

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

« 14 » 06 2018 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАДМИЯ МЕТОДОМ
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

по основной образовательной программе подготовки специалистов
специальность

04.05.01–Фундаментальная и прикладная химия

Бурилова Галина Андреевна

Зав. каф. аналитической химии

профессор, док.хим.наук

А.И.Мамаев

« 13 » июня 2018 г.

Руководитель ВКР

доцент, канд. хим. наук

С. В. Шумар

Автор работы

студент группы № 08306

Г. А. Бурилова

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

Реферат

Разработка и внедрение в серийный анализ новых индикаторных систем (сенсоров) — одно из перспективных направлений в аналитической химии. В данной работе изучена возможность использования углеродного композитного твердого электрода (УКЭ) и УКЭ модифицированного (УКЭ*) для потенциометрического методе определения ионов кадмия (II) в растворах.

В работе определены основные электроаналитические характеристики УКЭ и УКЭ* (время отклика, предел обнаружения, крутизна электродной функции, диапазон линейности). Рассмотрено влияние различных факторов на величину сигнала изучаемых электродов. Изучены оптимальные условия потенциометрического определения ионов кадмия (II) (состав фонового электролита, кислотность среды, диапазон рабочих концентраций). Теоретический расчет мешающего влияния посторонних ионов на определение ионов кадмия (II) предлагаемым методом рассмотрен на примере ионов никеля и свинца и подтвержден экспериментально.

С целью расширения возможностей нового сенсора изучено влияние акустических колебаний ультразвука. Определены оптимальные условия воздействия ультразвукового устройства (мощность, температура) на процесс потенциометрического титрования.

Разработанный способ определения кадмия (II) был апробирован на реальном объекте (припое ПОСК 50-18). Полученные результаты сопоставлены с независимыми методами. В пределах случайных погрешностей результаты определений совпадают. Предлагаемая методика отличается высокой чувствительностью, простотой аппаратного оформления, имеет низкую погрешность определения результатов анализа и может быть рекомендована для практического использования.

Оглавление

Реферат	3
Введение.....	5
1. Обзор литературы	8
1.1 Современные методы определения кадмия	8
1.2 Применение ультразвука в аналитической химии	13
1.3 Анализ возможности использования ДДТК-Na в аналитической химии	15
1.4 Прогнозирование возможности протекания аналитической реакции.....	17
1.5 Токсическое влияние кадмия на объекты окружающей среды	20
2. Экспериментальная часть.....	24
2.1 Техника безопасности.....	24
2.2 Применяемая аппаратура и реактивы	25
2.3. Определение основных электродных характеристик изучаемых индикаторных электродов	26
2.4.1 Изучение влияния фонового электролита и кислотности среды на вид кривых титрования ионов кадмия	32
2.4.2 Определение диапазона рабочих концентраций ионов кадмия (II).....	35
2.4.3. Сравнительный анализ индикаторных электродов.....	37
2.2.5 Оценка влияния мешающих ионов на потенциометрическое определение ионов кадмия с использованием в качестве титранта DDTC-Na.....	40
2.5.1 Потенциометрическое определение никеля (II).....	41
2.5.2 Титрование модельной смеси кадмия (II) и никеля(II).....	43
2.5.3 Потенциометрическое определение свинца (II).....	44
2.5.4 Титрование модельной смеси кадмия (II) и свинца (II).....	47
2.6. Изучение влияния ультразвука на процесс потенциометрического определения кадмия DDTC-Na	52
2.7. Апробация разработанной методики на реальном объекте	55
Список используемой литературы	67
Приложение 1. Степени протекания реакций осаждения первого компонента из двухкомпонентных смесей ДЭДТКNa, с ДЭДТКNa = 0,1000 моль/л, сМ = 0,1000 моль/л	72

Введение

Кадмий - токсичный тяжелый металл, который появляется в окружающей среде в основном за счет промышленных процессов. Помимо естественного попадания из почвы или земной коры с высоким содержанием кадмия, имеют место и антропогенные процессы, такие как сжигание угля и минеральных масел, плавки, добычи, переработки сплавов, лакокрасочной промышленности, производство искусственных фосфорных удобрений и т. д. [1]. Одним из основных потребителей кадмия является производство химических источников тока. Никель-кадмиевые и серебряно-кадмиевые аккумуляторы, свинцово-кадмиевые и ртутно-кадмиевые элементы в резервных батареях, нормальные элементы Вестона, применяемые в промышленности - одни из самых востребованных среди прочих химических источников тока. Другая широкая область применения кадмия - нанесение защитных антикоррозионных покрытий на металлы (кадмирование). Кадмиевое покрытие надежно предохраняет железные и стальные изделия от атмосферной коррозии. Кадмированию подвергают наиболее ответственные детали самолетов, кораблей, а также детали и механизмы, предназначенные для работы в условиях тропического климата[2]. Известно, что некоторые свойства цинка и кадмия схожи, однако у кадмиевого покрытия есть определенные преимущества перед оцинкованным: во-первых, оно более устойчиво к коррозии, во-вторых, его легче сделать ровным и гладким. Кроме того, в отличие от цинка, кадмий устойчив в щелочной среде. Кадмированная жесть используется довольно широко, однако существует область, в которой применение покрытия из сорок восьмого элемента строго запрещено — это пищевая промышленность. Связано это с высокой токсичностью кадмия [2]. Соединения кадмия, независимо от их агрегатного состояния (пыль, дым окиси кадмия, пары, туман) ядовиты. Контроль, за содержанием элемента в различных объектах возложен на физические и физико-химические методы анализа, многие из которых требуют наличие дорогостоящей аппаратуры, реактивов, введением дополнительной стадии проб подготовки анализируемой пробы.

Актуальность работы обусловлена необходимостью совершенствования метода потенциометрического анализа веществ. Одним из современных направлений развития метода является изучение и внедрение в производство перспективных электрохимических методов анализа.

Новизна работы заключается в изучении возможности применения углеродного композитного твердого электрода (УКЭ) и модифицированного УКЭ в потенциометрическом

определении, ионов кадмия (II). Применение данных электродов в качестве индикаторных для определения ионов кадмия методом потенциометрического титрования имеет определенные преимущества. Новый сенсор обладает возможностью его использования в других методах электрохимического контроля (амперометрия, кулонометрия) имеет малый вес, высокое отношение сигнал-шум, широкий диапазон определения потенциалов и возможностью модификации поверхности. Разработана новая методика потенциометрического определения кадмия методом осадительного титрования в присутствии мешающих ионов свинца и никеля. Исследовано влияние ультразвука на определение ионов кадмия методом потенциометрического титрования.

Целью работы является изучить возможность использования твердого композитного углеродсодержащего электрода для определения ионов кадмия (II) методом потенциометрического титрования.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) Изучить основные электродные характеристики новых потенциометрических сенсоров и оценить их возможности для определения ионов кадмия в растворах.
- 2) Оптимизировать условия определения ионов кадмия (II) (состав фоновой электролиты, кислотность среды, диапазон определяемых концентраций др.).
- 3) Исследовать влияние ультразвука на определение ионов кадмия методом потенциометрического титрования.
- 4) Изучить влияние посторонних ионов и предложить способы устранения мешающего влияния.
- 5) Провести анализ реальных объектов в соответствии с разработанной методикой.

Практическая значимость: применение УКЭ позволит отказаться от использования более дорогостоящих индикаторных электродов, что повлияет на стоимость проведения анализа. Разработанная методика потенциометрического определения кадмия отличается простотой аппаратного оформления, высокой точностью и чувствительностью.

Результаты работы опубликованы:

Г.А. Бурилова. Изучение возможности использования твердого композитного электрода для потенциометрического определения кадмия в растворах “Перспективы развития фундаментальных наук” сборник научных трудов XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Том 2. Химия. Россия, Томск, 25 – 28 апреля 2017 г. С. 289-291.

1. Обзор литературы

1.1 Современные методы определения кадмия

В настоящее время количественное определение кадмия проводят различными химическими, физико-химическими и физическими методами. Инструментальные методы анализа обладают рядом преимуществ, таких как низкий предел обнаружения, хорошая воспроизводимость результатов, возможность автоматизации анализа, экспрессность.

