

# **ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ГОРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ, СТРОИТЕЛЬСТВА, ЭНЕРГЕТИКИ**

УДК: 546.3; 577.4 (20)

## **МОНИТОРИНГ ТЯЖЕЛЫХ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ОБЪЕКТАХ ПРИРОДНО-ТЕХНОГЕННОЙ СФЕРЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА С ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ**

**Аронбаев Д.М., Нармаева Г.З., Аронбаев С.Д.**

*Самаркандский государственный университет,  
учебно-исследовательская лаборатория  
«Экологические системы и приборы», Узбекистан*

*Рассмотрены вопросы мониторинга ионов кадмия и свинца в техногенных и природной средах с использованием инверсионной вольтамперометрии с углеграфитовым электродом, модифицированным методом ex-situ пленкой висмута из слабо-кислого раствора его азотнокислой соли. Описана процедура изготовления модифицированного электрода и условия его применения в вольтамперометрическом одновременном определении низких содержаний ионов кадмия и свинца в диапазоне концентраций  $10 - 110 \text{ мкг/дм}^3$  и  $10 - 160 \text{ мкг/дм}^3$ , соответственно. Проведено сравнение результатов инверсионно-вольтамперометрического определения указанных ионов тяжелых металлов с таковыми, полученными методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии, показавшее незначительное расхождение дисперсий результатов анализа. Проведенные исследования и полученные результаты позволяют рекомендовать экологически чистые Vi-модифицированные углеродсодержащие электроды для вольтамперометрического мониторинга других тяжелых металлов в объектах природной и техногенной сферах.*

Тяжелые металлы относятся к приоритетным загрязнителям окружающей среды и являются неотъемлемой составляющей при технологической разработке месторождений полезных ископаемых [1]. Тяжелые металлы, такие как ртуть, кадмий, свинец считаются наиболее токсичным элементом, обладающим кумулятивными свойствами [2], в связи с чем, контроль и мониторинг их содержания в различных объектах природно-техногенной сферы является строго регламентированным.

Для Республики Узбекистан количественное определение кадмия, свинца, меди в природных объектах следует отнести к актуальной проблеме, обусловленной функционированием на ее территории таких отечественных промышленных гигантов, как Навоийский и Алмалыкский горно-металлургические комбинаты. Кроме того, повышенное содержание свинца, являющегося конечным элементом в природном радиоактивном ряду, может стать надежным маркером наличия урановых руд на прилегающей территории.

Аналитическая практика определения кадмия и свинца предусматривает их определение как классическими весовыми и титрометрическими методами, так и физико-химическими, использующих спектрофотометрические и электрохимические методы [3]. Последние из них, особенно инверсионная вольтамперометрия (ИВА), заняли лидирующее положение в инструментальных методах определения низких содержаний тяжелых металлов, в ряде случаев, конкурируя с атомно-абсорбционным и атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой, анализами [4].

В то же время, ИВА тяжелых металлов, регламентируемый ГОСТ Н 52180-2003 основан на применении твердых ртутно-пленочных электродов [5]. Однако, экологический и другие риски, связанные с эксплуатацией ртутьсодержащих электродов, обусловило введение Евросоюзом моратория на их использование, и стимулировало проведение исследований по поиску замены ртути на другие компоненты, позволяющие проводить модификацию углеродистых электродов для вольтамперометрии (ВА) [6-8].

В нашей лаборатории также проводятся исследования по разработке и изготовлению новых вольтамперометрических сенсоров на основе твердых углеродсодержащих композитных электродов, модифицированных металлами, в частности, пленкой электроосажденного висмута, о чем сообщалось в ранее опубликованных наших работах [9-13].

Цель настоящей работы заключается в демонстрации возможностей  $\text{Bi}$ -модифицированного электрода в мониторинге ионов кадмия и свинца в природных и техногенных объектах.

Для изготовления электрода, модифицированного  $\text{Bi}$ , поступали следующим образом: стержни из спектрального угля марки СУ-3, диаметром 6 мм и длиной 70 мм служили заготовками для индикаторного электрода. Торцы заготовки выравнивали и с одного из концов высверливали лунку глубиной не более 3-5

