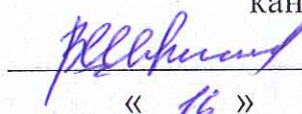


Министерство образования и науки Российской Федерации  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)  
Химический факультет  
Кафедра аналитической химии

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК

Руководитель ООП

канд. хим. наук, доцент

 В. В. Шелковников  
« 16 » 06 2016 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

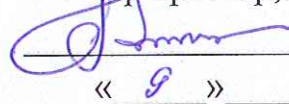
Вольтамперометрическое определение фунгицидов в объектах окружающей  
среды

специальность 04.05.01 – Фундаментальная и прикладная химия

Коровацкая Алина Андреевна


Зав. каф. аналитической химии

профессор, док. хим. наук

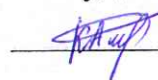
 А. И. Мамаев  
« 9 » 06 2016 г.

Руководитель

доцент, канд. хим. наук

 В. В. Шелковников  
Автор работы

студент группы № 08102

 А. А. Коровацкая

## Реферат

В работе изучено влияние матричного состава фунгицидов на аналитические сигналы меди и ртути в условиях метода инверсионной вольтамперометрии. Для разрушения органической составляющей матрицы пробы при определении меди рекомендовано «мокрое озоление», а при определении ртути в виде меркурэтилхлорида – фотохимическая минерализация в присутствии муравьиной кислоты и пероксида водорода. Установлены минимально определяемые концентрации в фунгицидах: медь – 0,5 мг/кг, ртуть (меркурэтилхлорид) – 0,01 мг/кг.

Работа изложена на 52 листах, содержит 5 таблиц, 19 рисунков. Список цитируемой литературы включает 38 источников.

Ключевые слова: инверсионная вольтамперометрия, медь и ртутьсодержащие фунгициды.

## Содержание

|   |    |
|---|----|
| Введение.....   | 5  |
| 1. Обзор литературы.....  | 6  |
| 1.1. Фунгициды. Виды и классификация.....   | 6  |
| 1.2. Методы определения фунгицидов.....   | 13 |
| 1.3. Электрохимические методы определения ртути и меди.....                                     | 15 |
| 1.3.1. Определение ртути.....   | 15 |
| 1.3.2. Определение меди.....  | 19 |
| 1.4. Пробоподготовка растений к ИВА.....  | 21 |
| 2. Экспериментальная часть.....   | 25 |
| 2.1. Техника безопасности.....  | 25 |
| 2.2. Приборы, посуда, реактивы и материалы.....   | 26 |
| 2.2.1. Лабораторная мерная посуда.....  | 26 |
| 2.2.2. Электроды.....   | 26 |
| 2.2.3. Растворы.....  | 28 |
| 2.2.4. Приборы.....   | 28 |
| 2.3. Методики подготовки проб к вольтамперометрическому анализу.....                            | 28 |
| 2.3.1. Пробоподготовка объектов окружающей среды (растения и моркови) для определения меди..... | 28 |
| 2.3.2. Пробоподготовка фунгицида для определения ртути.....                                     | 28 |
| 2.4. Выбор оптимальных условий для получения аналитического сигнала меди.....                   | 30 |
| 2.5. Выбор оптимальных условий для получения аналитического сигнала ртути.....                  | 34 |
| 2.6. Апробация методик определения на объектах окружающей среды.....                            | 38 |
| 2.7. Метрологическая оценка методики.....   | 40 |
| 3. Результаты и обсуждения.....   | 42 |
| Выводы.....   | 46 |
| Список используемой литературы.....   | 47 |

## Перечень условных обозначений

ХСЭ – хлоридсеребряный электрод

ИВА – инверсионная вольтамперометрия

ПО – предел обнаружения

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ЖХ – жидкостная хроматография

МЭКХ – мицеллярная электрокинетическая хроматография

ТСХ – тонкослойная хроматография

РПЭ – ртутно-пленочный электрод

ЗГЭ – золотографитовый электрод

ИМС – интерметаллические соединения

ТМГЭ – Au (III) - толстопленочный графитосодержащий электрод, модифицированный ионами трехвалентного золота;

ААС – атомно-адсорбционная спектроскопия

## Введение

Для борьбы с грибковыми болезнями растений, протравливании семян и дезинфекции хранилищ широкое применение нашли фунгициды.