По количеству публикаций, что за последние пять лет, лидирующее место занимает методы инверсионной вольтамперометрии (ИВ). В работе [3] данным методом определяли содержание ионов кадмия в снежном покрове, который был отобран в разных местах для сравнения: вблизи автомагистрали и сельскохозяйственных полей. Во всех исследуемых пробах содержание кадмия не превышает значения ПДК 0,03 мг/л. Авторами в работе [4] была применена новая методика вольтамперометрического определения ионов свинца и кадмия на модифицированных электродах. В качестве модификаторов, использовались соли арилдиазонийтозилатов с заместителями: $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$ группами в р-положении. Модификатором, позволяющим наиболее повысить чувствительность висмутового электрода, в данной работе предложена соль арилдиазонийтозилата с заместителем карбоксильной группой, при этом концентрация висмута, отвечающая максимальному значению токов пиков кадмия и свинца, превышает ожидаемое содержание данных элементов 10–40 раз. В работе [5] авторами предложен модифицированный титановый электрод с пленкой свинца, который был использован для определения следовых количеств кадмия (хлорид кадмия (II)) методом квадратно-волновой вольтамперометрии с катодным накоплением и анодным растворением. На таком электроде линейный отклик наблюдается в интервале концентраций от $5 \cdot 10^{-8}$ до 10^{-6} М, наименьшая определяемая концентрация составляет $2 \cdot 10^{-9}$ М. Показано, что чувствительность титанового электрода существенно улучшается после модифицирования его монопленкой свинца. В статье [6] авторами был разработан новый электрохимический датчик из N-легированного углеродного квантового кристалла-графенового оксида (NCQDs-GO) для одновременного определения ионов кадмия (Cd^{2+}) и свинца (Pb^{2+}). Получены удовлетворительные результаты для одновременного обнаружения Cd^{2+} и Pb^{2+} в озерной воде и водопроводной воде, что говорит о том, что гибриды NCQDs-GO являются перспективным материалом для электрохимических сенсоров. Авторами в работе [7] сульфизоксазол (SO) был привит к стекловидному углеродному

электроду (GCE) посредством электрохимического окисления SO в растворе ацетонитрила, содержащего 0,1 М тетрабутиламмонийтетрафторбората (TBATFB). Полученный электрод может быть использован в циклической вольтамперометрии (CV), спектроскопии электрохимического импеданса (EIS), инфракрасной спектроскопии отражения поглощения (RAIRS) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Модифицированный GCE использовался для определения ионов Cd (II) в образцах воды в присутствии Pb (II) и Fe (II) с помощью адсорбционной вольтамперометрии. Диапазон линейности и предел обнаружения ионов Cd (II) составляли $1,0 \cdot 10^{-10}$ - $5,0 \cdot 10^{-8}$ М и $3,3 \cdot 10^{-11}$ М ($S / N = 3$) соответственно

Среди методов определения кадмия (II) потенциометрическое определение занимает видное место благодаря наличию одноименного индикаторного электрода. Авторами в работе [8] определены электрохимические характеристики пластифицированной мембраны, изготовленной на основе тионалида, чувствительной к ионам кадмия (II). Крутизна электродной функции составила $31,58 \pm 0,53$ мВ/дек. Линейный диапазон концентрации – $0,1 - 1 \cdot 10^{-5}$ М. Мешающее влияние при определении ионов кадмия, могут оказать ионы ртути, свинца, стронция и в меньшей степени ионы калия. Определению не мешают ионы некоторых щелочных и щелочноземельных металлов, цинка и меди. В работе [1] подготовлен и изучен ионоселективный электрод (селективный электрод) кадмия (ISE) на основе ион-импринтированного полимера (ИП) в качестве нового ионофора. Ион-селективный электрод кадмия в диапазоне концентраций $2,0 \cdot 10^{-7}$ - $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль L⁻¹ с Нернстовским наклоном 29,9 мВ имел предел обнаружения $1,0 \cdot 10^{-7}$ М. Предлагаемый электрод, показал хорошую селективность по сравнению со многими другими катионами, включая щелочные, щелочноземельные, тяжелые и переходные металлы. Точность предлагаемого электрода проверялась с помощью анализа образцов пресной воды. В работе [9] говорится, что определение свободных ионов кадмия с твердофазным ионоселективным электродом кадмия может быть выполнено при неточных измерениях в незабуферированных растворах в широком диапазоне концентраций вплоть до pCd 10. В ионно-буферированных растворах кадмия линейный ответ Нернста был получен до pCd 12, что ниже. Мешающее влияние Fe (III), Cu (II) и Pb (II), обычно присутствующих в природных водах в больших концентрациях, чем Cd (II), может быть устранена путем восстановления гидроксиламином, комплексообразованием с неокупроином и ионным обменом с анионообменной смолой в сульфатной форме. Разработанная методика может быть пригодна для определения активности свободных ионов кадмия в естественной воде. В работе [10] предложен простой и быстрый метод анализа основного состава полупроводникового сплава теллурида кадмия,

основанный на дифференцированном потенциометрическом титровании его компонентов раствором диэтилдитиокарбамата натрия с использованием индикаторного стеклоуглеродного электрода и компьютерной обработки данных титрования. Относительное стандартное отклонение составляет 0,025 и 0,06 при определении теллурида и кадмия соответственно.

В работе [11] сообщается о разработке и синтезе кадмий (II) - селективного электрода с использованием наночастиц полимерных нанотрубок (PII-NPs). Модифицированный электрод реагировал на ионы Cd (II) с линейной концентрацией от 0,008 до 0,05 мкМ.

Довольно часто применяются физические методы определения кадмия, а именно спектрометрические методы. Так в работе [12] методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией были проанализированы 50 фармацевтических субстанций на содержание кадмия. Для пробоподготовки субстанций использовали методы прямого разведения в растворителях и микроволновой минерализации. Содержание кадмия в большинстве исследуемых субстанций составило менее 0.01 мкг/г. В статье [13] предложена методика атомно-абсорбционного определения свинца, меди и кадмия с чувствительностью определения 0,067, 0,013 и 0,004 мг/кг соответственно. Изучено использование одновременного воздействия ультразвука двух частот, а также импульсного ультразвука при анализе сахара и продуктов на его основе на содержание свинца, меди и кадмия. Показано, что использование двухчастотного ультразвука позволяет улучшить метрологические характеристики результатов анализа по сравнению с использованием ультразвука только одной частоты. Авторами в работе [14] описан способ прямого атомно-абсорбционного анализа цельного молока, сливок и порошковой молочной смеси для детского питания на содержание ионов свинца и кадмия с использованием приставки АТЗОНД-1. Пределы обнаружения составляют в жидких продуктах (в мкг/л) для Pb – 0.5, для Cd – 0.04, а в порошковых смесях (в мкг/кг) соответственно 1.7 и 0.14. Сокращена длительность анализа за счет исключения предварительной минерализации проб. В работе [15] был разработан быстрый метод определения кадмия в помаде методом атомно-абсорбционной спектрометрии. В работе [16] предложен метод определения кадмия и цинка в водах методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии после экстракции в точке помутнения. Для экстракции, ионов кадмия и цинка использовали разделение фаз неионогенных ПАВ в водных растворах. После комплексообразования с 6-(4-нитрофенил)-2,4-дифенил-3,5-диазобикарбонил [3.1.0] гексеном-2 (рН 1), кадмий и цинк количественно

переходят в фазу, обогащенную неионогенным ПАВ – октилфеноксиполиэтоксиэтанолом. После добавления к экстракту тетрагидрофурана и HCl, элементы определяли методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии. Авторами в работе [17] описана методика определения кадмия в морской воде методом атомной флуоресцентной спектрометрии с использованием хелатного пара (Che-VG). Эффективность Che-VG в оптимальных условиях для кадмия составляет $85 \pm 3\%$. Предел обнаружения (3σ), полученный в оптимальных условиях, составлял 0,19 нг мл⁻¹. Относительное стандартное отклонение (RSD,%) для десяти отобранных проб при 2 нг мл⁻¹Cd составило 3,42%. Предлагаемый метод был успешно применен для определения ультрафиолетового излучения кадмия в образцах морской воды стандартным методом добавки. В работе [18] была применена процедура генерации пиролизного пара для определения кадмия атомно-флуоресцентной спектрометрией (AFS). Была проведена оптимизация параметров, включая температуру пиролиза, количество формиата натрия, концентрации соляной кислоты и расход аргона. В оптимизированных условиях абсолютные и концентрационные пределы обнаружения составляли 0,38 нг 2,2 нг мл⁻¹, соответственно, при условии, что было введено 0,17 мл образца. Эффективность генерации составила 28-37%. Авторами в работе [19] предложен композитный химический модификатор, на основе суспензии палладий содержащего высокопористого диоксида кремния в растворе PdCl₂ и показаны его улучшенные аналитические возможности при устранении влияния депрессирующих матриц в сравнении с палладий-магниевым и магний-фосфатным модификаторами. Новый модификатор использован для улучшения метрологических характеристик электротермической атомно-абсорбционной спектрометрической (ЭТААС) методики определения содержания кадмия в крупах с использованием техники карбонизации и дозирования суспензий. В работе [20] сообщается о новом методе определения, основанном на использовании дисперсионной жидкостно-жидкостной микро экстракции (ДЖЖМЭ) и электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии (ЭТААС). Результаты показывают, что, при оптимальных условиях эксперимента ДЖЖМЭ точное определение Pb может легко выполняться с использованием внешней калибровки. Определение кадмия требует стандартной калибровки, поскольку на его точность сильно влияет наличие Zn в матрице вина. Пределы обнаружения, в данном методе составляли 0,01 и 0,08 мкг L⁻¹ для Cd и Pb соответственно.

