообразной продукции.

Сама почва имеет сложный химический состав, причем содержание органических веществ в ней колеблется от < 2 до 20% в болотистых почвах. Органические вещества подразделяют на не гуминовые вещества и гумус. Не гуминовые вещества включают не полностью разложившиеся остатки растений и животных, жиры и дубильные вещества, пектины и гемицеллюлозу, сахара и соответственно полисахариды, легко разлагаемые и поэтому не попадающие под понятие «гумус» [4].

В почве происходят сложные физико-химические, биологические и другие процессы. В отличие от других объектов окружающей среды (воздуха, воды), где протекают и процессы самоочищения, почва обладает этим свойством в незначительной мере. Более того, для некоторых веществ, в частности для тяжелых металлов, почва является емким акцептором. Тяжелые металлы прочно сорбируются и взаимодействуют с почвенным гумусом, образуя трудно – растворимые соединения. Таким образом, идет их накопление в почве. Наряду с этим в почве под воздействием различных факторов происходит постоянная миграция попадающих в нее веществ и перенос их на большие расстояния.

В почву вредные вещества могут попадать различными путями: из атмосферы в виде грубодисперсных фракций аэрозолей, входящих в состав выбросов промышленных предприятий, а также с дождем и снегом. Степень загрязнения почв вредными веществами, распределение и перенос их на расстояние зависят, с одной стороны, от мощности, характеристик и продолжительности работы предприятий, от интенсивности движения транспорта, с другой — от ландшафтно-геоморфологических условий (от сорбционной способности почвы, движения воды в горизонте, значения рН и др.). Основными источниками загрязнения почв вокруг промышленно развитых городов являются, главным образом, предприятия черной и цветной металлургии, химической, нефтехимической и энергетической промышленности [5].

Почвы могут быть хорошим сорбентом многих химических веществ. Тяжелые металлы, попадающие с выбросами предприятий, прочно связываются уже в верхнем слое. Миграция их по профилю и попадание в грунтовые воды возможны при промывном режиме и кислой реакции фильтруемых растворов. Выбросы предприятий черной металлургии загрязняют почву Ni, Mn, Cr, Cd, Co, Cu, Mo, Sn, Pb, Zn.

Наибольшей миграционной способностью обладает Zn, который, как правило, равномерно распределяется в слое почвы на глубине 0–20 см. Свинец чаще накапливается в поверхностном слое (0–2,5 см), кадмий занимает промежуточное положение между ними. Встречается накопление Pb, Cd,

Cu и в гумусовых отложениях. Отмечено, что гумусовые горизонты почв загрязненных территорий значительно обогащены тяжелыми металлами.

Выбор инструментального метода анализа для определения тяжелых металлов в почве обусловлен рядом общих соображений, например:

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

Особое место в определении ультранизких концентраций элементов (на уровне ppb и ниже) в объектах различной природы, в том числе в почве, принадлежит электрохимическим методам анализа, причем метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ) уже широко применяется для определения микроэлементов в почве. Электрохимический метод ИВ всегда был известен как мощный инструмент для измерения следов металлов. Его замечательная чувствительность обусловлена «встроенной» стадией предварительного концентрирования, в течение которой металлы накапливаются на рабочем электроде. Переносные приборы и низкая требуемая мощность метода ИВ удовлетворяют многим требованиям для проведения анализа металлов вдали и на месте [6]. Цель работы: Провести оценку содержания тяжелых металлов (Zn, Cd, Pb и Cu) в пробах почвы г. Караганды методом инверсионной вольтамперометрии.

Материалы и методы исследования. Методика включает в себя предварительную подготовку проб почв путем минерализации кислотных вытяжек почв и проведение инверсионно-вольтамперометрических измерений водного раствора подготовленной пробы.

Метод ИВ измерений основан на способности элементов, осажденных на индикаторном ртутно-пленочном электроде, электрохимически растворяться при определенном потенциале, характерном для каждого элемента. Регистрируемый максимальный анодный ток каждого элемента прямо пропорционально зависит от концентрации определяемого элемента. Процесс электроосаждения цинка, кадмия, свинца и меди из раствора подготовленной пробы на индикаторном ртутно-пленочном электроде проходит при потенциале электролиза, равном (минус 1,4 В) относительно хлоридсеребряного электрода, в течение заданного времени электролиза. Процесс электрорастворения элементов с поверхности электрода и регистрация аналитических сигналов на вольтамперограмме проводится при линейно меняющемся потенциале от минус 1,20 В до 0,15 В относительно хлоридсеребряного электрода при заданной чувствительности прибора.

Потенциалы максимумов регистрируемых анодных пиков (аналитических сигналов) цинка, кадмия, свинца и меди на фоне муравьиной кислоты соответственно равны (минус $0,9 \pm 0,1$) В; (минус $0,6 \pm 0,1$) В; (минус $0,4 \pm 0,1$) В; (минус $0,1 (0,1)$ В).