По химической природе фунгициды бывают неорганические и органические. Среди неорганических фунгицидов широко используют медьсодержащие и серусодержащие препараты. Среди органических фунгицидов, в состав которых входят тяжелые металлы следует выделить ртуть и оловосодержащие препараты.

Поскольку любые фунгициды оказывают токсическое действие, необходимы надежные методы их контроля в объектах окружающей среды.

**Целью данной работы** является разработка методик определения медь- и ртутьсодержащих фунгицидов методом инверсионной вольтамперометрии.

Выбор данных препаратов обусловлен разной природой химических связей и соответственно различными методами подготовки образцов к анализу.

Для решения поставленной цели необходимо было решить **следующие задачи:**

- оптимизировать условия регистрации аналитических сигналов ртути и меди методом инверсионной вольтамперометрии;
- разработать методики пробоподготовки растений к анализу методом вольтамперометрии на содержание ртути и меди;
- оценить способность растений аккумулировать тяжелые металлы в результате их обработки фунгицидами.

## 1. Обзор литературы

### 1.1. Фунгициды. Виды и классификация

*Фунгициды* – химические вещества, используемые для борьбы с грибковыми болезнями растений и для протравливания семян, чтобы освободить их от спор паразитных грибов [1].

Существует несколько способов классификации фунгицидов:

- по характеру распространения по растению
- по характеру действия
- по степени сродства с водой
- по химической природе
- по цели применения
- по способу применения [2].

В зависимости от растения один и тот же фунгицид может действовать по-разному. Это зависит от дозы, способов и сроков применения. Возможен побочный эффект [3].

*По характеру распространения по растению:*

- контактные – препараты оказывают воздействие на патоген только при непосредственном контакте с последним. Контактные фунгициды практически не попадают в само растение и распространяются только по поверхности;
- системные – средства проникают и перемещаются внутри растения. Такие составы позволяют уничтожить возбудителей вне зависимости от места их расположения.

*По характеру действия:*

- лечебные (истребляющие, терапевтические, куративные, искореняющие) фунгициды уничтожают фитопатогенные организмы, внедрившись в растительные ткани. Они подразделяются на контактные и системные. Первые уничтожают фитопатогены, внедрившиеся в ткани, но при

этом не способны передвигаться по растению. Они обладают местным (локальным) проникающим действием, например с одной поверхности листа на другую, внутрь семян и т. д.

Лечащие контактные фунгициды подразделяют на препараты избирательного и неизбирательного (сплошного) действия. Избирательные подавляют не только репродуктивные, но и вегетативные органы гриба. При применении в оптимальных концентрациях они, не повреждая растения, подавляют уже внедрившихся в них возбудителей. Их эффективность зависит от времени, прошедшего с момента внедрения возбудителя в ткани растений. Как правило, это не более 48-72 ч.

Лечащие контактные неизбирательные фунгициды подавляют репродуктивные, вегетативные и зимующие (или покоящиеся) формы возбудителей. Кроме фунгицидного они обладают гербицидным и инсектицидным действием.

Лечащие системные фунгициды проникают в растения и усваиваются ими, перемещаются в безопасных для него концентрациях из корней в стебель и листья, из одного листа в другой и т. д. и уничтожают возбудителей, уже внедрившихся в ткани, удаленные от места нанесения фунгицида [3].

- иммунизирующие [2];
- защитные (профилактические) – предупреждают заражение растений, но не способны их вылечить. Данные фунгициды могут быть системного или контактного действия. Первые, проникая в растение, усваиваются им в безопасных для него концентрациях, предотвращают поражение частей, удаленных от места нанесения фунгицида. Действие может проявляться несколькими путями: действуют продукты разложения (метаболиты) вещества, фунгицидностью обладает целая молекула.

Контактные фунгициды остаются на поверхности растения, не проникая внутрь, и действуют на возбудителя при непосредственном контакте с ним, угнетая главным образом, репродуктивные органы грибов и предотвращают заражение различных частей растений (плоды, листья, стебли, семена) с

поверхности. Продолжительность их действия определяется временем нахождения на поверхности обрабатываемых объектов [3].

*По степени сродства с водой:*

- гидрофобные. К ним относятся плохо растворимые или водоотталкивающие вещества, на их основе выпускают специальные препаративные формы, использующиеся в виде водных суспензий.