мм. Заготовку вставляли в термо-усадочную трубку ISKE2-(3X)G:6.4/2.1 так, чтобы с противоположного от лунки конца оставалось 10 – 15 мм, для подключения контактов электролитической ячейки. После термоусадки пленка подрезалась по краю торца с лункой. Лунку электрода покрывали электролитическим способом тонким слоем меди при плотности тока ~ 10 мА/см<sup>2</sup> в течение 10 минут. Затем электроды высушивали при комнатной температуре в течение 8-10 часов. Углеродсодержащую пасту готовили смешением тонко-дисперсного порошка из углеродистого графита СУ-3 с расплавленным парафином в соотношении 50:50 мас. /%, и вносили в лунку заготовки электрода. Электрод оставляли на 1-2 суток для полного застывания пасты и схватывания ее с поверхностью углеродистого графита. Электрод с отполированной поверхностью подвергали модификации Вi способом ex-situ, для чего проводили электролиз из 0,2М раствора HCl, содержащего 10<sup>-3</sup>М Вi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в течение 5 минут при потенциале - 1,2 В, отн. Ag/AgCl электрода.

В работе в качестве задающе-измерительного прибора служил модернизированный полярограф ПУ-1, подключенный к компьютеру посредством 8- биттной мультимедийной звуковой карты [14]. В качестве рабочей программы использовали PowerGraph второй или третьей версии.

Все измерения проводили в трех-электродной электрохимической стеклянной ячейке с принудительным перемешиванием. В качестве электрода сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ (Гомельский ЗИП), а вспомогательного – стержень углеродистого графита из СУ-3.

Вольтамперограммы снимали в квадратно-волновом режиме при амплитуде наложения переменного потенциала -20 мВ в диапазоне -1,2В - +0,20 В со скоростью развертки потенциала в анодной области 20 – 50 мВ/сек.

Для этого в стеклянную электрохимическую ячейку с тремя электродами помещали 19 мл фонового раствора – 0,2 М раствор HCl и вносили по 1 мл модифицирующего раствора ( 5×10<sup>-4</sup> М Вi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ). Накопление проводили в течение 30 – 60 сек.

После снятия вольтамперограммы фонового электролита, подтверждающего чистоту раствора (отсутствие пиков измеряемых ионов), в раствор с помощью микропипеточного дозатора вводили определенные объемы (по 0,1 мл) калибровочных растворов определяемых элементов. Процедуру снятия вольтамперограмм проводили не менее 3-4 раз. Измерение концентраций

свинца и кадмия в реальных объектах проводили методом добавок и рассчитывали по формуле

$$C_x = \frac{h_1 m_1}{(h_2 - h_1) V_1}$$

где  $C_x$  – исходная концентрация иона металла в пробе мг/дм<sup>3</sup>;

$h_1$  – высота пика металла, полученная при первом снятии вольтамперограммы, (без добавки), мм;

$h_2$  – высота пика металла, полученная при втором снятии вольтамперограммы (с добавкой), мм;

$m_1$  – масса металла, вносимой добавкой, мг;

$V_1$  – объём испытуемого раствора, взятого для полярографирования, дм<sup>3</sup>.

На рис.1 приведены вольтамперограммы ионов  $Cd^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  на  $Vi$ -модифицированном электроде.

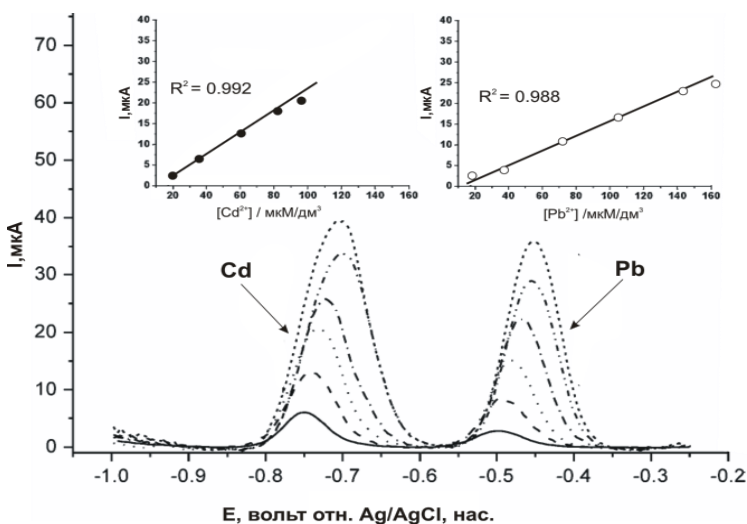


Рис. 1 – Вольтамперограммы зависимости аналитического сигнала от увеличивающихся содержаний  $Cd^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  в модельных растворах с концентрациями 25, 50, 75, 100, 125, 150 мкг/дм<sup>3</sup>.