Массовые концентрации элементов в пробе определяются по методу добавок аттестованных смесей соответствующих элементов [7]. Общая схема анализа методом ИВ представлена на рисунке 1.

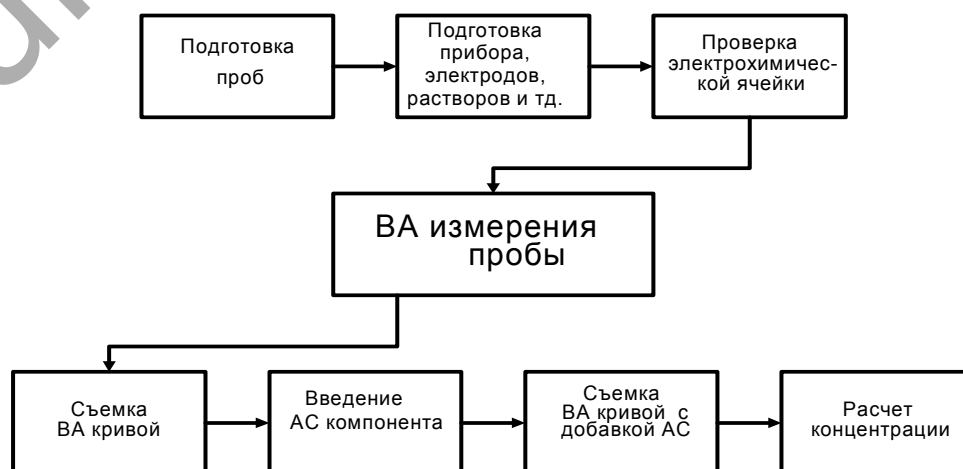


Рисунок 1. Общая схема анализа методом ИВ

Обсуждение результатов. В результате проведенных исследований проб почвы г. Караганды нами получены данные содержания Zn, Cd, Pb, Cu без цинка, представленные в таблице 1.

Таблица 1 - Определение Zn, Cd, Pb, Cu в почве г. Караганда без цинка. Дата проведения анализа - 05.12.2018г. Время - 15:51:10. Регистрационные номера проб -, Элемент(ы) - Zn, Cd, Pb, Cu

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА									
		Ячейка – 1		Ячейка – 2		Ячейка – 3			
Номер пробы									
Токи пиков		I		I		I			
Фон	Zn								
	Cd								
	Pb								
	Cu								
Проба	Zn								
	Cd	0,223 мкА		0,214 мкА		0,172 мкА			
	Pb	0,008 мкА		0,009 мкА		0,009 мкА			
	Cu	1,806 мкА		1,245 мкА		2,013 мкА			
1-я Добавка	Zn								
	Cd	0,470 мкА		0,501 мкА		0,416 мкА			
	Pb	0,135 мкА		0,229 мкА		0,244 мкА			
	Cu	2,551 мкА		2,095 мкА		2,656 мкА			
2-я Добавка	Zn								
	Cd								
	Pb								
	Cu								
Количество		АС		Объем		АС		Объем	
1-яДобавка АС	Zn	0001,0		0,00		0001,0		0,00	
	Cd	0000,5		0,04		0000,5		0,04	
	Pb	0001,0		0,02		0001,0		0,02	
	Cu	0001,0		0,05		0001,0		0,05	
2-яДобавка АС	Zn	0010,0		0,02		0010,0		0,02	
	Cd	0001,0		0,02		0001,0		0,02	
	Pb	0001,0		0,02		0001,0		0,02	
	Cu	0010,0		0,02		0010,0		0,02	
$V_{\text{аликвоты}}$	(см^3)	001,00		001,00		001,00			
$V_{\text{минерализата}}$	(см^3)	010,00		010,00		010,00			
$M_{\text{навески}}$	(г)	000,10		000,10		000,11			
$V_{\text{пробы}}$	(см^3)								
Концентрац ия, мг/дм ³	Zn	Нет данных		Нет данных		Нет данных			
	Cd	1,730000 (мг/кг)		1,417000 (мг/кг)		1,312000 (мг/кг)			
	Pb	0,113400 (мг/кг)		0,077050 (мг/кг)		0,069770 (мг/кг)			
	Cu	11,610000 (мг/кг)		6,992000 (мг/кг)		14,360000 (мг/кг)			
Контроль сходимости	Zn	Не вычисляется							
	Cd	1,486000 ± 0,445900 (мг/кг) P = 0,95							
	Pb	0,073410 ± 0,022020 (мг/кг) P = 0,95							
	Cu	12,990000 ± 4,5460000 (мг/кг) P = 0,95							

Для оценки содержания цинка в пробе, нами проведены совместные измерения всех четырех элементов, результаты измерений представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Определение Zn, Cd, Pb, Cu в почве г. Караганды. Дата проведения анализа - 05.12.2018г. Время - 16:10:01. Регистрационные номера проб -, Элементы - Zn, Cd, Pb, Cu

