

по хорошему плану. В каждом углу были устроены приятные лужайки, на каждой лужайке росли красивые розы и шиповники, расположенные в совершенном порядке» [3,с.370].

В настоящее время многие сады созданные Бабуром и его потомками сохранены как особо ценные объекты материальной и духовной культуры народов включены в список всемирного наследия ЮНЕСКО [4]. К ним относится «Боги Бабур» (Сад Бабура) под Кабулом, где любят отдыхать Афганцы. Настоящим богатством Индии является, седьмое чудо мира «Тадж – Махал» с его внутренним садом. Этот сад существовал в первоначальном проекте. Зеленые насаждения пересекали прямые линии каналов с фонтанами. Это настоящий ботанический сад, в котором можно увидеть растения из разных уголков страны. На каждом дереве висит табличка, в котором написано

на латинском и местном языках название дерева, а также указан ареал произрастания этого дерева [1,с.26].

Список литературы

1. Азимжанова С.А. Бабур и его труд «Бабурнаме», Бабурнаме. Ташкент, «Энциклопедия». 1993г. стр.5-26.
2. Азимов А. Краткая история Биологии. – М., 1967. -С. 22.
3. Бабур З.М. «Бабур-наме». Перевод М. Салье. –Т., 1993-С.16;30-32;73;79; 143-146; 369-370.
4. Водяник А.Р. Ботанические сады - культура природы Опубликовано 10/06/2009. <http://ecoportal.su/news.php?id=94758>
5. История биологии. С древнейших времён до начала XX века. –М., 1972. -С.14

УДК 53.082.75/54.07

ГНТРИ (МРНТИ) 87.26.02/87.51.15

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ, КАК АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ МЕТАЛЛОВ

Садомский Владислав Владимирович

Ведущий специалист,

*лаборатория экологических исследований ТОО «SED»,
Алматы, Казахстан*

Уланов Владислав Александрович

Специалист-метролог,

*лаборатория экологических исследований ТОО «SED»,
Алматы, Казахстан*

VOLTAMMETRY AS AN ALTERNATIVE METHOD TO DETERMINE METAL CONCENTRATIONS

Sadomsky Vladislav

Leading specialist,

*“SED” LLP environmental surveys test laboratory,
Almaty, Kazakhstan.*

Ulanov Vladislav

Specialist-metrologist,

*“SED” LLP environmental surveys test laboratory,
Almaty, Kazakhstan.*

DOI: [10.31618/nas.2413-5291.2020.1.55.215](https://doi.org/10.31618/nas.2413-5291.2020.1.55.215)

Аннотация

В последние десятилетия, основными методами по определению малых концентраций металлов в природных средах, включающих природные воды, почвы и донные отложения, являются атомно-эмиссионная, эмиссионная с индуктивно-связанной плазмой и масс-эмиссионная спектрометрия. Применение данных методов, довольно-таки скрупулёзно и требует соблюдения стационарных условий, наличия сертифицированных или аттестованных газов и газовых смесей, а также профессионального опыта у оператора специализирующегося на процедурах проведения испытаний и интерпретации результатов измерений. Также ключевым фактором является установленный порог чувствительности метода, отвечающий требованиям и нормам экологического законодательства при определении малых концентраций элементов в природных средах. На современном этапе, с учетом развития компьютерных технологий, для определения малых концентраций металлов, метод, основанный на принципах инверсионной вольтамперометрии (ИВА) получил новый стимул к инновационному развитию. Современные технологические разработки в сфере ИВА позволили создать и анонсировать оборудование обеспечивающее достаточную чувствительность метода на принципах экспресс-анализа, сущность которого заключается в ускоренном электролизном осаждении определяемого элемента из анализируемого раствора на индикаторный электрод с последующим пересчетом на его концентрацию по программному алгоритму.

