Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Химический факультет
Кафедра аналитической химии

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК
Руководитель ООП
канд. хим. наук, доцент
_____ В. В. Шелковников
«_13_» _____06_____2019 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ И ЦИНКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПОЗИТНОГО УГЛЕРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА

по основной образовательной программе подготовки специалистов
специальность
04.05.01–Фундаментальная и прикладная химия

Полубояринова Юлия Александровна

Зав. каф. аналитической химии
профессор, док.хим.наук
_____А.И.Мамаев
«_____» _____2019 г.
Руководитель ВКР
доцент, канд. хим. наук
_____ С. В. Шумар
Автор работы
студент группы № 08402
_____ Ю.А.Полубояринова

Томск – 2019

В соответствии с п. 3.2 «*Регламента размещения текстов выпускных квалификационных работ в электронной библиотеке Научной библиотеки ТГУ*» выпускная квалификационная работа размещается в репозитории с изъятием некоторых разделов, в соответствии с решением правообладателя.

Руководитель ООП  В.В. Шелковников

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Химический факультет

Кафедра аналитической химии

«УТВЕРЖДАЮ»

Руководитель ООП, к.х.н., доцент

уч. степень, звание

_____ В.В. Шелковников

подпись инициалы, фамилия

«16» 02 2019 г.

ЗАДАНИЕ НА ДИПЛОМНУЮ РАБОТУ

студенту Полубояриновой Юлии Александровне 08402 группа

фамилия, имя, отчество, группа

1. Тема дипломной работы. Разработка методики потенциометрического определения ионов меди и цинка с использованием композитного углеродного электрода

2. Цели и задачи исследования

Цель: Изучить возможность использования новых электрохимических сенсоров и оптимизировать условия определения ионов меди и цинка методом потенциометрического титрования с использованием диэтилдитиокарбамата натрия в качестве титранта

Задачи:
1) Определить основные электродные характеристики новых потенциометрических сенсоров и оценить их аналитические возможности для определения ионов меди и цинка в растворах, провести сравнительный анализ с альтернативными сенсорами.
2) Оптимизировать условия определения ионов меди и цинка на модельных растворах (состав фонового электролита, кислотность среды, диапазон определяемых концентраций).
3) Изучить влияние посторонних ионов и предложить способы устранения мешающего влияния.
4) Апробировать предлагаемую методику на реальных объектах.

3. Объекты, методы исследования и оценка достоверности результатов Объекты. Модельные растворы ионов меди, цинка и мешающих ионов, потенциометрические сенсоры. Методы. Потенциометрия, кондуктометрия, титриметрия, компьютерные методы обработки кривых титрования. Оценка достоверности результатов. Метод введено-найдено. Сравнение полученных результатов с данными независимых методов.

4. Перечень основных этапов работы (сроки выполнения), ожидаемые результаты
1. Литературный обзор (11.02.19-15.05.19г.). 2. Экспериментальная часть включает в себя исследование возможности использования новых потенциометрических сенсоров для определения ионов меди и цинка (20.02.19-15.05.19 г.). 3. Представление результатов исследования в виде таблиц и графиков. Обсуждение и формулировка выводов. (1.04.19.-

15.07.19). Ожидаемые результаты: методика потенциометрического определения ионов меди и цинка с использованием композитного углеродного электрода

Зав. кафедрой аналитической химии,
д.х.н., профессор _____ А.И. Мамаев
подпись инициалы, фамилия

Руководитель дипломной работы,
доцент кафедры аналитической химии _____ С.В. Шумар
должность, место работы подпись инициалы, фамилия

Задание принял к исполнению «11» февраля 2019 _____ Ю.А.Полубояринова
дата подпись инициалы, фамилия

Реферат

Поиск новых перспективных сенсорных систем, в том числе и для анализа в жидких средах является весьма актуальной задачей. Индикаторные электроды на основе углерода имеют малый вес, размер, низкую себестоимость, широкий диапазон определения потенциалов, длительное время жизни без обновления поверхности. В данной работе изучена возможность использования углеродного композитного электрода (УКЭ) для потенциометрического определения ионов цинка(II) и меди(II).

В работы определены основные электроаналитические характеристики УКЭ (время отклика, диапазон линейности, крутизна электродной функции) в случае ионов цинка(II), меди(II) и титранта – ДДТК-Na. В ходе работы были изучены оптимальные условия потенциометрического титрования индивидуальных растворов ионов цинка(II) и меди(II): состав фонового электролита, диапазон линейности, кислотность среды. Определены условия и разработана методика дифференцированного определения ионов цинка(II), меди(II) с использованием углеродного композитного электрода (УКЭ). Данная методика потенциометрического определения меди и цинка апробирована на реальных объектах (ювелирных сплавах). В пределах случайных погрешностей результаты определений совпадают с данными анализа независимого метода (рентгено-флуорисцентной спектрометрией). Предлагаемая методика отличается простотой аппаратурного оформления, низкой себестоимостью, высокой точностью и чувствительностью.

По материалам работы опубликовано 4 работы:

1. Полубояринова Ю.А. Разработка методики определения цинка методом потенциометрического титрования с использованием композитного электрода. «Химия и химическая технология в XXI веке» материалы XIX Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П.Кулёва студентов и молодых ученых. Томск, 21-24 мая 2018 г. С.291-292.
2. Полубояринова Ю.А., Шумар С.В. Разработка методики потенциометрического определения ионов меди и цинка с использованием композитного углеродного электрода. «Полифункциональные химические материалы и технологии», Томск, 22-25 мая 2019 г. С.171-173
3. J A Poluboyarinova and S V Shumar. Differential potentiometric precipitation titration of zinc (II) and copper (II) using carbon composite electrode. IOP Journal of Physics: Conference Series (в печати).
4. Полубояринова Ю. А. Detecting trace amount of zinc ions at low concentration. XV international conference «Prospects of fundamental sciences development». Томск, 24-27 апреля 2018 г. С.71

Оглавление

Реферат 4

Введение 6

1. Литературный обзор. 8

1.1 Современные методы определения цинка 8

1.2 Современные методы определения меди 11

1.3 Анализ возможности применения ДДТК-Na в аналитической химии 14

2. Экспериментальная часть 17

2.1 Техника безопасности 17

2.2 Применяемая аппаратура и реактивы 18

2.3 Определение основных электродных характеристик изучаемого твердого углеродного композитного электрода (УКЭ) 19