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА							
		Ячейка – 1		Ячейка – 2		Ячейка – 3	
Номер пробы							
Токи пиков		I		I		I	
Фон	Zn						
	Cd						
	Pb						
	Cu						
Проба	Zn	11,810 мкА		2,912 мкА		11,416 мкА	
	Cd						
	Pb						
	Cu						
1-я Добавка	Zn	14,001 мкА		3,523 мкА		12,717 мкА	
	Cd						
	Pb						
	Cu						
Количество		АС	Объем	АС	Объем	АС	Объем
1-я Добавка АС	Zn	0010,0	0,02	0010,0	0,02	0010,0	0,02
	Cd	0000,5	0,00	0000,5	0,00	0000,5	0,00
	Pb	0001,0	0,00	0001,0	0,00	0001,0	0,00
	Cu	0001,0	0,00	0001,0	0,00	0001,0	0,00
2-я Добавка АС	Zn	0010,0	0,02	0010,0	0,02	0010,0	0,02
	Cd	0001,0	0,02	0001,0	0,02	0001,0	0,02
	Pb	0001,0	0,02	0001,0	0,02	0001,0	0,02
	Cu	0010,0	0,02	0010,0	0,02	0010,0	0,02
$V_{\text{аликвоты}} (\text{см}^3)$		001,00		001,00		001,00	
$V_{\text{минерализата}} (\text{см}^3)$		010,00		010,00		010,00	
$M_{\text{навески}} (\text{г})$		000,10		000,10		000,11	
$V_{\text{пробы}} (\text{см}^3)$							
Концентрация, мг/дм ³	Zn	103,400000 (мг/кг)		92,760000 (мг/кг)		162,100000 (мг/кг)	
	Cd	Нет данных		Нет данных		Нет данных	
	Pb	Нет данных		Нет данных		Нет данных	
	Cu	Нет данных		Нет данных		Нет данных	
Контроль сходимости	Zn	98,060000 ± 34,320000 (мг/кг) P = 0,95					
	Cd	Не вычисляется					
	Pb	Не вычисляется					
	Cu	Не вычисляется					

В таблице 3 приведены данные ПДК содержания тяжелых металлов в почвах (согласно нормативным данным для Республики Казахстан).

Таблица 3 - ПДК содержания тяжелых металлов в почвах

Вещество	Предельно допустимая концентрация, мг/кг почвы	Лимитирующий показатель
Кадмий	0,5	общесанитарный
Медь	33,0	общесанитарный
Свинец	32,0	общесанитарный
Цинк	23,0	транслокационный

Из таблиц 2 и 3 видно, что содержания элементов, а именно цинка значительно превышают

допустимые значения содержания этих элементов в почве.

Нами рассмотрены пути решения проблемы накопления химических элементов в различных населенных пунктах Карагандинской области. Показана возможность вольтамперометрическими методами выявить пространственное распределение токсичных элементов на территории Карагандинской области и установить методами физико-химического анализа закономерность распределения токсичных элементов в системе «почво – грунты – растения – животные - человек». Путем распределения тяжелых металлов в экологически неблагоприятных участках города появляется возможность провести оценку качества окружающей среды урбо - экосистемы Карагандинской области.

Заключение. В результате показана возможность использования метода инверсионной вольтамперометрии для определения тяжелых металлов в почве г. Караганды. Проведен анализ почвы Карагандинской области на содержание цинка, кадмия, свинца и меди методом вольтамперометрии. На основании полученных результатов сделано заключение о содержании в почве свинца, кадмия, меди и цинка. Установлено, что содержание цинка в пробах значительно превышает допустимый уровень ПДК.

Литература:

1. ГОСТ 17.4.1.02-83. Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. Введен с 01.01.85. М.: Изд-во стандартов, 2000.
2. Нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ, вредных организмов и других биологических веществ, загрязняющих почву, утвержденные совместным приказом Министерства здравоохранения Республики Казахстан от 30 января 2004 г. № 99 и Министерства охраны окружающей среды Республики Казахстан от 27 января 2004 г. Астана. 2004. № 21-П
3. Кротов Ю.А. ПДК химических веществ в окружающей среде. М.: МГУ. 2003.
4. Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест: Методические указания. МУ 2.1.7.730-99. М.: Минздрав России, 1999. 39 с.
5. Перечень ПДК и ОДК № 6229-91. Дополнение № 1. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) тяжелых металлов и мышьяка в почвах. Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.020-94. М.: Информационно - издательский центр Госкомсанэпиднадзора России, 1991. 8 с.
6. Экологический Кодекс Республики Казахстан. Астана. 2007.
7. Ю. С. Другов, А. А. Родин. «Анализ загрязненной почвы и опасных отходов».