Исследователи в статье [21] предложили экспрессную и экономичную методику определения ионов кадмия без предварительного концентрирования с использованием метода РФА ПВО (рентгено-флуоресцентный анализ с полным внешним отражением) в

диапазоне концентраций 0,3 – 3,0 мг/л. Проведенный анализ водных растворов с заданной концентрацией кадмия показал, что методика является пригодной для определения содержания кадмия от 0,3 мг/л и выше, где наблюдается хорошая сходимость результатов анализа. В статье [22] предложен чувствительный и простой электрохимический метод для одновременного определения Cd^{2+} и Pb^{2+} , основанный на эффектах усиления от SBA-16 и иодида при их совместном применении. Благодаря большой площади поверхности, высокой адсорбционной способности и регулярно пористой туннельной структуре SBA-16, а также способности I⁻ индуцировать адсорбцию, токовый отклик восстановленных ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} заметно возрастает. Предложенный метод демонстрирует высокую точность и перспективен для практического применения. Так же в статье [23] изучена возможность определения меди, цинка, кадмия и свинца в водах методом спектроскопии диффузного отражения с использованием глинистого минерала, модифицированного родамином Б.

В работе [24] новый высокочувствительный и селективный хромогенный реагент, 3,5 бис(4-фенилазофениламинодиазо) бензойная кислота (BPPABA) был синтезирован и применен для определения следов кадмия(II) в овощах. Метод основан на цветной реакции между BPPABA и кадмием (II). Предел обнаружения и относительное стандартное отклонение составляет 0,92 мкг / л и 1,0% соответственно. Авторами в работе [25] был разработан простой электрохимический ДНК-биосенсор для определения ионов Cd^{2+} с использованием этилового эфира (EG) в качестве индикатора гибридизации ДНК на поверхности электрода из угольной пасты (CPE). Предел обнаружения составил 0,3 рМ. В работе [26] описывается разработка метода твердофазной спектрофотометрии в системе mSI-LOV для определения кадмия, цинка и меди в пресных водах.

В работе [27] была разработана новая процедура для разделения и предварительного концентрирования ионов никеля (II) и кадмия (II) в разных образцах табака. Разработанная методика демонстрирует хорошую чувствительность и селективность и была успешно применена для определения количества следов никеля и кадмия, присутствующих в образцах табака.

В работе [28] впервые исследованы спектры поглощения 1-(5-бензилтиазол-2-ил) азонфтален-2-ола в этаноле, толуоле, хлороформе и тетрахлорметане. Ионы кадмия(II) взаимодействуют с данным реактивом с образованием хелатного комплекса фиолетового цвета ($\lambda_{\text{max}} = 595$ нм), способного экстрагироваться толуолом из щелочной среды.

Комплексное соединение имеет молярный коэффициент светопоглощения, равный $1.9 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

1.2 Применение ультразвука в аналитической химии

Одним из средств активного воздействия на тепло - и массообменные процессы, на скорость и степень протекания химических реакций в жидкости, а также на структуру и свойства твердых тел являются ультразвуковые колебания (УЗ). Применение ультразвука при производстве различных материалов, в том числе и наноматериалов, приводит к многочисленным положительным эффектам. Воздействие ультразвука связано в первую очередь с развитием эффекта акустической кавитации, возникающей в среде при распространении ультразвука. Акустическая кавитация представляет собой эффективное средство концентрации энергии звуковой волны, обусловленной пульсациями и схлопывание кавитационных пузырьков [29]

Акустическое поле самое эффективное из всех физических полей для аналитических процессов. Оно не заменимо для резкого увеличения скорости растворения и осаждения веществ, предварительного концентрирования растворов, разрушения соединений, изменение химизма реакции в требуемом направлении, осуществление органических и неорганических синтезов практически всех веществ по принципиально новой и экономически выгодной технологии с большой скоростью, высоким выходом и селективностью. Для аналитической химии более важными аспектами применения ультразвука являются следующие свойства: зависимость скорости ультразвука в растворах и смесях от концентрации растворенного вещества и связанная с этим возможность количественного определения соединений и отдельных элементов; деполяризующее действие ультразвука и ускорение электрохимического выделения элементов; эффект звучания газов под действием прерываемого потока тепловой радиации основанные на этом оптико-акустический метод анализа газов и метод изучения спектров поглощения в инфракрасной области; диспергирующее, коагулирующее и перемешивающее действие ультразвука, окисление в ультразвуковом поле[30]

Скорость протекания большинства гетерогенных процессов в обычных условиях очень мала и определяется величиной поверхности соприкосновения реагирующих компонентов. УЗ колебания обеспечивают сверхтонкое диспергирование (не реализуемое другими способами), увеличивая межфазную поверхность (66.0%) реагирующих элементов [31]. Увеличение мощности ультразвуковой установки приводит к росту частоты колебаний

паровоздушного пузырька и колебаниям температуры паровоздушной среды в пузырьке, вызванным периодическими расширениями и сжатиями газовой полости [32].

Предпосылки и обоснования использование ультразвука в потенциометрическом титровании из ранее проведенных исследований по литературным [32] данным весьма благоприятные по следующим причинам:

1. Скорости реакции осаждения в акустическом поле увеличиваются, равновесия устанавливаются значительно быстрее. Это должно увеличивать скорость установления равновесного потенциала в процессе титрования, следовательно, уменьшать время титрования.
2. Эффект перемешивания, возникающий за счет гидравлических ударов при кавитации в акустическом поле, значительно больший, чем при механическом перемешивании, вероятность столкновений реагирующих ионов значительно выше, т.е. при использовании реакции осаждения можно предположить, что полнота осаждения будет выше – это равнозначно уменьшению растворимости, вследствие чего скачок потенциала индикаторного электрода в конечной точке титрования должен быть больше чем при механическом перемешивании.
3. Так как акустические колебания способствуют механической очистке поверхности металлических электродов в процессе титрования, то потенциал их так же должен устанавливаться значительно быстрее, особенно, при больших концентрациях определяемых ионов и “липнущих” осадках, когда при механическом перемешивании он устанавливается особенно медленно.

Как отмечается в работе [33] ультразвуковая обработка улучшает сорбционные свойства цеолита. Степень извлечения ионов цинка из растворов увеличивается с 96,0 до 99,2%(фракция 1-2 мм); с 92,0 до 97,0% (фракция 3-5 мм). Извлечение ионов меди из воды увеличивается с 87,8 до 94,5% (фракция 1-2 мм); с 85,6 до 93,0% (фракция 3-5 мм). Таким образом, воздействие ультразвука в процессе сорбции ионов цинка и меди из водных растворов увеличивает степень их извлечения, позволяя достигать требуемых значений норматив очистки сточных вод. Представляется перспективным использование ультразвуковой обработки природных сорбентов для повышения их емкости и интенсификации процессов извлечения загрязняющих веществ из природных и сточных вод. В работе [34] показано, что предварительная обработка УЗ высокой и низкой частот

анализируемых растворов приводит к повышению чувствительности и экспрессности определения, улучшению метрологических характеристик результатов анализа.

Так же в работах рассматривалось влияние ультразвука на извлечение липидов из низко маслянистого растительного сырья, так в статье [35] применение дополнительных приемов воздействия, в частности, обработки ультразвуком также обеспечит более полное извлечение липидов. Действие ультразвука обеспечивает разрушение клеточной структуры и ослабляет связь липидов с материалом, что, соответственно, облегчает их извлечение. Причем, для обеспечения изменения свойств материала рационально применение ультразвука высокой интенсивности.

1.3 Анализ возможности использования ДДТК-Na в аналитической химии

Дитиокарбаматы – соединения, в молекулах которых присутствуют карбодитиовая – CS–SH группа (карбоксильная группа, в которой атомы кислорода замещены атомами серы) и связанная с ней через атом азота аминогруппа [36]. Первый представитель дитиокарбаматов (аммонийная соль этилдитиокарбамидовой кислоты) получен в 1824 г. немецким ученым В. Цейсом. В аналитической химии применение дитиокарбаматов в целях разделения и количественного определения катионов многих металлов датировано 1908 г. (работы М. Делепина). Наиболее хорошо изученным и широко применяемым в аналитической практике реагентом из группы дитиокарбаматов является натриевая соль диэтилдитиокарбаминовой кислоты.

Химические свойства дитиокарбаматов определяются наличием в них карбодитиовой группы, а также строением заместителей при аминогруппе [37]. Диэтилдитиокарбамат натрия имеет формулу $(C_2H_5)_2NCS-SNa$ и является солью диэтилзамещенной дитиокарбамовой кислоты.

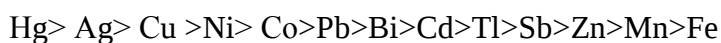
Препараты ДДТК-Na обычно представляют собой кристаллогидраты, поэтому закономерно растворимость ДДТК-Na в воде высока (35,06 г/100 мл), а в органических растворителях, особенно неполярных инертных, довольно низка. Одним из главных свойств дитиокарбаматов, которые необходимо принимать во внимание в аналитической практике, является их неустойчивость. Даже в сухом виде препараты ДДТК-Na медленно разлагаются при хранении под действием кислорода воздуха.