2.4 Исследование оптимальных условий потенциометрического определения ионов цинка(II) осадительным титрованием с ДДТК-Na 23

2.4.1 Определение диапазона рабочих концентраций ионов цинка (II) 23

2.4.2 Изучение влияния фонового электролита и кислотности среды на вид кривых титрования ионов цинка(II) 26

2.4.3 Сравнительный анализ индикаторных электродов 30

2.5 Исследование оптимальных условий потенциометрического определения ионов меди(II) осадительным титрованием с ДДТК-Na 31

2.5.1 Изучение влияния фонового электролита и кислотности среды на вид кривых титрования ионов меди (II) 31

2.5.2 Определение диапазона рабочих концентраций ионов меди (II) 34

2.5.3 Сравнительный анализ индикаторных электродов 36

2.6 Потенциометрическое титрование модельной смеси цинка(II) и меди(II) 37

2.7 Анализ ювелирного сплава, содержащего ионы цинка(II) и меди(II) 41

2.8 Исследование оптимальных условий потенциометрического определения ионов никеля(II) осадительным титрованием с ДДТК-Na 44

2.8.1 Изучение мешающего влияния посторонних ионов никеля на определение ионов цинка и меди. 45

2.8.2 Изучение способа устранения мешающего влияния никеля 46

2.8.3 Титрование модельной смеси цинка(II) и меди(II) в присутствии никеля(II) 48

2.9 Анализ ювелирного сплава, содержащего ионы цинка, меди и никеля 51

Выводы 56

Список литературы 57

Приложение 1. Степени протекания реакций осаждения первого компонента из двукомпонентных смесей ДЭДТКNa, с ДЭДТКNa = 0,1000 моль/л, сМ = 0,1000 моль/л 61

Введение

Электрохимические методы анализа, несмотря на бурное развитие более новых инструментальных методов анализа, благодаря высокой точности, чувствительности и низкой стоимости аппаратурного оформления находят широкое применение в анализе различных веществ. Одним из современных направлений развития данных методов анализа является изучение и внедрение в производство перспективных электрохимических сенсоров.

Актуальность работы обусловлена необходимостью совершенствования метода потенциометрического анализа многокомпонентных веществ с использованием новых сенсоров.

Новизна работы заключается в изучении возможности применения углеродного композитного твердого электрода (УКЭ) в потенциометрическом определении ионов цинка(II) и меди(II). Применение данного электрода в качестве индикаторного имеет ряд преимуществ. Полифункциональные свойства данного сенсора позволяют использовать его в различных методах электрохимического анализа (потенциометрия, вольтамперометрия, кулонометрия). Сенсоры имеют малый вес, размер, обладают возможностью к модификации, длительное время жизни и низкую себестоимость.

Целью работы является изучение возможности использования твердого композитного углеродсодержащего электрода для определения ионов меди и цинка методом потенциометрического титрования с использованием диэтилдитиокарбамата натрия в качестве титранта.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1) Определить основные электродные характеристики новых потенциометрических сенсоров и оценить их аналитические возможности для определения ионов меди и цинка в растворах, провести сравнительный анализ с альтернативными сенсорами;
2) Оптимизировать условия определения ионов меди и цинка на модельных растворах (состав фонового электролита, кислотность среды, диапазон определяемых концентраций);
3) Изучить влияние посторонних ионов и предложить способы устранения мешающего влияния;
4) Апробировать предлагаемую методику на реальных объектах.

Практическая значимость: применение УКЭ позволит отказаться от использования более дорогостоящих индикаторных электродов, что повлияет на стоимость проведения анализа.

Разработанная методика дифференцированного потенциометрического определения цинка и меди отличается простотой аппаратурного оформления, высокой точностью и чувствительностью.

1. Литературный обзор.

1.1 Современные методы определения цинка

В настоящее время существует большое количество методов определения цинка. Инструментальные методы анализа имеют определенные достоинства, такие как: высокая чувствительность, экспрессность, возможность автоматизации процесса, хорошая воспроизводимость результатов.

По количеству публикаций за последние пять лет лидирующее место занимает метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ). В настоящее время в методе инверсионной вольтамперометрии упор сделан на применении углеродных электродов, как альтернатива ртутному плёночному электроду. Целью работы [1] являлось проведение аналитических определений ионов тяжелых металлов (цинка, свинца, кадмия) при совместном присутствии в условиях переменно-токовой квадратно-волновой инверсионной вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Трехэлектродная электрохимическая ячейка включала в себя дисковый вращающийся электрод из углеситалла, в качестве вспомогательного электрода использовался стеклоуглеродный стаканчик, насыщенный хлорид - серебряный применялся в качестве электрода сравнения. Данный метод обеспечил четкое разделение пиков цинка, свинца и кадмия при анодной развертке. Разность потенциалов между характеристическими пиками окисления в зависимости от концентрации электроактивных компонентов и условий определения составила для цинка и кадмия 0,31–0,38 В, между пиками кадмия и свинца – 0,19–0,27 В. Предел обнаружения для ионов цинка составил $6 \cdot 10^{-6}$ М. В своей работе [2] авторы проводили вольт - амперометрическое определение растворов цинка с концентрацией $1 \cdot 10^{-5}$М с использованием абсолютно нового трехмерногопечатного углеродного нановолоконно-графитно-полистирольного электрода в качестве индикаторного и углеродного электрода в качестве вспомогательного. Ряд исследований с использованием углеродных электродов, модифицированных либо Bi, либо Sb показали преимущества фоновых электролитов на основе ацетат-ионов [3]. Предел обнаружения цинка данным методом составил 8,6 мкг/л. Авторы работы [4] предложили определение цинка в образцах кофе методом прямоугольной адсорбционной десорбционной вольтамперометрии с использованием ализарина в качестве хелатирующего агента. Данная методика с использованием ртутного капельного электрода, платинового вспомогательного электрода, а также хлорид-серебряного электрода в качестве электрода сравнения, является довольно чувствительной: предел обнаружения цинка составил $1 \cdot 10^{-8}$ М. Относительное стандартное отклонение для 10 проб составило 1,3%. В работах [5,6] использовался висмут-плёночный электрод, который находит широкое применение в