- гидрогели.Metalлоорганические и неорганические соли, приготовляемые непосредственно перед употреблением (цинеб, бордосская жидкость). Эти вещества нерастворимы в воде, они образуют осадок, хорошо удерживающийся на обработанной поверхности.

- катионные. В их состав входят гидрофобные и гидрофильные группы. Первые содержат протонную связь с атомом азота группы гуанидина у додина и кольца имидазолина у глиодина, что обуславливает их физико-химические свойства.

- гидрофильные (водорастворимые). Данных фунгицидов очень мало к ним относятся КСО и набам [3].

*По химической природе:*

- неорганические: медьсодержащие (бордосская и бургундская жидкости, хлорокись меди, закись меди и др.), серусодержащие (молотая сера, известковый серный отвар и др.), соединения ртути (сулема, каломель), никеля (серноокислый никель, хлористый никель), железа (железный купорос), марганца и калия.

Важнейшее преимущество неорганических медьсодержащих препаратов и некоторых серусодержащих препаратов состоит в том, что они лучше удерживаются на растениях. Представляют интерес комплексные медьсодержащие вещества: медь-цинк-хромовые комплексы, тетрагидрооксикупраты магния или цинка, которые в большей степени способны к диссоциации, что приводит к большему за единицу времени переводу меди, содержащийся в этих соединениях, в растворимое состояние и более активному поглощению ее грибной клеткой [4]. В связи с широким



использованием медьсодержащих фунгицидов возникла проблема загрязнения окружающей среды медью. Установлено, что внесение медьсодержащих фунгицидов в почву приводит к накоплению меди в водоемах, растениях, загрязнению плодов и овощей. Так, например, концентрация меди в яблоках, обработанных 1-процентной бордосской жидкостью, составляла 4,14 мг/кг, в то время как в яблоках, отобранных на контрольном участке – 0,93 мг/кг.

Фунгицидность серосодержащих неорганических препаратов обусловлена активностью элементарной серы, которая проникает в споры гриба благодаря растворению в веществах клетки, вероятно в липидах. Сера, являясь акцептором водорода, нарушает нормальное течение реакций гидрирования и дегидрирования. При этом образуется сероводород. Этот процесс тесно связан с прорастанием спор и жизнеспособностью гриба. Споры, потерявшие способность к прорастанию, не могут образовывать сероводород из серы. Элементарная сера может связывать металлы (железо, медь, марганец, цинк), входящие в состав ферментов, и образовывать сульфиды. Все это нарушает нормальный метаболизм гриба и вызывает его гибель. Несмотря на многие достоинства препаратов серы, они имеют ряд недостатков. Так, они вызывают повреждения и снижение урожая огурцов в защищенном грунте, ухудшают фотосинтез, а при повышенных концентрациях делают листья растений грубыми и ломкими.

Из ртутьсодержащих неорганических препаратов известны сулема и каломель. В России ртутьсодержащие препараты не используют. В зависимости от соединения, в котором находится ртуть, она освобождается с большей или меньшей легкостью, что влияет на токсичность. Неорганические ртутьсодержащие препараты обладают меньшей избирательностью по сравнению с органическими: при длительном воздействии на семена они угнетают их всхожесть [5].

Никельсодержащие фунгициды введены в практику сравнительно недавно специально для борьбы с ржавчиной злаковых, так как обладают сильным лечащим контактным действием. К ним относят хлористый никель,

сульфат никеля, сульфатгексагидрат никеля и другие, которые нашли ограниченное применение за рубежом [6].

Органические фунгициды делят на не содержащие в своем составе тяжелых металлов (ртуть, олово) и содержащие.

Они относятся к различным классам химических соединений. К важнейшим относятся производные гетероциклических соединений, дитиокарбаматов, серной кислоты, тиоцианатов ароматического ряда, фенола, фосфорорганические соединения, хлорпроизводные ароматических углеводородов, альдегида, галоидалканы, мышьякосодержащие препараты, соли нафтенных кислот, нитросоединения, оловоорганические и ртутьорганические соединения, хиноны.

Фунгициды, относящиеся к гетероциклическим соединениям в настоящее время занимают ведущее место. К ним относятся различные азотсодержащие производные пиримидина, имидазола, пиразола и др. Из органических фунгицидов наиболее широкое применение в борьбе с болезнями растений нашли дитиокарбаматы.