Растворы дитиокарбаматов довольно быстро разлагаются под действием света, тепла, кислорода, кислотности и других причин. Введение стабилизаторов основной природы,

таких как Na_2CO_3 , аммиак или пирогенфосфат, помогает продлить срок устойчивости разбавленных растворов ДДТК- Na до нескольких недель. Также рекомендуется хранить рабочие растворы в темной посуде. При нагревании растворы ДДТК- Na разлагаются до сероводорода и производных тиомочевина [38].

Устойчивость ДДТК металлов также связана с рН среды; те комплексы, которые образуются в щелочной среде - неустойчивы в кислой и разрушаются под действием кислот. Это свойство используется для рекстрации металлов из их комплексов и перевода в водную фазу с целью проведения подтверждающих реакций. Например, ДДТК цинка и кадмия можно разрушить действием кислоты хлористоводородной, а ДДТК висмута - азотной. Для тех ДДТК металлов, которые устойчивы в широком интервале рН (медь), выделение катиона в водную фазу основано на использовании правила рядов среди диэтилдитиокарбаминатов. Согласно этому правилу каждый предшествующий катион, находящийся в водной фазе, вытесняет последующие катионы из их комплексов, растворенных в хлороформе [39].

Ряд ДДТК токсикологически важных катионов можно представить следующим образом:



Скорость распада зависит от концентрации как ионов водорода, так и самого дитиокарбамата в растворе. Так как зачастую дитиокарбаматы используются совместно с буферными растворами, то реакцию их распада можно считать мономолекулярной псевдопервого порядка. Диалкилдитиокарбаматы, к которым относится ДЭДТК Na , устойчивы в щелочных растворах [40]. Скорость распада к тому же зависит от природы металла, входящего в дитиокарбаматный комплекс, и уменьшается в ряду Na-Zn-Fe-Cu , причем соли меди устойчивы и не выделяют сероуглерод при разложении [41].

Диэтилдитиокарбамат благодаря своим свойствам используется в аналитической химии для обнаружения, разделения, концентрирования, маскировки и количественного анализа (гравиметрического, титриметрического, фотометрического и экстракционно-фотометрического, эмиссионно-спектрального, вольт-амперометрического, хроматографического, радиометрического и рентгено - флюоресцентного и др.).

Еще одна привлекательная возможность потенциометрического анализа — последовательное титрование нескольких ионов металлов из смеси без маскирования и

изменения pH раствора. Известны способы определения смесей Cu(II) и Pb(II), Ag(I) и Zn(II), Pb(II) и Zn(II) и других пар катионов [42]. Теоретически количество определяемых пар ионов гораздо шире. Получить все возможные варианты анализируемых с двумя скачками пар ионов можно, используя критерий прогнозирования «степень протекания реакции на момент начала реакции второго определяемого компонента» $СП'$ и констант устойчивости образующихся соединений [43].

В работе [44] приведены данные по выведению ^{60}Co из окисленного кубового остатка (КО) установок переработки трапных вод Ленинградской АЭС соосаждением с диэтилдитиокарбатами (DDTC) переходных металлов. Представлены результаты экспериментов по соосаждению ^{60}Co с диэтилдитиокарбатами марганца и кобальта при варьировании pH раствора, температуры, количества диэтилдитиокарбатов, соотношения вводимых реагентов и числа ступеней соосаждения. Рассмотрено влияние диэтилдитиокарбатов на эффективность и условия выведения из раствора $^{134,137}\text{Cs}$ на ферроцианидах никеля-калия. Показано, что окислительная обработка концентратов ЖРО (жидкие радиоактивные отходы) для разрушения органических комплексов является необходимым условием для удаления ^{60}Co соосаждением с диэтилдитиокарбатами переходных металлов. Из раствора с исходным содержанием ^{60}Co 56 кБк/дм³ двухстадийным соосаждением с Co(DDTC)_2 можно удалить ^{60}Co до остаточного содержания 0.12–0.16 кБк/дм³. Соосаждение с Co(DDTC)_2 не влияет на эффективность последующего удаления радионуклидов Cs на ферроцианидах никеля-калия.

Таким образом, способность ДЭДТКNa образовывать весьма прочные комплексы с широким кругом катионов позволяет использовать его в качестве потенциометрического реагента для анализа макро- и полу - микроколичеств металлов в различных растворах. При этом в некоторых случаях возможно последовательное количественное определение нескольких катионов без разделения, что весьма сокращает время анализа, но несколько увеличивает ошибки определений. Неустойчивость данного реагента, с одной стороны, осложняет хранение готовых растворов, но, с другой стороны, позволяет проводить индикацию т.э. по соотношению равновесных форм диэтилдитиокарбамат-тетраэтилтиурамдисульфид.

1.4 Прогнозирование возможности протекания аналитической реакции

Вершиной любой исследовательской работы является возможность теоретического расчета — прогноза результатов будущего эксперимента. В титриметрических методах

анализа, как и в любых других это особенно важно, так как позволяет значительно сэкономить время на разработку новых методик. В последнее время при использовании аналитически реагентов в титриметрических методах анализа перешли от стихийных элементов прогнозирования к разработке основ теории прогнозирования при использовании любых типов химических реакций.

В качестве критерия прогнозирования используются степени протекания аналитических реакций в т.э. Такой подход отличается универсальностью, большой информативностью простотой, доступностью; позволяет рассчитать все нужные параметры методик и оптимальные условия при титровании индивидуальных веществ:

1. Определить возможности использования данного реагента для индивидуального титрования различных веществ;
2. Раскрыть более плотно возможности уже известных и новых реагентов;
3. Спрогнозировать оптимальные концентрации титранта и определяемого компонента, выявить пороговые концентрации определяемого компонента и титранта
4. Спрогнозировать возможную ошибку определений;
5. Выявить потребность (необходимость) направленного синтеза реагентов исследуемого класса с нужными аналитическими свойствами;
6. Значительно сократить время на экспериментальную разработку методик.

В основе прогнозирования титрований с использованием любых методов фиксации точки эквивалентности лежат константы равновесия реакции, теоретические кривые титрования, а также степени протекания аналитических реакций и т.д.

Наиболее подходящими критериями прогнозирования титрования индивидуальных соединений для реакций осаждения, комплексообразования могут быть:

- а) теоретические кривые титрования.
- б) произведения растворимости (ПР) или ионные произведения (ИП),
- в) степени протекания реакций в точках эквивалентности (С%).

Степень протекания реакции в момент равновесия показывает, какая часть определяемого вещества вступила в реакцию с титрантом в точке эквивалентности. Она выражается в процентах и находится как разность между исходными (100%) и непрореагировавшим количеством вещества в т. э (Х%). От величины степени протекания реакции зависит величина скачка титрования.

Уравнение для расчета степеней протекания аналитических реакций:

$$C = 100 - \frac{M_{т.э.} (V_{опр} + V_{титр})}{M_{опр} V_{опр}} 100\% \quad (1)$$

где $M_{опр} V_{опр}$ – исходное количество определяемого вещества (100%);

$M_{т.э.} (V_{опр} + V_{титр})$ – количество определяемого вещества в т.э. (X%). Уравнение (1) пригодно для расчета степеней протекания реакций любого типа. Для реакций осаждения, комплексообразования любой стехиометрии:



Данный метод прогнозирования с метрологической точки зрения является настолько универсальным, что позволяет применить его к реакциям любого типа и использовать любой способ титрования: классическую титрометрию, инструментальные методы физико-химической титриметрии с использованием любых способов индикации конечной точки титрования.

Прогноз позволяет выявить полные возможности старых и новых реагентов-титрантов в индивидуальных определениях, избирательность титрований и определения смесей веществ от 2 до 10 компонентов, выбирать наилучшие для анализа реагенты.

Для того чтобы сделать вывод, какой критерии прогнозирования является наиболее простым, наглядным, легко рассчитываемым, более информативным и универсальным, надо сравнить эти критерии между собой.

1. Теоретические кривые титрования. Они наглядны, наиболее универсальны, но недостаточно информативны.
2. Произведение растворимости. Этот критерий не требует, нагляден, но мало информативен, не универсален, так как его пороговое значение, при котором еще фиксируется скачок титрования, зависит от состава малорастворимых соединений.
3. Степень продвижения реакции в т.э. Рассчитывается легко, наглядна, достаточно универсальна, информативна, пороговое значение одинаково для соединений любого состава (подтверждено экспериментально).

Таким образом, в качестве критерия прогнозирования лучше всего использовать степень протекания реакции в т.э. Ее пороговое значение $C_{порог} = 99,80\%$, скачок концентраций в конечной точке титрования еще можно зафиксировать, хотя и малы, но ниже этого значения скачок настолько мал, что фиксировать его трудно. $C_{пред} = 99,71\%$ – предельная степень протекания аналитической реакции, при которой уже нельзя проводить определения.

Степень протекания реакции зависит от концентрации определяемого иона и титранта. Пороговые концентрации определяемых веществ можно спрогнозировать, рассчитав их по соответствующим уравнениям, задаваясь постоянной концентрацией титранта.

$$M_{\text{опр.порог.}} = \frac{mS_{\text{MnAm}}}{0,002 - \frac{nS_{\text{MnAm}}}{M_{\text{титр.}}}} \quad (3)$$

где $M_{\text{порог.}}$ – пороговая концентрация определяемого вещества в моль/л; m и n – стехиометрические коэффициенты; S_{MnAm} – растворимость малорастворимого соединения.