вольтамперометрическом анализе. В качестве фонового электролита использовался ацетатный буферный раствор. pHисследуемого раствора составлял 4,5. В данных условиях пик цинка(II) имел хорошо выраженную форму относительно сигнала фона. Предел количественного определения цинка(II) данным способом составил 4 мкг/л. Данную методику использовали для определения цинка в биологически активной добавке и пивных дрожжах. Совместное определение цинка с другими тяжелыми металлами является весьма актуальной задачей. Дифференцированное определение ионов тяжелых металлов затруднено из-за сильных межметаллических взаимодействий на стадии формирования электро-концентратов на поверхности электрода [7]. Авторы работы [8] предположили, что одним из путей увеличения селективности определения Zn(II) в многокомпонентных системах с помощью метода ИВ является введение в раствор добавок водорастворимого полимера, например, поли-N-винил-пирролидона (ПВП). Работа была выполнена на потенциостате ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8 в трехэлектродной ячейке с хлорид-серебряным электродом в качестве электрода сравнения и платиновым вспомогательным электродом. В качестве индикаторного электрода использовался графитовый электрод. Было найдено, что в присутствии ПВП величины токов анодных пиков электрорастворения Zn на фоне 0,2 моль/л KCl достигают максимальных значений при pH, равном 3,6 на ацетатном фоне. На основании полученных данных, сделан вывод, что наличие полимера в анализируемом растворе не оказывает существенного влияния на кинетику процесса электрорастворения Zn с поверхности графитового электрода. Предел обнаружения составляет $2{,}8 \cdot 10^{-6}$М. Особое место в определении цинка занимает метод потенциометрии. Данный метод характеризуется широким диапазоном определения концентраций, высокой точностью и невысокой стоимостью. Для определения цинка можно использовать металлические, ионоселективные, амальгамные, стекло-углеродные и другие электроды. В работе [9] использовался в качестве нового носителя высокоселективный и чувствительный цинк-ионоселективный мембранный электрод на основе N,N'-1,3-Фенилендималеимида. Данный электрод позволил провести потенциометрическое определение ионов цинка(II) в широком диапазоне концентраций: $1 \cdot 10^{-1}$ – $5 \cdot 10^{-7}$ М. Предложенный электрод имеет относительно быстрое время отклика и может использоваться в диапазоне pH от 3,0 до 7,0 в течение 2 месяцев без значительного расхождения в значении потенциала. В результате проделанной работы предложенный электрод был применен для определения ионов цинка(II) в растворах смесей и проб сточных вод. Предел обнаружения ионов цинка составил $2{,}6 \cdot 10^{-7}$ М. Существует большое количество потенциометрических методов по определению ионов тяжелых металлов в природных объектах. В работе [10] для определения цинка и кобальта в почве

предлагается использовать пленочные ионоселективные электроды (ИСЭ) на основе высшей четвертичной аммониевой соли, обратимые к ионам цинка и кобальта в анионной комплексной форме $Zn(NCS)_4^{2-}$ и $Co(NCS)_4^{2-}$ [11]. В статье [12] был рассмотрен простой и быстрый метод потенциометрического определения цинка, кадмия, меди и свинца. В качестве электродов использовался стеклянный и хлорид-серебряный. В качестве реального объекта использовалось молоко и кисломолочные продукты. Предел обнаружения составил 2,2мг/л, 0,30мг/л, 1,7мг/л и 3,8 мг/л для цинка, кадмия, свинца и меди, соответственно. Авторы работы [13] представили методику определенния Zn, Cd, Cu и Pb в яблочных напитках методом анодной хронопотенциометрии. Электрохимическая ячейка состояла из платинового электрода, хлорид-серебряного и амальгамного. Содержание ионов Cu, Pb и Zn составило 69 ± 20, 7,3 ± 3,3 и 129 ± 59 мкг в яблочных соках и 18 ± 3, 4,2 ± 0,1, 53 ± 5 мкг в яблочных напитках, соответственно. Содержание кадмия во всех проанализированных образцах было ниже 0,02 мкг/л. Пределы обнаружения, достигнутые для ионов Cu, Pb и Zn, составляли 0,04 мкг/л (Cu), 0,02 мкг/л (Pb) и 0,10 мкг/л (Zn). Авторы работы [14] разработали метод одновременного определения ионов цинка(II) и меди(II) в латунном образце, используя систему с множеством ионоселективных электродов и методы многомерной калибровки. Система с множеством ионоселективных электродов состояла из одного pH-электрода и восьми ионоселективных электродов в основном чувствительных на цинк и медь. Измерения выполняли при pH 10 в аммиачном буфере. Содержание меди и цинка в образце латуни определяли по градуировочной кривой. Процентное содержание меди и цинка в латунной пробе составляло 64 ± 1 и 26 ± 2, соответственно. В работе [15] в качестве объектов анализа были выбраны фармакологические препараты, содержащие цинк(II) (глазные капли, детская присыпка, цинкосалициловая паста) и висмут(III) («Викаир»). Для аналитического контроля содержания токсичных металлов авторами была разработана методика потенциометрического титрования с использованием висмутового электрода в качестве индикаторного. В качестве титранта использовался ЭДТА. В результате работы были получены хорошо воспроизводимые результаты, согласуемые с рекомендуемыми Государственной фармакопеей методик. Погрешность определения не превышала 3% для ионов цинка(II) и 3,7% для ионов висмута(II). В следствии того, что большая часть соединений цинка бесцветна, количество фотометрических методов данного иона невелико. Наиболее распространенные методы определения цинка основываются на применении органических реагентов. Авторы работ [16,17] предложили спектрофотометрический способ определения цинка(II) в пищевых продуктах (листья помидора, цитрусовые листья, цельное молоко) с использованием N-этил-3-