Abstract

In recent decades, the following types of spectrometry are considered the key methods to determine low concentrations of metals in natural environments including natural water, soil and bottom sediments: atomic-emission, emission with inductively coupled plasma and mass-emission. Application of these methods is rather scrupulous requiring observance of stationary conditions, presence of certified gases or gas mixtures, and professional experience of an operator specialized in the procedures conducted in the framework of tests and interpretation of measurement results. The method tolerance threshold meeting the requirements and standards of the environmental regulation is the key factor when determining low concentrations of elements in natural environments. In modern times, considering the development of computing technologies, to determine low metal concentrations, a method based on the principles of inversion voltammetry (IVA) got a new incentive for innovative development. Modern IVA related technological developments allowed creating and announcing the equipment ensuring sufficient method tolerance based on the principles of the express-analysis focused on the accelerated electrolytic sedimentation of the determined element from the analyzed solution to the indicator electrode with subsequent conversion to its concentration using software algorithm.

Ключевые слова: вольтамперометрия, экспресс-анализ.

Key words: voltammetry, express-analysis.

Реализация мониторинга по контролю загрязнения природной среды на морских нефтепромыслах Северного Каспия в режиме реального времени (*in-situ*) стала насущной задачей для экологических служб с целью принятия своевременных решений [1]. Традиционные спектрометрические методы по ряду технических причин требуют проведение процедур по аналитическим испытаниям в стационарных условиях, а современная рентгено-флуоресцентная спектрометрия ограничена применением в следствии своей недостаточной чувствительности и унификации для экологических исследований, что снижает их востребованность в рамках оперативного реагирования.

Внедрение инновационных технологических разработок, основанных на принципах инверсионной вольтамперометрии (ИВА) позволили внедрить в практику экспресс-аналитическое оборудование для определения малых концентраций металлов в полевых условиях

[2]. В рамках экспериментальной оценки актуальности метода ИВА для оперативных экологических исследований, был задействован «Портативный анализатор тяжелых металлов - PDV6000 *plus*» (№ KZ.08.01.04319-2013), произведённый «Cogent Environmental Ltd», Великобритания (рисунок 1).

Работа анализатора основана на регистрации аналитических сигналов, прямо пропорционально зависящих от анодного окисления определяемого элемента на рабочем электроде [3-5], которые посредством программного алгоритма (на принципах квадратно-волновой и дифференциально-импульсной развертки) преобразуются в показатели содержания ионов металла в виде вольтамперограммы [6-7], каждый пик которой, с учетом применения индивидуального осаждающего электрода, соответствует определенному элементу в анализируемом растворе.



Рисунок 1. Портативный анализатор тяжелых металлов - PDV6000 plus

Экспериментальная оценка по технологической актуальности метода инверсионной вольтамперометрии для оперативного контроля компонентов природной среды построена на тестовых условиях его применимости:

Коммуникабельность. Анализ проб воды, почвы и донных отложений на содержание

металлов с применением портативного анализатора, может быть качественно выполнен обученным специалистом в полевых условиях и в реальном времени, при отсутствии условных требований к соблюдению норм по стационарным условиям, коммуникационным системам (вытяжки, водо- и энергоснабжения), а также отсутствием необходимости в различном сопутствующем

оснащении (баллоны с сертифицированными газовыми смесями).

Избирательность. Применение тест-систем с учетом избирательности электродов с различным пленочным покрытием [8], исключает ошибочное наложение пиков и побочных следов других металлов при построении вольтамперограмм.

При традиционных методах верность интерпретации пиков с учетом побочных следов других металлов в первую очередь зависит от профессионального опыта оператора.

Погрешность. По техническим характеристикам показатель предельно-допустимой относительной погрешности вольтамперометрического оборудования не превышает 2.0 % [4], для эмиссионно-спектрометрического оборудования данный показатель принят в пределах от 1.2 до 2.9 %.

Порог чувствительности. Показатель чувствительности метода ИВА с учетом компьютерной обработки установлен от 0.0001 мг/дм³ (100 ppt) в воде и от 0.05 мг/кг (5ppb) в почве или донных отложениях, что не уступает по чувствительности традиционным методам эмиссионной спектроскопии [4].