Данный метод прогнозирования с метрологической точки зрения является настолько универсальным, что позволяет применить его к реакциям любого типа и использовать любой способ титрования: классическую титриметрию, инструментальные методы физико-химической титриметрии с использованием любых способов индикации конечной точки титрования.

Прогноз позволяет выявить полные возможности старых и новых реагентов - титрантов в индивидуальных определениях, избирательность титрований и определение смесей веществ от 2 до 10 компонентов, выбирать наилучшие для анализа реагенты.

При титровании смеси двух и более веществ(ионов), реакции походят согласно последовательностей протекания аналитических реакции. Если используют реакции осаждения, то первым выпадает менее растворимое соединение и далее последовательно более растворимые соединения. В случае титрования многокомпонентных смесей веществ первое вещество должно практически полностью прореагировать с титрантом, только после этого начнет реагировать второе потом третье и т. д.

На кривой титрования, соответственно возникают два, три и более скачков концентрации, т.е. за одно титрование возможно определить несколько веществ.

1.5 Токсическое влияние кадмия на объекты окружающей среды

В последнее время большое внимание уделяется поиску методов установления экологических нормативов для объективной оценки допустимости антропогенной нагрузки на биосферу. Основными веществами, загрязняющими окружающую среду, являются ксенобиотики, среди которых особое место занимают тяжелые металлы (ТМ), обладающие высокой токсичностью и кумулятивностью. В связи с недостаточным объемом и фрагментарностью имеющейся информации о распределении ТМ в системе почва - растения эту систему нужно исследовать с учетом свойств почв и биологических особенностей

растений. При этом необходимо изучать процессы, в результате которых наблюдается концентрирование ТМ, но не наступает депрессии продукционного процесса[45].

Кадмий относится к группе ультра микроэлементов, присутствующих в тканях человека, животных и растений в следовых количествах (10⁻³ - 10⁻⁵%). Содержание кадмия в земной коре составляет 1,3 · 10⁻⁴%, концентрация в водах Мирового океана в среднем 110 мкг/л, в почве 60 мкг/кг, глине 300 мкг/кг. Таким образом, кадмий является довольно редким элементом, основная часть которого в природе существует в рассеянном виде.

Основная биологическая роль данного микроэлемента заключается в его присутствии в составе белков группы металлотионеина, для которых характерно наличие большого числа сульфгидрильных групп и ионов тяжелых металлов. Эти белки связывают и утилизируют, из организма тяжелые элементы.

Однако имеются сведения и о патологическом воздействии, ионов кадмия на организм. При переизбытке данного элемента происходит связывание всех серосодержащих аминокислот и ферментов, что обрекает организм на «голодную» смерть. Также происходит поражение центральной нервной системы, печени и почек, нарушается фосфорно-кальциевый обмен, из-за чего разрушаются кости, развивается анемия, поражаются цитоплазма и ядра клеток [46].

В настоящее время на территории Орловской области установлен повышенный уровень загрязнения почвы ионами кадмия - 23,2 мкг/кг. Это объясняется естественной миграцией данного микроэлемента, промышленными выбросами, а также его присутствием в составе некоторых фунгицидов и пестицидов. В связи с этим содержание кадмия в растительной продукции и продуктах переработки может превышать ПДК или иметь пороговые значения [47].

Металлический кадмий не обладает токсическими свойствами. Соединения кадмия, независимо от их агрегатного состояния (пыль, дым окиси кадмия, пары, туман) ядовиты. Отравления кадмием могут происходить при нагревании металла или его сплавов, плавке руд и при производстве и применении красок и сплавов, в состав которых он входит. По своей токсичности кадмий аналогичен ртути или мышьяку [48, 49]. Менее растворимые соединения, действуют в первую очередь на дыхательные пути и желудочно-кишечный тракт, а более растворимые после всасывания в кровь, поражают центральную нервную систему (сильное отравление), вызывают дегенеративные изменения во внутренних органах и нарушают фосфорно-кальциевый обмен [50]. Поэтому для определения кадмия необходимы самые разнообразные методы, позволяющие проводить анализ в присутствии почти любых элементов периодической системы в самых различных количественных

соотношениях. Избирательные реакции на кадмий отсутствуют, вследствие чего большое значение имеет создание кадмий - селективных электродов.

В организм человека свинец и кадмий могут поступать с питьевой водой, атмосферным воздухом с пылью. Выбросы этих металлов в атмосферу служат причиной загрязнения почв, а также пищевых продуктов. О значительном накоплении токсических веществ в почве свидетельствуют высокие концентрации в ней металлов. По пищевым цепочкам свинец и кадмий, попадая из почвы в растительные и далее, животные продукты, поступают в организм человека. Задачи экологического мониторинга металлов в пищевых продуктах достаточно сложны. До сих пор недостаточно изучены вопросы нагрузки пищевых продуктов контаминантами и их влияние на здоровье людей в разных регионах России [51].

Кадмий, подобно ванадию и цинку, аккумулируется гумусовой толще почв. Характер его распределения в почвенном профиле и ландшафте, видимо, имеет много общего с другими металлами, в частности с характером распределения свинца. Многие почвенные беспозвоночные концентрируют кадмий в своих организмах. Кадмий усваивается дождевыми червями, мокрицами и улитками в 10-15 раз активнее, чем свинец и цинк. Кадмий токсичен для сельскохозяйственных растений, и даже, если высокие концентрации кадмия не оказывают заметного влияния на урожай сельскохозяйственных культур, токсичность его сказывается на изменении качества продукции, так как в растениях происходит повышения содержания кадмия [52].

Согласно Российскому санитарно-гигиеническому ГОСТу 17.4.102 83 к сильно опасным относятся As, Cd, Hg, Se, Pb, Zn, к умеренно опасным – Ni, Mo, Cu, Sb [53].

В работе [54] изучали влияние гуминового препарата из торфа на устойчивость растений пшеницы (*Triticum aestivum* L.) к высоким концентрациям свинца (500 и 1000 мкМ/л $Pb(NO_3)_2$) и кадмия (10 мкМ/л $CdSO_4$) в условиях вегетационного опыта в водной культуре. Установлено, что токсичность смеси солей металлов превысила токсичность отдельных компонентов в 3,5-10 раз. Высокая токсичность комплексного действия свинца и кадмия была связана, по-видимому, с накоплением кадмия в побегах растений. При комплексном действии тяжелых металлов гуматов снизил их токсичность в 1,4-1,5 раза.

Исследователи в работе [55] обнаружили, что воздействие Cd увеличило накопление растворимого сульфида в растениях. Когда экзогенный сульфид в форме NaHS был листе образно применен, уменьшалось индуцируемое ингибирование роста и окислительный стресс. Хотя листовое применение сульфида не влияло на общий уровень Cd, оно значительно уменьшало растворимость Cd фракции в растениях. Кроме того, листовое

применение сульфида уменьшало распределение Cd в цитоплазме и органеллах, но увеличивало удержание Cd в клеточной стенке, которая является менее чувствительным отсеком. Эти результаты показывают, что Cd-индуцированное накопление растворимого сульфида уменьшает токсичность Cd у растений путем инактивации Cd и секвестрации его в клеточной стенке. В работе [56] был проведен скрининг 33 штаммов молочнокислых бактерий (LAB) на предмет их потенциальной пробиотической способности против токсичности Cd. Результаты показали, что в качестве эталонного штамма «*Lactobacillus rhamnosus* GG» обладает хорошей толерантностью к Cd, антиокислительной способностью и толерантностью к кислотам и желчи, но способность связывания Cd этого штамма была плохой. Другой штамм «*Lactobacillus plantarum* CCFM8610» показал значительно лучшую связывающую способность и устойчивость к Cd, чем другие тестируемые штаммы. Этот штамм также проявлял относительно хорошие антиокислительные свойства и устойчивость к имитируемым желудочно-кишечным условиям. Это исследование предполагает, что (*L. plantarum* CCFM8610) можно использовать в качестве потенциального пробиотика в пищевых применениях против токсичности Cd.

2. Экспериментальная часть

2.1 Техника безопасности

При работе лаборатории техника безопасности должна соблюдаться в соответствии с правилами и инструкциями по охране и безопасности труда.