карбазолкарбоксальдегид-3-тиосемикарбазон (ЭККТ). В работе использовался спектрофотометр Shimadzu 240 UV–Vis. Относительное стандартное отклонение определение цинка в пищевых продуктах составило 0,20%, 0,18%, 0,15%, соответственно. Максимальные значения поглощения для ZnЭККТ и реагента были получены при 420 нм и 350 нм, соответственно. 420 нм выбрана в качестве оптимальной длины волны для дальнейшего исследования. В работе [18] спектрофотометрическим методом при совместном присутствии определяли цинк и медь с использованием диэтилдитиокарбамата (ДДТК-Na) в качестве лиганда. Пробоподготовку проводили путем растворением пробы деионизированной водой. Предел количественного определения цинка и меди составил 0,29 мг/мл и 0,27 мг/мл, соответственно. Относительное стандартное отклонение для 10 проб составило 4,43% для цинка и 3,92% для меди. Довольно часто применяются физические методы определения цинка, а именно спектрометрические методы. Авторами работы [19] был разработан новый метод определения цинка в вине методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии с прямым впрыском. Метод основан на атомном поглощении цинка при длине волны переменного резонанса 307,6 нм. Предел количественного определения составлял 0,10 мг/л, линейность была подтверждена в диапазоне 0,10-10 мг/л. Точность определения концентрации цинка была рассчитана для каждой из трех параллелей и оказалась равной 5%. В работе [20] был оптимизирован метод атомно-абсорбционного спектрофотометрического определения общего цинка в инсулине с использованием метода прямой аспирации. Данный метод является чувствительным, надежным и относительно быстрым. Авторами было установлено, что процент извлечения цинка составляет 99,8%, относительное стандартное отклонение 1,13%, и предел обнаружения 0,0120 мкг / мл

1.2 Современные методы определения меди

Большое количество публикаций посвящено определению меди методом вольт-амперометрии, как и в случае цинка. В работе [21] авторы разработали электрохимический сенсор на основе стекло-углеродного электрода, модифицированного ферроцинилином. Определение меди проводилось методом прямоугольной анодной вольтамперометрии. В данной работе было продемонстрировано успешное применение данного модифицированного электрода для количественного определения меди в шахтных стоках и биологических пробах. Предел обнаружения составил 0,37 г/л,

относительное стандартное отклонение составило менее 5%. Авторы работы [22] заключили, что при катодно-вольтамперометрическом определении ионов меди(II) с использованием графитового электрода, добавка ЭДТА оказывает существенное влияние на увеличение тока пика меди. Максимальное значение тока в данных условиях было достигнуто при pH=4,0. Предел обнаружения составил $1 \cdot 10^{-8}$ М. Раздельное определение меди с другим элементами является весьма актуальной задачей. В статье [23] проводилось изучение содержания тяжелых металлов (медь, кадмий, свинец) в почвах и дикорастущих растениях методом инверсионной вольтамперометрии с трёхэлектродной системой из двух хлорид-серебряных электродов и амальгамного электрода в качестве рабочего. Анализ почвы на содержание тяжелых металлов проводился на различных городских территориях. Наибольшая концентрация кадмия была получена рядом с автомагистралью (0,19 мг/кг). Количество свинца в почвах составило 0,0031–0,63 мг/кг сухой почвы. Медь в почвах накапливалась в пределах от $5{,}5 \cdot 10^{-4}$ до 0,35 мг/кг. Авторы отмечают, что ПДК анализируемых элементов не была превышена ни на одной из исследуемых территорий. Авторы работы [24] разработали методику совместного определения меди и железа в кормовых добавках методом вольтамперомерии. При анализе модельных растворов меди и железа было выявлено, что максимальное значение аналитических сигналов данных ионов находится в диапазоне потенциалов от –1,2 до –0,9 В. Полученные данные свидетельствуют об их возможном дифференцированном определении, следовательно, выбранный потенциал накопления составил $E_н$=-1,0 В. Используя данное значение потенциала накопления, золотографитовый электрод и хлорид-серебряный, трилон Б в качестве фонового электролита были получены два хорошо выраженных пика. Данная методика позволяет проводить одновременное определение данных ионов в присутствии растворенного кислорода. Предел обнаружения составил для железа от 1,0 до 1000 мг/кг, для меди – от 0,5 до 300 мг/кг (Sr не более 13 %). В литературе обнаружено большое количество различных методик спектрофотометрического определения меди. Целью авторов работы [25] являлось дифференцированное комплексонометрическое определение ионов меди(II) и цинка(II) методом потенциометрического титрования. В качестве индикаторного электрода использовался Pb-ИСЭ. Раздельное определение данных ионов стало возможным путем варьирования pHсреды. В кислой среде были определены ионы меди(II), в щелочной среде был зафиксирован второй скачок титрования, соответствующий суммарному определению анализируемых ионов. Величина относительного стандартного отклонения определяемых ионов находится в интервале 0,006-0,02. Быстрый, простой потенциометрический метод с широким диапазоном определения кадмия, свинца, меди и ртути был описан в работе [26]. В работе

использовалась потенциометрическая система (LAPS). Компактный потенциостат был собран из системы LAPS, четырех небольших микросхем, чувствительных к металлам, светодиодов и хлорид-серебряного электрода в качестве электрода сравнения. Для Cd (II), Pb (II), Cu (II) и Hg (II) полученные значения составили 0,18 ± 0,02, 2,16 ± 0,25, 9,66 ± 0,57 и 0,11 ± 0,01 мг / кг соответственно. В работах [27,28] показано применение перспективных электрохимических микродатчиков в решении задач в области химии окружающей среды. Авторами был разработан твердотельный ионоселективный микроэлектрод, покрытый поли-(3,4-этилендиокситиофен) -поли (натрий 4-стиролсульфонатом). Предел обнаружения меди составил $4{,}0\cdot 10^{-8}$ М. Авторы работы [29] предложили селективный и чувствительный спектрофотометрический метод определения следовых количеств меди с использованием амаранта, как пищевого красителя. Данный краситель является одним из красителей, рекомендуемых для определения большего числа элементов [30]. Метод основан на реакции между Cu(II) и амарантным красителем при pH 6,0. Постепенное исчезновение цвета амаранта при 520 нм происходит при увеличении концентрации Cu(II) с 0,13 мкг/см^3 до 2,0 мкг/см^3. Молярный коэффициент поглощения коэффициент и чувствительность по комплексу составили $0{,}94\cdot 10^4$ л/моль·см и 6,8 мг/см^2, соответственно. В работе [31] для спектрофотометрического определения меди был разработан новый метод дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции. Данный метод основан на экстракции ионов меди(II) в виде комплекса с 3-диметиламино роданина, использующегося в качестве хелатирующего агента в природных водах. Гексафторфосфат 1-гептил-3-метилимидазолия и этанол были выбраны в качестве экстрактивных и диспергирующих растворителей, соответственно. Авторами работы были оптимизированы следующие условия: кислотность среды(pH=3,0), концентрация комплексообразующего реагента ($5\cdot 10^{-6}$ М). Данный метод является линейным в диапазоне от 2,2 до 12,2 мкг/мл с коэффициентом корреляции (R^2) 0,9968 и пределом обнаружения меди 0,81 мкг/мл. Авторы работы [32] разработали метод одновременного спектрофотометрического определения следов ионов тяжелых металлов (медь, никель, кобальт), основанный на твердофазной экстракции. В предлагаемом способе следы ионов металлов в водных растворах были адсорбированы катионообменными волокнами и десорбированы кислым раствором. После процесса ионного концентрирования обогащенный раствор определяли спектрофотометра в видимой области. Пределы обнаружения для ионов меди(II), кобальта(II) и никеля(II) составили 0,10 мкг/л, 0,15 мкг/л и 0,13 мкг/л, соответственно. Полученное относительное стандартное отклонение не превышало 5%. В работе [33] был рассмотрен простой, селективный и чувствительный