**Условия:**  $E_{\text{электр.}} = -1,2 \text{ В}; \tau = 60 \text{ сек.}; \nu = 50 \text{ мВ/с.}$

Как видно, линейность градуировочного графика с коэффициентом регрессии  $R^2$  не менее 0,98 соблюдается: для ионов  $Cd^{2+}$  - в диапазоне 10 – 110 мкг/дм<sup>3</sup> и для ионов  $Pb^{2+}$  в диапазоне концентраций 10 – 160 мкг/дм<sup>3</sup>.

Правильность результатов анализа была изучена методом нахождения процента открытия R при определении индивидуального иона в модельном (калибровочном) растворе.

Результаты приводятся в таблице 1.

Таблица 1 – Оценка правильности определения концентрации ионов  $Cd^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  в модельных растворах

Металл	Введено, мкг/дм <sup>3</sup>	Найдено, мкг/дм <sup>3</sup>	R%
Cd	25,0	21,3± 1,6	85,2±6,4
	50,0	44,1±1,4	88,2±2,8
	100,0	105,4±5,2	105,4±5,2
Pb	20,0	18,2±1,8	91,0±9,0
	40,0	36,1± 1,6	90,3±4,0
	80,0	86,8 ± 5,4	108,5±6,8

Проведенные исследования показали возможность использования висмут-модифицированных электродов в анализе реальных объектов, в связи с чем, была проведена их апробация.

В таблице 2 приводятся некоторые результаты определения ионов кадмия и свинца в реальных объектах.

Сравнение дисперсий результатов анализа проб, полученных двумя методами – инверсионной вольтамперометрией с Vi- модифицированным электродом и атомно-абсорбционным с пламенной атомизацией при помощи критерия F-распределения (распределения Фишера), свидетельствует об одинаковой воспроизводимости обоих методов - расхождение между дисперсиями незначимо  $F_{\text{эксп.}} < F_{\text{табл.}}$ . Применение t-распределения Стьюдента также показывает, что  $t_{\text{эксп.}} < t_{\text{табл.}}$ , а, следовательно, расхождение между средними двух серий незначимо и результаты, полученные методами инверсионной вольтамперометрии и атомно-абсорбционной спектроскопии можно объединить и рассматривать как одну выборочную совокупность [15].

Таблица 2 – Результаты инверсионно-вольтамперометрического определения ионов  $Cd^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  в воде ( $n=5$ ,  $P=0,95$ ;  $F_{табл.} = 6,4$ ;  $t_{табл.} = 2,31$ )

Определяемый элемент	Введено, мкг/дм <sup>3</sup>	Определено методом ИВА с Vi-модифицированным электродом		Определено методом пламенной ААС		$F_{эксп}$	$t_{эксп.}$
		Найдено, мкг/дм <sup>3</sup>	$S_r$	Найдено, мкг/дм <sup>3</sup>	$S_r$		
Сточные воды гальванического цеха							
Cd	0	7,80±0,44	0,05	7,20±0,25	0,04	1,6	0,4
	10	17,30±0,68	0,04	17,30±0,36	0,04		
	20	28,10±0,82	0,04	27,50±0,70	0,03		
Pb	0	-	-	0,92±0,06	0,04	2,2	0,56
	10	10,30±0,07	0,01	11,03±0,07	0,01		
	20	18,90±0,06	0,01	20,20±0,06	0,01		
Питьевая вода из водопроводной сети							
Cd	0	-	-	0,52±0,05	0,04	2,0	0,90
	10	10,72±0,06	0,04	9,78±0,07	0,05		
	20	20,56±0,07	0,05	19,32±0,05	0,05		
Pb	0	9,19±0,46	0,04	8,98±0,28	0,03	2,4	0,69
	10	19,32±0,30	0,01	19,22±0,24	0,01		
	20	29,68±0,70	0,02	28,92±0,24	0,06		
Поверхностные воды, отобранные из искусственных водоемов							
Cd	0	-	-	1,60±0,05	0,02	2,1	0,62
	10	12,02±0,08	0,02	11,90±0,07	0,03		
	20	22,02±0,09	0,02	21,80±0,07	0,03		
Pb	0	30,47±0,48	0,01	29,80±0,32	0,01	2,6	0,32
	10	40,28±0,41	0,03	40,1±0,33	0,01		
	20	50,45±0,70	0,01	51,20±0,60	0,01		

Таким образом, проведенные исследования и полученные результаты позволяют рекомендовать экологически чистые Vi-модифицированные углеродсодержащие электроды для вольтамперометрического мониторинга других тяжелых металлов в объектах природной и техногенной сферах.