Общие требования:

- несколько раз в день проводить проветривание рабочего помещения, проводить влажную уборку рабочего места;
- работать только в халате;
- принимать пищу и курить разрешается в строго определённом месте;
- на лабораторных столах не должно быть вещей, не относящихся к выполнению в данный момент работе;
- огнетушители размещаются на видных и легкодоступных местах, также должны быть ящик с песком, одеяло и аптечка;

Правила работы с электрооборудованием и приборами:

- пользуясь электроприборами, нужно следить за состоянием розеток, вилок, изоляции контактов;
- приборы должны быть заземлены;
- запрещается работа с неисправным оборудованием;
- не оставлять без наблюдения нагревательные приборы;
- запрещается включать электроприборы и электрооборудование мокрыми руками;
- при перерывах в подаче тока приборы и оборудование должны быть отключены;
- при загорании проводов или электрооборудования их необходимо немедленно обесточить и гасить огонь углекислотным или порошковым огнетушителем, либо покрывалом из асбеста;

Требования к работе с реактивами и растворами:

- сухие реактивы и растворы должны располагаться отдельно друг от друга;
- банки и бутылки с реактивами и растворами должны быть плотно закрыты и подписаны;
- концентрированные кислоты и щёлочи должны храниться в герметично закрытых бутылках и под тягой;

- заполнение пипеток кислотами и щелочами должно производиться с помощью резиновой груши или специальной пипеткой с расширителем;
- переливание растворителей, кислот и других едких и летучих веществ проводят в вытяжном шкафу;
- с веществами, действующими на кожу и слизистую оболочку глаз, необходимо работать в резиновых перчатках и предохранительных очках;
- воду в кислоту приливать запрещается вследствие сильного разогревания раствора, поэтому приливают кислоту в воду;
- отработанные кислоты и щёлочи следует собирать отдельно в специальную посуду, и после нейтрализации сливать в канализацию;
- не допускается брать незащищёнными руками комки или порошок твёрдых едких и ядовитых веществ.

2.2 Применяемая аппаратура и реактивы

Потенциометрическое титрование проводили на рН-метре/ионометре ИТАН в режиме измерения Э.Д.С.; диапазон измерения от -1999 до $+1999$ мВ. Пределы допустимых значений абсолютной погрешности в режиме измерения э.д.с. ± 2 мВ. Анализируемый раствор помещали в стеклянный стаканчик на 50 мл, титрант дозировали по 0,02-1 мл пневматической полумикробюреткой на 10 мл. После каждого добавления титранта и перемешивания раствора магнитной мешалкой выжидали, определенное количество времени в интервале 60-90 секунд, после чего записывали величину достигнутого равновесного потенциала.

В работе использовали индикаторный УКЭ, а также электрод платиновый высокотемпературный ЭПВ-1 в паре с хлорид серебряным электродом сравнения ЭВЛ 1 МЗ. Также использовали свинцовый электрод в паре с хлорид серебряным электродом сравнения. Для увеличения точности результатов определения, обработку кривых титрования проводили методом фрагментарной линеаризации, вычислительный алгоритм которого реализован программой DIFT TITR в записи на языке Pascal для исполнения на ПЭВМ типа IBM.

Раствор кадмия(II) готовили методом растворения точной навески соответствующих нитратов в дистиллированной воде. Раствор ДДТК-Na готовили из препарата, очищенного перекристаллизацией в этаноле. Концентрацию рабочего раствора ДДТК-Na устанавливали по данным потенциометрического титрования стандартного раствора приготовленного растворением точной навески из металла. Разбавленные растворы металлов готовили

методом последовательного разбавления исходного раствора кадмия. Раствор свинца (II) и никеля (II) готовили методом растворения точной навески соответствующих нитратов в дистиллированной воде. В качестве фоновых электролитов использовали тартрат калия-натрия, ацетатный буфер, аммиачный буфер и соляную кислоту.

Измерения кислотности среды проводили с помощью рН – метра, его настройку осуществляли с помощью стандартных буферных растворов.

В ходе эксперимента использовали ультразвуковую ванну модели УЗВ фирмы "Сапфир" 2,8 л мощность нагревателя 130 Вт с функцией регулирования мощности. Таймер цифровой 1-99 мин; рабочая частота 35кГц; потребляемая мощность – 230 Вт; мощность генератора 100 Вт; мощность нагревателя – 130 Вт. Используемый в работе диапазон мощности ультразвука 20-100 Вт.

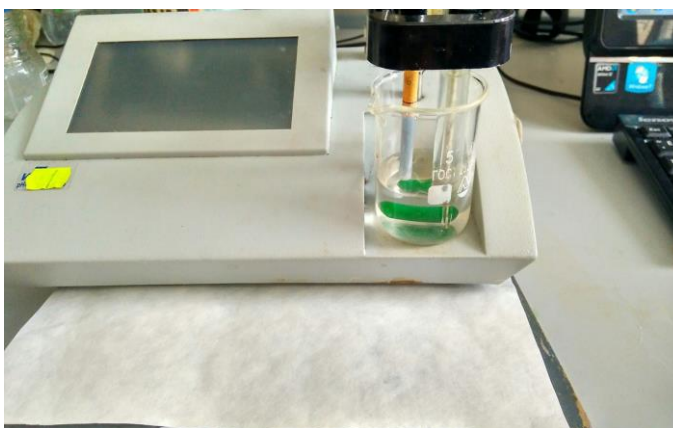


Рисунок 1-Установка для выполнения потенциометрического метода анализа

2.3. Определение основных электродных характеристик изучаемых индикаторных электродов

[illegible]

2.4.1 Изучение влияния фонового электролита и кислотности среды на вид кривых титрования ионов кадмия

32

[illegible]

2.4.2 Определение диапазона рабочих концентраций ионов кадмия (II)

35

[illegible]

[illegible]

2.2.5 Оценка влияния мешающих ионов на потенциметрическое определение ионов кадмия с использованием в качестве титранта DDTCTNa

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 $СП_{\text{пор}} = 99,80\%$, $СП_{\text{пред}} = 99,71\%$ (при градиенте титрования $\text{grad} = 1\%$), для двухкомпонентных смесей $СП'_{\text{пор}} = 99,4\%$, $СП'_{\text{пред}} = 99,2\%$ (при $\text{grad} = 1\%$). При СП выше пороговых значений скачки на теоретических кривых титрования достаточно велики, определение происходит с малой погрешностью. При СП в промежутке между пороговым и предельным значениями скачки на кривых титрования невелики, погрешность определений выше. При предельном значении степени протекания реакции, скачок исчезающе мал, но его еще возможно зафиксировать. При более низких СП скачок на теоретических кривых титрования, отсутствует [57]

Для прогнозирования аналитических возможностей DDTCTNa для дифференцированного титрования смесей построена таблица, согласно которой возможно титрование с двумя скачками 168 парных катионов. Так же данная таблица дает представление о возможности суммарного титрования и мешающих определению иона (Приложение 1). Из таблицы видно, что величина СП (Cd-Ni)=74.88%, это говорит о невозможности титрования смеси дифференцировано. Для смеси Cd-Pb величина СП=99.37%, означает возможность определения ионов кадмия в присутствии мешающего иона.

2.5.3 Потенциометрическое определение свинца (II)

44

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

2.6. Изучение влияния ультразвука на процесс потенциометрического определения кадмия DDTC-Na

52

[illegible]

2.7. Апробация разработанной методики на реальном объекте

55

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

Выводы

1. Изучены основные электродные характеристики УКЭ и модифицированного УКЭ на ионы кадмия (II):

- крутизна электродной функции УКЭ (***** Mv/pC_{Cd});
- крутизна электродной функции УКЭ* (***** Mv/pC_{Cd});
- время отклика электрода (***** секунд);
- диапазон линейности электродной функции УКЭ (*****);
- диапазон линейности электродной функции УКЭ* (*****);

2. Изучены основные электродные характеристики УКЭ и УКЭ* на ионы DDTCNa:

- крутизна электродной функции УКЭ* (***** Mv/pC_{DDTCNa});
- крутизна электродной функции УКЭ (***** Mv/pC_{DDTCNa});
- время отклика электрода (***** секунд);
- диапазон линейности электродной функции УКЭ (*****);
- диапазон линейности электродной функции УКЭ* (*****);

3. Подобраны оптимальные условия титрования модельных растворов кадмия (II):

- рекомендуемый состав фонового электролита (ацетатный буферный раствор);
- Диапазон определяемых концентраций *****

4. Исследовано влияние УЗ на процесс потенциометрического титрования ионов кадмия (II):

- Увеличение скачка потенциала индикаторного электрода;
- Рекомендуемый диапазон мощности УЗ ***** Вт

5. Исследовано влияние на потенциометрическое титрование ионов кадмия (II) и предложенные способы устранения мешающих ионов, на примере свинца (II) и никеля (II).

6. Предлагаемая методика апробирована на реальном объекте:

- Погрешность результатов анализа ионов кадмия не превышает 5%. Величина S_r колеблется от **** до ****.
- Погрешность результатов анализа в рекомендуемых диапазонах концентраций ионов свинца не превышает ****. Величина S_r составляет ****.