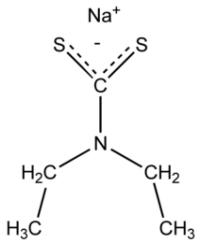
спектрофотометрический метод определения следовых количеств меди(II), никеля(II), кобальта(II) и железа(II) с новым реагентом 2-пиридинкарбоксальдегид-изоникотинилгидразоном. Анализируемые ионы реагировали с данным реагентом с образованием жёлто-зеленых, жёлто-оранжевых и желтых комплексов с пиками поглощения на 363, 352, 346 и 359 нм, соответственно. При значении pH=7,0 значительно увеличилась селективность. Установлено, что пределы обнаружения элементов составили 0,001мг/л, 0,002мг/л, 0,003мг/л и 0,01 мг/л, соответственно. Одновременное определение следовых ионов меди и кобальта в цинковом металлургическом растворе обеспечивает эффективную информацию о процессе оптимального контроля в гидрометаллургии цинка. В работе [34] применялась ультрафиолетовая и видимая спектрометрии с аналитической системой на основе соли нитрозо-R для одновременного определения следовых концентраций меди и кобальта в растворе $ZnSO_4$ с различной концентрацией. В работе использовалось 72 образца смеси меди и кобальта. Для уменьшения перекрывания спектров были использованы методы дробной дифференциации и выбора переменных. Конечная концентрация Co (II), Cu (II) и Zn (II) составляла 0,3–3,0 мг/л, 0,3–3,0 мг/л и 15–20 г/л, соответственно. Спектры смешанного раствора измеряли в 10 мм кюветах между 400–800 нм относительно эталона. Данный способ отвечает требованиям промышленного производства гидрометаллургии цинка.

1.3 Анализ возможности применения ДДТК-Na в аналитической химии

Дитиокарбаматы – это соединения, в молекулах которых имеется карбодитиновая – CS-SH группа (карбоксильная группа, в которой атомы кислорода замещены атомами серы) и связанная с ней через атом азота аминогруппа [35]. Первый из известных ныне дитиокарбоматов был получен в 1824 немецким химиком В. Цейсменом [36]. Диэтилдитиокарбамат натрия (ДДТК-Na) один из наиболее доступных и применяемых представителей данного класса. Данная соль имеет характерные физические и химические свойства, обуславливающие ее аналитическое применение. ДДТК-Na представляет собой белый с желтоватым оттенком порошок [37]. Он является хелатирующим агентом, который образует комплексы с несколькими элементами: Cu, Ni, Zn, Cd, Co, Fe, Cr, Mo. Данные хелаты плохо растворимы в воде, но хорошо растворимы в органических растворителях, таких как спирт, ацетон, ТБФ, CCl_4 [38].

Одним из главных свойств данной соли, которое необходимо иметь ввиду, является неустойчивость. Даже в сухом виде препараты ДДТК-Na медленно разлагаются под действием кислорода воздуха.

Растворы ДДТК-Na достаточно быстро разлагаются под действием кислорода, света, тепла и других причин. При введении стабилизаторов основной природы, таких как Na_2CO_3, аммиак или пирофосфат, возможно увеличить срок устойчивости разбавленных растворов ДДТК-Na до нескольких недель. Растворы данной соли рекомендуется хранить в темной посуде без воздействия солнечных лучей. При нагревании растворы ДДТК-Na разлагаются до производных тиомочевины и сероводорода [39].



Формула ДДТК-Na

В настоящее время дитиокарбаматы находят широкое применение в биологии, медицине, народном хозяйстве, в химии (особенно в аналитической), в металлургии и промышленности. В работе [40] рассмотрено влияние концентрации и температуры ионов меди(II) на скорость цементации меди из сульфата меди на цинк и влияние добавки органического соединения ДДТК-Na для создания нового метода для удаления меди из промывных и сточных вод гальванического производства. Авторами работы было отмечено, что цементация значительно увеличивается при увеличении концентрации ДДТК-Na. Скорость цементации увеличилась с 58,58% до 100,31%. Данные показали, что ДДТК-Na реагирует с раствором меди(II), давая комплекс диэтилдитиокарбамата меди, который увеличивает скорость цементации. Авторы работы [41] провели амперометрическое титрование ионов меди, ртути, свинца ДДТК-Na. На основании проведенных исследований был сделан вывод о том, что амперометрическое титрование ионов металлов ДДТК-Na возможно, т.к при оптимизации условий титрования были достигнуты высокие метрологические характеристики и установлено, что для эффективного повышения избирательности разработанного амперометрического метода можно успешно варьировать pH исследуемой среды (фоновые электролиты).

Устойчивость металлов дитиокарбоматов связана с pH среды [42]. Комплексы, образующиеся в щелочной среде – неустойчивы, а в кислой среде они разрушаются под действием кислот. Данное свойство используется для реэкстрации металлов из их комплексов и переведения их в водную фазу с целью проведения подтверждающих

реакций. Например, $Zn(ДДТК)_2$ и$Cd(ДДТК)_2$можно разрушить действием хлористоводородной кислоты.