Временные рамки проведения испытаний. Упрощенная пробоподготовка с применением тест-систем и последующей компьютерной обработкой результатов (с учетом прогонов на ГСО) позволяет обученному специалисту в среднем обрабатывать 10 проб водных растворов (природной воды) на содержание 10 металлов за 3 часа или 10 проб водных растворов (экстрактов почв или донных отложений) на содержание 10 металлов за 7 часов. При этом с учетом стабильности показаний по измерениям концентраций независимо от временных рамок, не требуется строгая серийность в проведении испытаний.

В тоже время при проведении испытаний эмиссионно-спектральными методами, обязательным условием установлена серийность

для обеспечения прослеживаемости и устойчивости показаний результатов. Временные затраты на эти методы с учетом пробоподготовки и прогонки на ГСО в среднем составляют по 10 пробам водных растворов (природной воды) на содержание 10 металлов – 18 часов или по 10 пробам водных растворов (экстрактов почв или донных отложений) на содержание 10 металлов – 24 часа.

Стоимостные аспекты. При относительно низкой цене экспресс-анализаторов ИВА в сравнении со стоимостными расценками на оборудование для методов эмиссионной спектроскопии – расчетная стоимость обработки одной пробы по 10 металлам методом ИВА, с учетом финансовых затрат на приобретение тест-систем и ГСО, в среднем составляет – 10-12 долл. США.

Расчетная стоимость обработки одной пробы по 10 металлам при традиционных методах эмиссионной спектроскопии, с учетом финансовых затрат за электроэнергию, аргон (газовые смеси) и ГСО, условно составляет – 50-60 долл. США.

Сравнительные показатели по репрезентативности с другими методами.

Оценка прослеживаемости метода ИВА проведена с учетом межлабораторных сравнительных испытаний [9], в которых были задействованы различные методы определения массовых концентраций металлов в природной воде и концентраций металлов почвах по валовым и подвижным формам (рисунок 2).

Как видно из сравнительных диаграмм метод ИВА на примере массовых показателей содержания кадмия в воде и в почве занимает равнозначную позицию с методом масс-эмиссионной спектроскопии (МЭС), а по показателям содержания подвижной формы кадмия не уступает методу атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС).