Список используемой литературы

1. Ion imprinted polymer based potentiometric sensor for the trace determination of Cadmium (II) ions / Seyyed Ahmad RezvaniIvari [и др.] // Arabian Journal of Chemistry.-2013.
2. <http://jewellery.org.ua/stones/games306.htm>
3. Вольтамперометрическое определение кадмия в объектах окружающей среды /М. М.Федорова, Н. Н. Ященко // ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова», Чебоксары, Россия.
4. Разработка метода вольтамперометрического определения свинца и кадмия на модифицированных электродах / И.О. Максимчук, Ю.Н. Тишкина // fundamental research.- 2013. - №8.- С. 660-665.
5. Электрохимическое определение Cd^{2+} на титановом электроде, модифицированном пленкой свинца, методом квадратно-волновой вольтамперометрии с катодным накоплением и анодным растворением / Ф. Смайли, А. Бенчеттара // электрохимия. – 2016. - Т 52. - № 1. - С. 32–42.
6. Simultaneous Stripping Determination of Cadmium and Lead Ions Based on the N-doped Carbon Quantum Dots-Graphene Oxide Hybrid / Libo Li [и др.] // Sensors and Actuators B.-2017.- Т. 255.- №2.- С. 1762-1770.
7. Electrochemically modified sulfisoxazole nanofilm on glassy carbon for determination of cadmium (II) in water samples / Vinod Kumar Gupta [и др.] // Electrochimica Acta.- 2013.- Т.105.- С.149– 156.
8. К.Э. Магомедов. Потенциометрический сенсор на ионы кадмия (II) / С.Д. Татаева, В.С. Горячаят // Вестник Дагестанского государственного университета.2013. Вып. 6.- С. 210-214.
9. Flow-injection potentiometric determination of free cadmium ions with a cadmium ion-selective electrode / Marek Trojanowicza, Peter W. Alexander, D. Brynn Hibbert // Analytica Chimica Acta.- 1998.- №370 .- С. 267-278
10. Б.М. Марьянов. Определение основного состава полупроводникового теллурида кадмия потенциометрическим титрованием диэтилдитиокарбаматом натрия / С.В. Шумар, А.Г. Зарубин // аналитика и контроль.- 2002.- Т 6.- №3.- С. 281-284.

11. Determination of cadmium(II) using a glassy carbon electrode modified with a Cd-ion imprinted polymer/ ZohrehDahaghin, Paul A. Kilmartin, Hassan Zavvar Mousavi // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2017.- Т. 810.- С. 185-190.
12. Определение кадмия в фармацевтических субстанциях методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией / А. Н. Новоселов // вестник ВГУ, серия: Химия. Биология. Фармация.- 2012.-№2.- С.70-75.
13. Ультразвук в определении свинца, меди и кадмия в сахаре и продуктах на его основе / Yurchenko O.I. [и др.] // Theoretical & Applied Science.- 2016.- Vol. 33.- № 1.- С. 158-163.
14. Прямое атомно-абсорбционное определение свинца и кадмия в питьевых молочных продуктах с помощью двухстадийной зондовой атомизации в графитовой печи / Ю.А. Захаров [и др.] // аналитика и контроль. 2013. – Т. 17. – № 3.- С. 275-280.
15. Method development for the determination of cadmium in lipsticks directly by solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry / HandeTinas [и др.] // Microchemical Journal.-2018.-Т. 138.- С.316-320.
16. Определение кадмия и цинка в водах методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии после экстракции в точке помутнения / Р. Ш. Шемшади [и др.] // журнал аналитической химии. -2012.- Т.7. - № 6. – С. 637–640
17. Determination of cadmium in seawater by chelate vapor generation atomic fluorescence spectrometry / Rui Sun, Guopeng Ma, XuchuanDuan, Jinsheng Sun // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2018.- Т. 141.- С. 22-27
18. Determination of cadmium in water samples by fast pyrolysis – chemical vapor generation atomic fluorescence spectrometry / Jingya Zhang, Jinliang Fang, XuchuanDuan // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.- 2016.- Т.122.-С. 52-55.
19. Новый модификатор при электротермическом атомно-абсорбционном определении кадмия в суспензиях и высокосолевых растворах / А. С. Алемасова, М. Р. Сархил // вестник ВГУ, серия: Химия. Биология. Фармация. – 2016. - № 3.- С. 7-12.
20. Determination of cadmium and lead in wine samples by means of dispersive liquid-liquid microextraction coupled to electrothermal atomic absorption spectrometry // David Martínez [и др.].- 2018.- Т. 67.- С178-183.
21. Определение кадмия в водных растворах методом РФА с полным внешним отражением на приборе S2 PICOFOX / М. Р. Малихова [и др.] // вестник технологического университета. - 2016. - Т.19. - №23.- С. 11-13.

22. Электрохимическое определение кадмия и свинца с использованием совместных эффектов усиления от SBA-16 и иодида / В. Хуан, Ш. Жан // электрохимия. – 2014. - Т 50. - № 2. - С. 152–157.
23. Определение меди, цинка, кадмия и свинца в воде методом спектроскопии диффузного отражения / А.Ш. Рамазанов, Е. Г. Касим // аналитика и контроль. - 2015. - Т. 19. -№ 3.- С. 159-167.
24. Spectrophotometric determination of trace cadmium in vegetables with 3,5-bis(4-phenylazophenylaminodiazot) benzoic acid / Shuangming Meng [и др.] // журнал аналитической химии.- 2011.- Том 66.- № 1.- С. 34–39.
25. Design of an electrochemical DNA-based biosensor for selective determination of cadmium ions using a DNA hybridization indicator / Maryam Ebrahimi, Jahan Bakhsh Raoof, Reza Ojani // Biological Macromolecules.-2017.
26. Micro solid phase spectrophotometry in a sequential injection lab-on-valve platform for cadmium, zinc, and copper determination in freshwaters // InesC. Santos, RaquelB.R. Mesquita, AntonioO.S.S. Rangel / AnalyticaChimica.- 2015.- С. 171-178.
27. Sequential determination of nickel and cadmium in tobacco, molasses and refill solutions for ecigarettes samples by molecular fluorescence / María Carolina Talio [и др.] // Talanta.- 2017.- Т. 174.- С. 221-227.
28. Екстракційно-фотометричне визначення кадмію (ii) за допомогою 1-(5-бензилтіазол-2-іл) азофтаден-2-олу / А.М. Тупис, О.С. Тимошук // Вісник Дніпропетровського університету. Серія хімія. - 2015.-Т.23.- №1.- 50-58.
29. Флинн Г. Физика акустической кавитации в жидкостях. – М.: Мир, 1967. – Т.1. – С. 7-138.
30. ШурайС.П. Влияниеультразвука наравновесие и кинетику ряда кислотно-основных и одноэлектронных электродных реакций. Диссертация, 1998.
31. Эльпинер И.Е. Биофизика ультразвука. – М.: Наука, 1973. – 384 с.
32. Влияние кавитационно-акустических воздействий на свойства жидких сред различной вязкости, в том числе при введении сверхмалых количеств металлов углеродных наночастиц / М.Р.Королева, В.В.тринеева // химическая физика и мезоскопия.- 2014. - Том 16. - №1
33. В.К. Чеботарев, И.В. Воронкина, Н.Н. Артюхова, Ю.К. Краев Влияние ультразвука на растворимость малорастворимых соединений и использование его в потенциометрических титрованиях. ЖАХ, 1994, том. 49, №9, с. 989-992

34. Шарапова, А.В. Интенсификация процесса сорбции с применением ультразвука / А.В. Шарапова, М.В. Бузаева, Е.С. Климов // Материалы 6-й Всероссийской научно-практической конференции «Экологические проблемы промышленных городов». – Саратов, 2013. – С. 204–205.
35. Извлечение липидов из низкомасличного растительного сырья с применением ультразвука/ В. И. Мартовщук [и др.] // новые технологии. - 2011.- №1.
36. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the «Gold Book»).Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. – Oxford, 1997.P. 1323.
37. Бырько В.М. Дитиокарбаматы. – М., 1984. С. 9–11,106–111, 235–236.
38. Zagradnik R., Zuman P. Carbamates, monothiocarbamates, and dithiocarbamates. VIII. Polarographic studies of the kineticsand decomposition mechanism of dithiocarbamic acids in acidic medium // Coll. Czech. Chem. Communs. – 1959. – Vol. 24. P. 1132–1145.
39. <http://helpiks.org/4-39570.html>
40. Lopatezki L.E., Newton W. The decomposition of dithiocarbamate fungicides with special reference to the volatile products // Canad. J. Bot. – 1952. – Vol. 30.P.131.
41. Аналитические возможности диэтилдитиокарбамата натрия в потенциометрическом титровании многокомпонентных смесей / Терентьев Р.А [и др.] // Известия АГУ. - 2012. -Т. 3, вып. 1. - С. 163-167. С. 199-203.
42. Sedivec V., Vařak V. Sodiumdiethyldithiocarbamateasareagentinvolumetricanalysis // Coll. Czech. Chem. Communs, 1950.– Vol. 15
43. Чеботарев В.К. Прогнозирование в титриметрических методах анализа с использованием реакций комплексообразования и осаждения : монография. – Барнаул, 1999.
44. Использование диэтилдитиокарбаматов для очистки концентратов ЖРО от ⁶⁰Со/ В. И. Черемискина, Л. В. Шмаков, В. И. Перегуда, В. М. Тишкова, А. В. Черникина, С. В. Черемискин, А. Г. Чалиян, В. А. Новолодскийт// Радиохимия, 2012, т. 54, N 2, с. 155–160
45. Влияние свинца и кадмия на фитотоксичность почвы/ Н.В. Смирнова, Л.В. Шведова, А.В. Невский // экология и промышленность России.- 2005.
46. Nieboer, E. Essential, toxic and therapeutic functions of metals (including determinant of reactivity) / E. Nieboer, W.E. Sanford // Review Biochemical Toxicology. - New York, 1985. - P. 205-245.