Для тех солей металлов, которые устойчивы в широком интервале pH (медь), выделение катиона в водную фазу происходит с использованием правила рядов среди диэтилдитиокарбаминатов. Согласно этому правилу каждый предшествующий катион, находящийся в водной фазе, вытесняет следующие катионы из их комплексов, растворенных в хлороформе.Ряд ДДТК токсикологически важных катионов можно представить следующим образом:

Hg>Ag> Cu>Ni> Co >Pb>Bi>Cd>Tl>Sb>Zn>Mn>Fe

Благодаря своим свойствам ДДТК-Na находит широкое применение в аналитической химии для обнаружения, маскировки, концентрирования и количественного анализа (гравиметрический, титриметрический, хроматографический, вольтамперометрический и т.д.). Среди титриметрических методов одним из наиболее удобных методов является потенциометрический, позволяющий проводить анализ не только в мутных и окрашенных растворах, но и в многокомпонентных смесях. С использованием ДДТК-Na в качестве титранта было успешно определено большое количество металлов (Zn, Cu, Ag, Cd, и т.д).

Определить возможность протекания реакции с ДДТК-Na можно двумя путями: опытным (требует большого количества времени и материалов) и расчетным (с использованием прогнозирования в титриметрических методах анализа). Используя критерий «степень прогнозирования» (СП) и константы устойчивости образующихся соединений, авторы работы [43] получили результаты, представленные в приложении 1. Степень протекания реакции (СП) в точке эквивалентности равна доле вещества, прореагировавшего к моменту достижения конечной точки титрования. Степень протекания характеризуется пороговым и предельным значениями. Для анализа индивидуального компонента обычно $СП_{пор}$= 99,80%, $СП_{пред}$= 99,71% (при градиенте титрования grad=1%), для двухкомпонентных смесей $СП'_{пор}$=99,4%, $СП'_{пред}$=99,2% (при grad=1%). При СП выше пороговых значений скачки кривых титрования достаточно велики, определение происходит с небольшой погрешностью. При СП в промежутке между пороговым и предельным значениями скачки на кривых титрования невелики, погрешность определенийвыше. При предельном значении степени протекания реакции, скачок исчезающее мал, но его еще возможно зафиксировать. При более низких СП скачок на кривых титрования отсутствует [44].

Так как степени протекания реакций осаждения 20 приведенных ионов больше пороговых $СП_{пор}$=99,80%, то теоретически данные ионы можно определять титрованием, при условии, что скорость их осаждения достаточно велика.

Список литературы

1) Болвако, К. Оптимизация режимов инверсионно-вольтамперометрического определения цинка, свинца и кадмия на ртутно-пленочном углеситалловом электроде. / К. Болвако, Е. Соколовский. // Труды БГТУ: Химия и технология неорганических веществ.-2011.-№3.- С. 37-42
2) Kevin, C. H. Anodic Stripping Voltammetric Determination of Zinc at a 3-D Printed Carbon Nanofiber–Graphite– Polystyrene Electrode Using a Carbon PseudoReference Electrode / C.H. Kevin, Z. Rymansaib // Sensors and actuators B: Chemical.-2018.-№26. –p. 476-482.
3) Honeychurch, K. C. Screen-printed electrochemical sensors and biosensors for monitoring metal pollutants / K. C. Honeychurch // Insciences. - 2012. - №2.- p. 1-51.
4) Alghamdi, A.H. Determination of zinc by square-wave adsorptive stripping voltammetry using alizarin as a chelating agent / A.H. Alghamdi // Journal of Saudi Chemical Society.-2010.-№14. - p. 1-7
5) Jovanovski, V. Bismuth electrodes in contemporary electroanalysis / V. Jovanovski, S.B. Hočevar, B. Ogorevc // Curr. Opin. Electrochem.- 2017.-№3.- p. 114–122.
6) Petrovića S, Trace level voltammetric determination of Zn(II) in selected nutrition related samples by bismuth-oxychloride-multiwalled carbon nanotube composite based electrode / S. Petrovića, V.Guzsványa, N. Rankovića, J. Beljina, S. Rončevića, B. Dalmacijaa, A. M. Ashrafib, Z. Kónyac, I. Švancarae, K. Vytřase // Microchemical Journal.-2019.-№146.- p. 178-186.
7) Брайнина, Х.З. Твердофазные реакции в электроаналитической химии / Х.З Брайнина, Е.Я Нейман. М., 1982 .- 263с.
8) Ануров, Л. Вольтамперометрическое определение цинка в водных растворах поли-n-винил-пирролидона. / Л. Анурова, А. Осипова // Вестник московского университета. – 2001 .- №2 Химия. С. 422-424.
9) Hosseini, M. Determination of zinc(II) ions in waste water samples by a novel zinc sensor based on a new synthesized Schiff's base Materials / M. Hosseini, S. D. Abkenar , M.R. Ganjali, F. Faridbod // Materials Science and Engineering.-2011.-pp.428-433
10) Матвейчук Ю.В. Прямое потенциометрическое определение кобальта и цинка в пищевых продуктах и природных объектах с использованием ионоселективных электродов на основе высших четвертичных аммониевых солей. / Ю.В. Матвейчук. // ChemicalScience. -2016.-С. 33-38