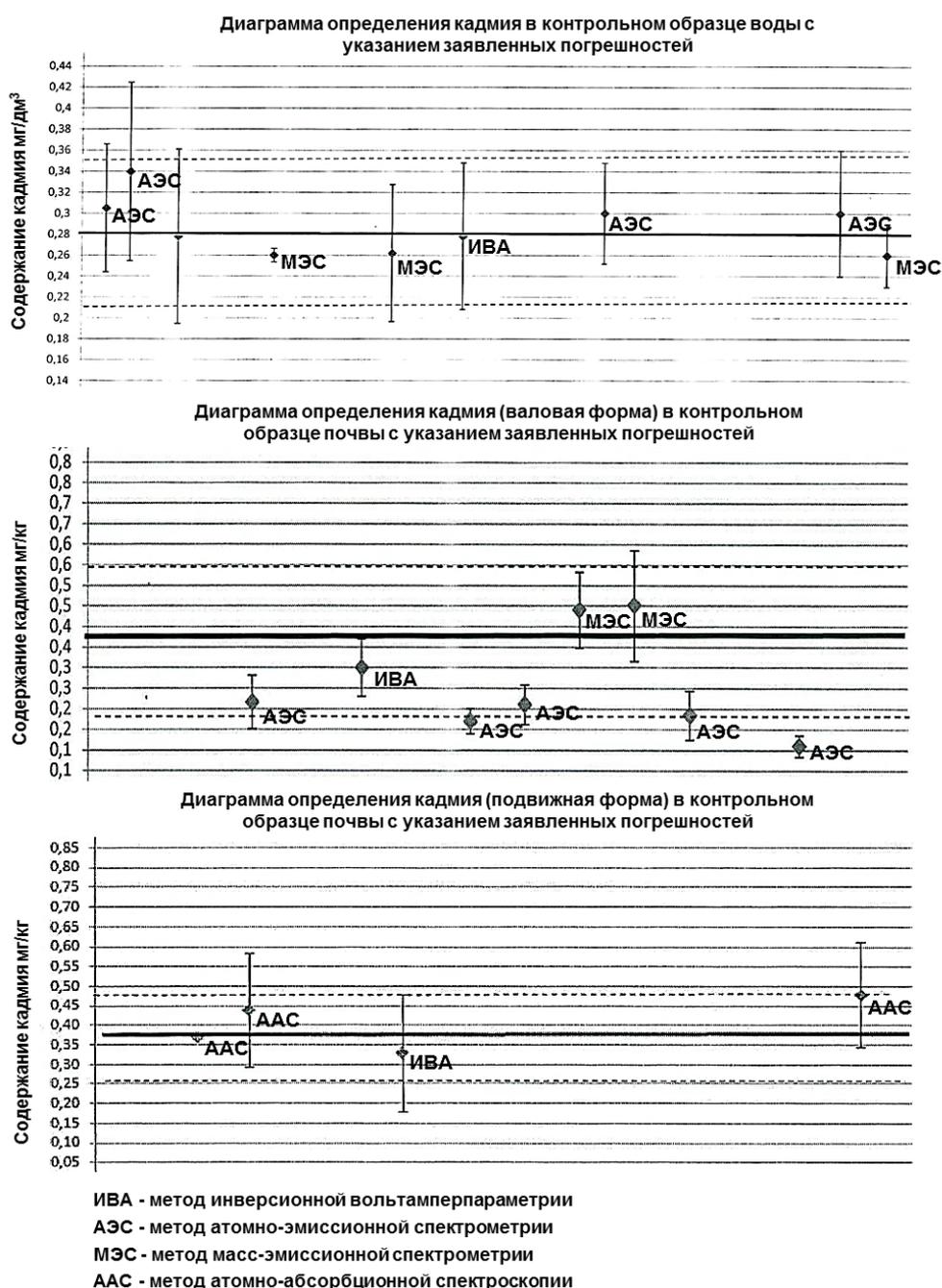


Рисунок 2. Диаграммы определения кадмия в контрольных образцах воды и почв различными методами

Охват компонентов природной среды и универсальность. Метод ИВА опробован и аттестован на определение концентраций металлов в воде, почве и донных отложениях. В перспективе возможна унификация метода (на основе его валидации) для определения концентраций металлов в атмосферном воздухе, в пищевых продуктах, в тканях растительного и животного происхождения, а также в нефтепродуктах [10-13].

Экспериментальная оценка метода инверсионной вольтамперометрии в сфере оперативного контроля за содержанием металлов в различных компонентах природной среды с учетом современных тенденций и инновационных разработок, основанных на принципах экспресс-анализа ИВА, позволяют сделать выводы:

— анализ проб воды, почвы и донных отложений на содержание металлов с применением метода инверсионной вольтамперометрии, может быть проведен с оптимальной точностью в полевых условиях и в реальном времени - исключая человеческий фактор — основанный на профессионализме оператора и требования к стационарным лабораторным коммуникациям;

— метод инверсионной вольтамперометрии не уступает по чувствительности традиционным эмиссионно-спектрометрическим методам, универсален и имеет широкий диапазон применения включая перспективные направления по определению малых концентраций металлов в атмосферном воздухе, в пищевых продуктах, в

тканях растительного и животного происхождения, а также в нефтепродуктах.

– внедрение метода ИВА при проведении экологического мониторинга в значительной степени удешевляет стоимостной спектр аналитических затрат в сравнении с традиционными методами, как по стоимости самого оборудования, так и по финансовым затратам на аналитическую апробацию с учетом расходных материалов и энергоресурсов.

В тоже время необходимо отметить, что на современном этапе метод инверсионной вольтамперометрии ограничен перечнем определяемых элементов в сравнении с традиционной эмиссионной спектроскопией, хотя реестровый перечень металлов по методу ВПА практически в полном объеме перекрывает требования в рамках норм экологического законодательства.

Литература:

1. Мониторинг окружающей природной среды Северо-Восточного Каспия при освоении нефтяных месторождений (Результаты исследований Аджип ККО, 1993-2006 гг.). Сборник научных статей, под редакцией Огарь Н.П., Алматы, 2014. – 263 с.