47. Кузнецова, Е.А. Трансформация тяжелых металлов в системе: почва зерновые культуры-продукты переработки зерна / Е.А. Кузнецова. Орел: С.В. Зенина, 2009. - 100 с.
48. Чижигов Д.М. Кадмий. – М.: Наука, 1967. – 245 с.
49. З. Kolhoff I.M., Elving P.J. Treatise on Analytical Chemistry, Part II, Vol. 3. – New-York – London, 1961. – 380 p.
50. Вредные вещества в промышленности: справочник для химиков, инженеров и врачей. Ч. II. Неорганические и элементоорганические соединения. – Л.: Химия, 1971. 624 с.
51. Опасность поступления свинца и кадмия с пищевыми продуктами в организм детей / Станиславовна Я.И., Стародумов В.Л., Лазарева О.А. / вестник ивановской медицинской академии Выпуск: 2011, Т. 16, № 1 С 30-33
52. https://revolution.allbest.ru/ecology/00477823_0.html
53. ГОСТ 17.4.1.02–83. Охрана природы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. М., 1983. 12 с.
54. Фитопротекторная роль гумата при комплексном действии свинца и кадмия / Т.А. Кирдей // Прикладная химия и биотехнология. -2016.- Т.6.- №3.- С. 135-139..
55. Sulfide alleviates cadmium toxicity in Arabidopsis plants by altering the chemical form and the subcellular distribution of cadmium / Mei Yan Guan [и др.] // Science of the Total Environment.- 2018.- Т. 627-С. 663-670.
56. Screening of lactic acid bacteria with potential protective effects against cadmium toxicity / Qixiao Zhai [и др.] // Food Control.- 2015.-Т. 54.- С.23-30.
57. 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.
58. <http://www.quartz1.com/price/PIC/329N0016400.pdf>

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

Степени протекания реакций осаждения первого компонента из двухкомпонентных смесей ДЭДТКNa, с_{ДЭДТКNa} = 0,1000 моль/л,

с_М = 0,1000 моль/л

	Au ⁺	Hg ₂ ²⁺	Ag ⁺	Pd ²⁺	Tl ³⁺	MoO ₄ 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 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 ₄ 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	-

Поиск заимствований в научных текстах^β
[\(/index.php/ru/\)](/index.php/ru/)
[\(/index.php/en/\)](/index.php/en/)

Введите текст:

...или загрузите файл:

Файл не выбран...

Выбрать файл...

Укажите год публикации:

2018 ▼

Выберите коллекции

Все

Рефераты

Авторефераты

Иностранные конференции

PubMed

Википедия

Российские конференции

Иностранные журналы

Российские журналы

Энциклопедии

Англоязычная википедия

Анализировать

 Проверить по расширенному списку коллекций системы Руконтекст (<http://text.rucont.ru/like>)

Обработан файл:

Диплом Бурилова Г.А. для печати.docx.

Год публикации: 2018.

Оценка оригинальности документа - 89.66%

Процент условно корректных заимствований - 0.0%

Процент некорректных заимствований - 10.34%

Просмотр заимствований в документе

Время выполнения: 28 с.

Документы из базы

Источники заимствования



1. О возможности применения диэтилдитиокарбамата натрия в качестве потенциометрического реагента (<http://cyberleninka.ru/article/n/o-vozmozhnosti-primeneniya-dietilditiokarbamata-natriya-v-kachestve-potentsiometricheskogo-reagenta>)

Авторы: Терентьев Роман Александрович, Чеботарев Виктор Константинович, Ильина Елена Георгиевна.

Год публикации: 2011. Тип публикации: статья научного журнала.

<http://cyberleninka.ru/article/n/o-vozmozhnosti-primeneniya-dietilditiokarbamata-natriya-v-kachestve-potentsiometricheskogo-reagenta> (<http://cyberleninka.ru/article/n/o-vozmozhnosti-primeneniya-dietilditiokarbamata-natriya-v-kachestve-potentsiometricheskogo-reagenta>)

[Показать заимствования \(20\)](#)

2. Потенциометрическое определение некоторых тяжелых металлов с использованием твердых композитных электродов
 (<http://cyberleninka.ru/article/n/potentsiometricheskoe-opredelenie-nekotoyryh-tyazhelyh-metallov-s-ispolzovaniem-tverdyh-kompozitnyh-elektrodov>)

Авторы: КУЗЬМИНСКАЯ Е.А., ШУМАР С.В..

Год публикации: 2015. Тип публикации: статья научного журнала.

<http://cyberleninka.ru/article/n/potentsiometricheskoe-opredelenie-nekotoyryh-tyazhelyh-metallov-s-ispolzovaniem-tverdyh-kompozitnyh-elektrodov>

(<http://cyberleninka.ru/article/n/potentsiometricheskoe-opredelenie-nekotoyryh-tyazhelyh-metallov-s-ispolzovaniem-tverdyh-kompozitnyh-elektrodov>)

[Показать заимствования \(17\)](#)

2.8%

3. Комплексонометрическое дифференцированное определение меди (II) и цинка (II) с использованием математической модели процесса
 (<http://cyberleninka.ru/article/n/kompleksonometricheskoe-differentsirovannoe-opredelenie-medi-ii-i-tsinka-ii-s-ispolzovaniem-matematicheskoy-modeli-protssesa>)

Авторы: ШУМАР СВЕТЛАНА ВИКТОРОВНА, ГАВРИЛЕНКО МИХАИЛ АЛЕКСЕЕВИЧ, КУЗЬМИНСКАЯ ЕЛЕНА АНАТОЛЬЕВНА.

Год публикации: 2015. Тип публикации: статья научного журнала.

<http://cyberleninka.ru/article/n/kompleksonometricheskoe-differentsirovannoe-opredelenie-medi-ii-i-tsinka-ii-s-ispolzovaniem-matematicheskoy-modeli-protssesa>

(<http://cyberleninka.ru/article/n/kompleksonometricheskoe-differentsirovannoe-opredelenie-medi-ii-i-tsinka-ii-s-ispolzovaniem-matematicheskoy-modeli-protssesa>)

[Показать заимствования \(10\)](#)

1.83%

4. Потенциометрическое определение серебра с использованием математической модели процесса
 (<http://cyberleninka.ru/article/n/potentsiometricheskoe-opredelenie-serebra-s-ispolzovaniem-matematicheskoy-modeli-protssesa>)

Авторы: Шумар Светлана Викторовна.

Год публикации: 2012. Тип публикации: статья научного журнала.

<http://cyberleninka.ru/article/n/potentsiometricheskoe-opredelenie-serebra-s-ispolzovaniem-matematicheskoy-modeli-protssesa>

(<http://cyberleninka.ru/article/n/potentsiometricheskoe-opredelenie-serebra-s-ispolzovaniem-matematicheskoy-modeli-protssesa>)

[Показать заимствования \(10\)](#)

1.77%

5. Теоретическое обоснование возможности использования диметилдитиофосфата калия в потенциометрическом титровании
 (<http://cyberleninka.ru/article/n/teoreticheskoe-obosnovanie-vozmozhnosti-ispolzovaniya-dimetilditiofosfata-kaliya-v-potentsiometricheskom-titrovanii>)

Авторы: Пасека Александра Евгеньевна, Чеботарёв Виктор Константинович, Ильина Елена Георгиевна.

Год публикации: 2008. Тип публикации: статья научного журнала.

<http://cyberleninka.ru/article/n/teoreticheskoe-obosnovanie-vozmozhnosti-ispolzovaniya-dimetilditiofosfata-kaliya-v-potentsiometricheskom-titrovanii>

(<http://cyberleninka.ru/article/n/teoreticheskoe-obosnovanie-vozmozhnosti-ispolzovaniya-dimetilditiofosfata-kaliya-v-potentsiometricheskom-titrovanii>)

[Показать заимствования \(7\)](#)

0.95%

6. Аналитические возможности диэтилдитиокарбамата натрия в потенциометрическом титровании многокомпонентных смесей
 (<http://cyberleninka.ru/article/n/analiticheskie-vozmozhnosti-dietilditiokarbamata-natriya-v-potentsiometricheskom-titirovanii-mnogokomponentnyh-smesey>)

Авторы: Терентьев Роман Александрович, Чеботарев Виктор Константинович, Ильина Елена Георгиевна.

Год публикации: 2012. Тип публикации: статья научного журнала.

<http://cyberleninka.ru/article/n/analiticheskie-vozmozhnosti-dietilditiokarbamata-natriya-v-potentsiometricheskom-titirovanii-mnogokomponentnyh-smesey>

(<http://cyberleninka.ru/article/n/analiticheskie-vozmozhnosti-dietilditiokarbamata-natriya-v-potentsiometricheskom-titirovanii-mnogokomponentnyh-smesey>)

[Показать заимствования \(5\)](#)

0.8%

[Дополнительно](#)

[Значимые оригинальные фрагменты](#)

[Библиографические ссылки](#)

[Искать в Интернете](#)