11) Рахманько, Е. М. $Zn(NCS)_4^{2-}$– селективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС) / Е. М. Рахманько // Журн. аналит. химии. – 2013. – Т. 68, № 4. – С. 355–362.
12) Suturovic´, Z. Determination of heavy metals in milk and fermented milk products by potentiometric stripping analysis with constant inverse current in the analytical step / Z. Suturovic´, S. Kravic´ , S. Milanovic´, A. Đurovic´, T. Brezo // Food Chemistry.- 2014.-p 120–125
13) Jedryczko D. Determination of the total cadmium, copper, lead and zinc concentrations and their labile species fraction in apple beverages by flow-through anodic stripping chronopotentiometry /D. Jedryczko, P. Pohl, M. Welna // Food Chemistry.- 2016.- Vol. 225.-p. 220-229
14) Cemil C. Simultaneous determination of copper and zinc in brass samples by PCR and PLS1 methods using a multiple ion-selective electrode array / C. Cemil, C. Eylem, M. Taştekin, A. Kenar // Talanta.-2018.-p. 184-191
15) Чеботарев, В. К. Потенциометрическое определение тяжелых металлов в медицинских препаратах / В.К. Чеботарев, Р.А. Терентьев, А.Е. Пасека // Известия Алтайского государственного университета. -2010.-С.142-145.
16) Живописцев В.П., Селезнёва Е.А. Аналитическая химия цинка. М.: Наука, 1975. 200 с.
17) Janardhan, K. Spectrophotometric determination of zinc in foods using N-ethyl-3-carbazolecarboxaldehyde-3-thiosemicarbazone: Evaluation of a new analytical reagent / K. Janardhan, J. Reddy // J.Food Chemistry.- 2006. - p. 585-591
18) Mohammad, N.U. Spectrophotometric measurement of Cu $(DDTC)_2$ for the simultaneous determination of zinc and copper/ N.U Mohammad, M. A. Salam. // Chemosphere.- 2013.- p. 366-373
19) Mollo, A. Zinc determination in Tannat wine by direct injection onto graphitetube: Electrothermal AAS as an alternative to flame AAS/ A.Mollo, A.Sixto, L. Falchi, M. Medina, M.Knochen. // Microchemical Journal.- 2017.-p. 239-244
20) Sadia, A. A method optimization study for atomic absorption spectrophotometric determination of total zinc in insulin using direct aspiration technique/ A.Sadia, H.W. Feroza, Muhammad M.A, S. A. Tirmizi. // Alexandria Journal of Medicine.-2015.-Vol. 51.-p. 19-23
21) Flores, E. An electrochemical sensor for the determination of Cu(II) using a modified electrode with ferrocenyl crown ether compound by square wave anodic stripping

voltammetry/ E. Flores, J. Pizarro, F. Godoy, R. Segura, A. Gomez, N. Agurto. // Sensors and Actuators B: Chemical.-2017.-Vol.251.- p. 433-439.

22) Лейтес, Е.А. Вольтамперометрическое определение меди (II)/ Е.А. Лейтес, Т.В. Усова // Известия Алтайского государственного университета. -2011.-С.130-132.

23) Самойленко, Г.Ю. Изучение содержания тяжёлых металлов в почвах и дикорастущих растениях инверсионно-вольтамперометрическим методом/ Г.Ю. Самойленко, Е.А. Бондаревич, Н.К.Коцюржинская // Ученые записки ЗабГУ. Сер. Биологические науки. - 2017.- Т. 12, № 1. С. 31–39.

24) Дерябкина, В.И. Совместное вольтамперометрическое определение железа и меди в кормах и кормовых добавках/ В.И. Дерябкина, Г.Б.Слепченко, Х.Ш.Линь, Т.В.Лычёва, Л.А.Малиновская // Достижения науки и техники АПК.-2013.-С. 23-25

25) Шумар, С.В. Комплексонометрическое дифференцированное определение меди (II) и цинка (II) с использованием математической модели процесса / С.В.Шумар, М.А.Гавриленко, Е.А.Кузьминская // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. - 2015. -Т. 326, № 8. -С. 71-78

26) Zhang, W. Rapid and wide-range determination of Cd(II), Pb(II), Cu(II) and Hg(II) in fish tissues using light addressable potentiometric sensor/ W. Zhang, Y. Xu, H.E. Tahir, X. Zou// Food Chemistry.-2017.-Vol. 221.-p. 541-547

27) C. E. Reimers, Applications of microelectrodes to problems in chemical oceanography, Chem. Rev. 107 (2007) 590-600.

28) Zhao, G. An all-solid-state potentiometric microelectrode for detection of copper in coastal sediment pore water/ G. Zhao, R. Liang, F.Wang // Sensors and Actuators. B: Chemical.-2019.-№279. –p. 369-373

29) El-Zomrawy A.A. Selective and sensitive spectrophotometric method to determine trace amounts of copper metal ions using Amaranth food dye/ A.A. El-Zomrawy// SpectrochimicaActa Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.-2018.-p.450-454

30) E. Bishop, ed. Indicators: international series of monographs in analytical chemistry. Vol. 51. Elsevier, 2013.

31) Caglar, Y. Ionic liquid based dispersive liquideliquidmicroextraction procedure for the spectrophotometric determination of copper using 3-dimethylamino rhodanine as a chelating agent in natural waters/ Y. Saglar, E.T. Saga // Karbala International Journal of Modern Science.-2017.-p.185-190

32) Guo, Y. Simultaneous spectrophotometric determination of trace copper, nickel, and cobalt ions in water samples using solid phase extraction coupled with partial least

squares approaches/ Y. Guo, H. Zhao, Y. Han, X. Liu // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.-2017.-p.532-536

33) Guzar, *S.H.* Simple, Selective, and Sensitive Spectrophotometric Method for Determination of Trace Amounts of Nickel(II), Copper (II), Cobalt (II), and Iron (II) with a Novel Reagent 2-Pyridine CarboxaldehydeIsonicotiny lHydrazone/ S.H. Guzar, J.N. Qin-han // Chemical Research in Chinese Universities.-Vol. 24.-2008.- p. 143-147

34) Chen, J. Simultaneous determination of trace amounts of copper and cobalt in high concentration zinc solution using UV–vis spectrometry and Adaboost/ J.Chen, C.Yang, H.Zhu, Y. Li, J.Gong // Optic.-2019.-Vol.181.-p.703-713\

35) IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the «Gold Book»).Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. – Oxford, 1997.P. 1323

36) Бырько В.М. Дитиокарбаматы. – М., 1984. С. 9–11,106–111, 235–236.

37) ГОСТ 8864-71. Реактивы. Натрия N, N-диэтилдитиокарбамат 3-водный. Технические условия. М., 1971. 7 с.

38) Joan N., Cristina P. Transport of selenite through a solid supported liquid membrane using sodium diethyldithiocarbamate, Na(DDTC), as carrier between hydrochloric acid solutions // Universitat Autbnoma de Barcelona.-1997. 9 p.

39) Uhlin A., Akerström S. The Association of Alkali Metal N, N-Dialkyldithiocarbamates in Solution // Acta chem. scand. – 1971. – Bd 25.

40) Abeer A. Sodium diethyldithiocarbamate as accelerator of the rate of copper cementation // National Institute of Oceanography and Fisheries Egyptian, Journal of Aquatic Research. – 2015. 289-293

41) Яхшиева Х., Яхшиева М. Ухудшение окружающей среды под воздействием токсичных и экологически вредных компонентов. // Джизакский государственный педагогический институт, Узбекистан. – 2014, 294 с.