2. С.И. Паршаков, Л.В. Алешина, Н.Ю. Стожко, А.З. Брайнина, Г.Н. Липунова Вольтамперометрическое определение тяжелых металлов с использованием методологии «распознавания образов» (ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет-УПИ») Аналитика и контроль Т.10, № 3-4, Екатеринбург, 2006. – 6 с.

3. СТ РК ГОСТ Р 52180-2010 Вода питьевая. Определение содержания токсичных элементов методом инверсионной вольтамперометрии, 2010. – 26 с

4. РЭ Р/Н. 210-057-3 Руководство по эксплуатации портативного анализатора тяжелых металлов PDV6000 plus. Компания «Cogent Environmental», Великобритания, 2008. – 53 с.

5. ПНД Ф 14.1:2:4.69-96 Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов кадмия, свинца, меди и цинка в питьевых, природных, морских и очищенных сточных водах методом инверсионной вольтамперометрии

/«НПКФ АКВИЛОН»//, 2008. – 8 с.

6. Власов Ю.Г. Мультисенсорные системы типа электронный язык - новые возможности создания и применения химических сенсоров / Ю.Г.Власов, А.В.Легин, А.М.Рудницкая // Успехи химии. Т.75, №2, 2006. – С. 141-150.

7. Krantz-Rulcker Ch. Электронные языки для мониторинга окружающей среды на основе матрицы чувствительных элементов и распознавания образа: обзор/Ch. Krantz-Rulcker, M.Stenberg, F.Winquist Ingemar Lundstrom // Аналит. Химия. Acta. Т.426, 2001. – С. 217-226.

8. Cladera A. Разрешение высоко перекрывающихся дифференциально-импульсных вольтамперометрических сигналов для анодного снятия покрытия с использованием мультикомпонентного анализа и нейросети / A.Cladera, J.AIpizar, J.M.Estela V.Cerda, M.Catasus, E.Lastres, L. Garcia//Аналит. Химия. Acta. Т. 350, 1997. – С. 163-169.

9. Результаты межлабораторных сравнительных испытаний за 2017-2019 гг. Провайдер проверки квалификации ТОО «Экогидроконтроль», аттестат аккредитации № KZ.C.02.1612 от 10.06.2015 г., 2017-2019.

10. Аверяскина Е.О., Ермаков С. С., Москвин Л. Н. Определение ртути в воздухе методом инверсионной вольтамперометрии с электрогенерированием йода / Тезисы VII конференции "Аналитика Сибири и Дальнего Востока - 2004", Т.2, Новосибирск, 2004. – 380 с.

11. Брайнина Х.З, Стенина Л.Э, Малахова Н.А. Инверсионная вольтамперометрия в анализе объектов окружающей среды и пищевых продуктов / Тезисы VII конференции "Аналитика Сибири и Дальнего Востока - 2004", Т.2, Новосибирск, 2004. – 380 с.

12. Карбаинов Ю.А., Гиндуллина Т.М., Сутягина Г.Н. Определение меди, свинца, висмута в нефтях и нефтепродуктах методом инверсионной вольтамперометрии / Тезисы VII конференции "Аналитика Сибири и Дальнего Востока - 2004", Т.2, Новосибирск, 2004. – 380 с.

13. Прохорова Г.В., Иванов В.М., Бондарь Д.А. Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия: Анализ природных и биологических объектов // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. Т. 39, № 4, 1998. – С. 219-231

УДК 57.013/550.72

ГНТРИ (МРНТИ) 34.35.51/34.27.23

ЛИКВИДАЦИЯ СКРЫТОГО НЕФТЕЗАГРЯЗНЕНИЯ МЕТОДОМ СТИМУЛЯЦИИ ЕСТЕСТВЕННОЙ БИОРЕМЕДИАЦИИ

Зеленин Антон Александрович

Старший менеджер департамента экологического проектирования и разработки

ОВОС ТОО «SED»,

Алматы, Казахстан

Садомский Владислав Владимирович

Ведущий специалист,

лаборатория экологических исследований ТОО «SED»,