### Библиографический список

1. Теплая Г.А. Тяжелые металлы как фактор загрязнения окружающей среды (обзор литературы) // Астраханский вестник экологического образования. – 2013.- № 1 (23) . – С.182-192.
2. Химия и токсикология. Летальные дозы веществ //http.chemist.ru. Дата обращения 06.10.2019.

3. Каменев А.И., Демин В.А., Витер И.П. Многоэлементный анализ в инверсионной вольтамперометрии. // Журн. Аналит. Химии. – 2008. – Т. 63, №11. – С. 1186–1192.

4. Максимчук И.О., Тишкина Ю.Н. Разработка метода вольтамперометрического определения свинца и кадмия на модифицированных электродах // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 8-3. – С. 660-665.

5. ГОСТ Р 52180- 2003 Вода питьевая. Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии. Изд. официальное. - М.: Стандартинформ, 2007. – 23 с.

6. Economidou A. Bismuth-film electrodes: Recent developments and potentialities for electroanalysis // TrAC (Trends in Analytical Chemistry). – 2005.-v.24. – P.334-340.

7. Claux B., Vittori O. Bismuth film electrode as an alternative for mercury electrodes: Determination of azo dyes and application for detection in food stuffs. // Electroanalysis – 2007.- Vol. 19. – P. 2243-2246.

8. Narmaeva G., Aronbaev S., Aronbaev D. Achievements and problems of electrode modification for voltammetry // International Journal of Research - Granthaalayah, 6(7), 368-381. <https://doi.org/10.5281/zenodo.1345218>

9. Аронбаев С.Д., Нармаева Г.З., Аронбаев Д.М. Углерод-содержащие экологически чистые электроды, модифицированные висмутом для вольтамперометрического анализа // *Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн.* 2018. № 5(45). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/5181> (дата обращения: 05.10.2019).

10. Аронбаев С.Д., Нармаева Г.З., Аронбаев Д.М. Исследование поведения углеграфитового электрода, модифицированного пленкой висмута, в вольтамперометрическом определении витамина В2 // *Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн.* 2019. № 3(57). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/6974>

11. Аронбаев С.Д., Норкулов У.М., Нармаева Г.З., Аронбаев Д.М. Висмут-модифицированные электроды в вольтамперометрическом анализе органических соединений и биологически активных веществ: опыт применения и перспективы развития // *Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн.* 2019. № 3(57). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/6974>

12. Аронбаев С.Д., Нармаева Г.З., Аронбаев Д.М. Инверсионно-вольтамперометрическое определение свинца и кадмия с применение Bi-модифицированных электродов // Сб. тез. докл.

*Республиканской научно-технической конференции « Современные проблемы и перспективы химии и химико-металлургического производств» Навои, 2018. – С.213-215.*

*13. Нармаева Г.З., Исакова Д.Т., Аронбаев С.Д., Аронбаев Д.М. Модифицированные углеграфитовые электроды с каталитическим откликом в вольтамперометрическом определении биологически активных веществ // Тез.докл.Республ.конф. «Актуальные проблемы химии природных соединений». – Ташкент, 2019. – С.161.*

*14. Аронбаев С.Д., Насимов А.М., Аронбаев Д.М., Насыров Р.Х. Компьютеризированный аналитический комплекс для инверсионной вольтамперометрии на базе универсального полярографа ПУ-1 // Илмий таджикотлар ахборотномаси СамДУ (Вестник СамГУ. – 2009. – №1(53). – С. 47-50.*

*15. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. – Л.: Химия, 1984. – 168 с.*

УДК 628.511.1

## **ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЫЛЕГАЗООЧИСТНЫХ УСТАНОВОК НА АСФАЛЬТОБЕТОННЫХ ЗАВОДАХ**

**Бобов С. М., Келдиярова Г. Ф., Бурханов Х. Ф., Файзиев З.Х.**

*Самаркандский государственный университет,  
Самаркандский государственный архитектурно-строительный  
институт. им. М. Улугбек, Узбекистан*

*В статье приведены расчеты выбросов загрязняющих веществ в атмосферу от технологического оборудования и эффективности работ пылегазоочистной установки. Приведены гидродинамические режимы барботажных абсорберов для Самаркандского асфальтобетонного завода.*

Обеспечение безопасной жизнедеятельности человека и работа большого ряда технологических объектов требует обеспечения ряда требований, одним из которых является допустимое содержание газо-воздушных примесей пыли в атмосферном воздухе. Предельно допустимая концентрация вредных веществ регламентируется ГОСТ 12.1.005-88. «Воздух рабочей зоне. Общие санитарно-гигиенические требования». С другой стороны при эксплуатации технологического оборудования также предъявляются достаточно жесткие требования к содержанию