42) https://helpiks.org/4-39570.html

43) Терентьев Р.А.,Чеботарев В.К. О возможности применения диэтилдитиокарбоманата натрия в качестве потенциометрического реагента. Известия Алтайского государственного университета, 2011. 163-167

44) Аналитические возможности диэтилдитиокарбамата натрия в потенциометрическом титровании многокомпонентных смесей / Р.А. Терентьев [и др.] // известия Алтайского государственного университета- В.3-1.- С.199-203.- 2012.

Приложение 1. Степени протекания реакций осаждения первого компонента из двукомпонентных смесей ДЭДТКNa, с ДЭДТКNa = 0,1000 моль/л, сМ = 0,1000 моль/л

Степени протекания реакций осаждения первого компонента из двукомпонентных смесей ДЭДТКNa, $c_{ДЭДТКNa}$ =0,1000 моль/л, c_M=0,1000 моль/л

	Au^{+}	Hg^{2+}	Ag^{+}	Pd^{2+}	Tl^{3+}	MoO_2^{2+}	Cu^{2+}	Se^{4+}	Bi^{3+}	Sb^{3+}	Te^{4+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	In^{3+}	Tl^{+}	Sn^{2+}	Ga^{3+}	Zn^{2+}
Au^{+}	-	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Hg^{2+}	100,0	-	99,79	99,60	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Ag^{+}	100,0	99,79	-	**12,78**	99,99	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Pd^{2+}	100,0	99,60	**12,78**	-	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Tl^{3+}	100,0	100,0	99,99	100,0	-	99,96	99,96	99,93	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
MoO_2^{2+}	100,0	100,0	100,0	100,0	99,96	-	**0,00**	**5,63**	99,75	99,98	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Cu^{2+}	100,0	100,0	100,0	100,0	99,96	**0,00**	-	**5,63**	99,75	99,98	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Se^{4+}	100,0	100,0	100,0	100,0	99,93	**5,63**	**5,63**	-	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Bi^{3+}	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,75	99,75	100,0	-	**97,49**	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Sb^{3+}	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,98	99,98	100,0	**97,49**	-	99,89	99,98	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Te^{4+}	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,89	-	**88,32**	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Pb^{2+}	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,98	**88,32**	-	99,37	99,68	99,84	99,97	100,0	100,0	100,0	100,0
Cd^{2+}	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,37	-	**49,88**	**74,88**	**95,11**	99,79	99,50	99,88	99,96
Co^{2+}	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,68	**49,88**	-	**49,88**	**90,33**	99,58	**99,00**	99,75	99,92
Ni^{2+}	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,84	**74,88**	**49,88**	-	**81,01**	**99,15**	**98,00**	99,51	99,84
In^{3+}	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,97	**95,11**	**90,33**	**81,01**	-	99,44	97,13	99,60	99,94
Tl^{+}	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,79	99,58	**99,15**	99,44	-	**6,15**	**48,91**	**66,78**
Sn^{2+}	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,50	**99,00**	**98,00**	**97,13**	**6,15**	-	**76,30**	**92,06**
Ga^{3+}	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,88	99,75	99,51	99,60	**48,91**	**76,30**	-	**81,90**
Zn^{2+}	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,96	99,92	99,84	99,94	**66,78**	**92,06**	**81,90**	-

АНТИПЛАГИАТ
ТВОРИТЕ СОБСТВЕННЫМ УМОМ

Отчет о проверке на заимствования №1

Автор: ju-li-a.kz@mail.ru / ID: 6757208
Проверяющий: (ju-li-a.kz@mail.ru / ID: 6757208)

Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат»- http://users.antiplagiat.ru

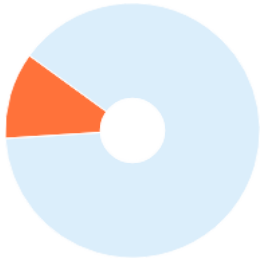
ИНФОРМАЦИЯ О ДОКУМЕНТЕ

№ документа: 10
Начало загрузки: 12.06.2019 19:23:40
Длительность загрузки: 00:00:03
Имя исходного файла: diploma. 12.06.2019
Размер текста: 2326 кБ
Символов в тексте: 101363
Слов в тексте: 11772
Число предложений: 784

ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОТЧЕТЕ

Последний готовый отчет (ред.)
Начало проверки: 12.06.2019 19:23:44
Длительность проверки: 00:00:07
Комментарии: не указано
Модули поиска: Модуль поиска Интернет

ЗАИМСТВОВАНИЯ	ЦИТИРОВАНИЯ	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ
10,52%	0%	89,48%



Заимствования — доля всех найденных текстовых пересечений, за исключением тех, которые система отнесла к цитированиям, по отношению к общему объему документа.
Цитирования — доля текстовых пересечений, которые не являются авторскими, но система посчитала их использование корректным, по отношению к общему объему документа. Сюда относятся оформленные по ГОСТу цитаты; общеупотребительные выражения; фрагменты текста, найденные в источниках из коллекций нормативно-правовой документации.
Текстовое пересечение — фрагмент текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника.
Источник — документ, проиндексированный в системе и содержащийся в модуле поиска, по которому проводится проверка.
Оригинальность — доля фрагментов текста проверяемого документа, не обнаруженных ни в одном источнике, по которым шла проверка, по отношению к общему объему документа.
Заимствования, цитирования и оригинальность являются отдельными показателями и в сумме дают 100%, что соответствует всему тексту проверяемого документа.
Обращаем Ваше внимание, что система находит текстовые пересечения проверяемого документа с проиндексированными в системе текстовыми источниками. При этом система является вспомогательным инструментом, определение корректности и правомерности заимствований или цитирований, а также авторства текстовых фрагментов проверяемого документа остается в компетенции проверяющего.

№	Доля в отчете	Источник	Ссылка	Актуален на	Модуль поиска
[01]	2,78%	Одновременное определение индия (III), селена (IV) и меди (II) диффере...	http://knowledge.allbest.ru	16 Апр 2012	Модуль поиска Интернет
[02]	1,6%	Скачать весь выпуск в PDF (7/13)	http://izvestiya.tpu.ru	09 Сен 2016	Модуль поиска Интернет
[03]	0,93%	Full text	http://izvestia.asu.ru	17 Окт 2014	Модуль поиска Интернет

Еще источников: 16
Еще заимствований: 5,22%