Производные фенола, подразделяющиеся на нитрофенолы и хлорфенолы, известны не только своими фунгицидными, но и высокими бактерицидными свойствами. Они отличаются избирательностью действия. Многие препараты эффективны в борьбе против микроорганизмов, вызывающих биологическое разрушение неметаллических материалов, особенно древесины. Вещества, относящиеся к галогеналкилфенолам, проявляют наивысшую фунгицидную активность.

Фосфорорганические фунгициды стали применяться в сельском хозяйстве относительно недавно. Эти препараты относительно быстро метаболизируются в растениях, почве, воде и в других объектах внешней среды, поэтому в меньшей степени способны накапливаться в природных условиях, включаясь в цепи питания. Фосфорорганические фунгициды обладают высокой избирательностью действия, некоторые из них способны проникать в растения [7]. Из числа хлорпроизводных ароматических

углеводородов длительное время использовался гексахлорбензол (ГХБ), который теряет свое значение вследствие очень узкого спектра действия [6].

- антибиотики не относят к химическим веществам. Их структура и химическое строение определяются источником получения. Антибиотики, обладая даже крупными молекулами, способны проникать в растение, передвигаться по нему и оказывать фунгицидное и бактерицидное действие; при этом лучшей способностью к перемещению обладают нейтральные и кислые антибиотики.

Сейчас для выделения антибиотиков, кроме грибов и бактерий, используют высшие растения, простейшие и другие.

Многие антибиотики обладают довольно высокой фунгицидностью к различным возбудителям болезней, а некоторые из них повышают устойчивость растений и сортов к фитопатогенным грибам. В этой связи большое значение имеют различные фенольные соединения.

По сравнению с синтетическими фунгицидами они не получили широкого применения, что объясняется, видимо, их сравнительно высокой стоимостью, хотя антибиотики, предназначенные для сельского хозяйства, не нуждаются в такой тщательной очистке, как антибиотики, применяющиеся в медицине. Недостаток большинства из них – высокая ядовитость для теплокровных животных [6, 8].

*По цели применения:*

- протравители семян позволяют сократить кратность обработки вегетирующих растений. Для этих целей оптимальным вариантом являются комбинированные препараты с широким спектром действия;

- средства для обеззараживания теплично-парниковой почвы – фунгициды этого вида применяются для защиты однолетних растений, высаживающихся рассадой. Средства данной группы отличаются хорошей летучестью и действуют в виде паров и газов;

- препараты для обработки посевов сельскохозяйственных культур в период вегетации – такие средства применяются в наиболее уязвимые фазы развития патогенов во время роста растения;

- средства для защиты многолетних растений в период покоя – препараты данной группы используются для устранения возбудителей болезней в зимний период в надземных частях растения.

В соответствии с механизмом действия как системные, так и контактные фунгициды способны:

- подавлять в клетках грибов процессы деления ядра;
- образовывать участки некроза, которые выступают в качестве барьера для попадания возбудителей в здоровые ткани растения;
- угнетать энергетический обмен;
- предотвращать образование нуклеиновых кислот,
- нарушать дыхание грибов;
- образовывать в растении продукты обмена веществ, которые выступают в качестве антибиотиков или антигрибных фитоалексинов;
- блокировать образование эргостерина в клетках гриба
- действовать на другие процессы.

*Способы применения:*

Как системные, так и контактные фунгициды для зерновых культур могут использоваться одним из следующих способов.

- протравливание семян. Фунгициды могут вноситься методами гидрофобизации или инкрустации семян, сухим способом либо с увлажнением, капсулированием или дражированием.

- внесение в почву. Данный метод подходит при борьбе с патогенами, находящимися в почве. Большая часть таких фунгицидов обладает малой избирательностью, а значит, устраняет не только бактерии и грибы, но и личинки вредных насекомых. Кроме того, они отличаются фитонцидностью в отношении почвенной микробиоты и полезных насекомых, поэтому требуется

строгое соблюдение сроков обработки и посева, указанных в инструкции по применению.

- опрыскивание. Для обработки таким способом используются ручные опрыскиватели, а также специализированная автомобильная или авиатехника. Опрыскивание можно проводить неоднократно в соответствии со скоростью появления молодых вегетативных органов растения, продолжительностью действия фунгицида, а также риском развития повторного инфицирования [2].

## 1.2. Методы определения фунгицидов

Для определения фунгицидов используется множество методов, такие как высокоэффективная жидкостная хроматография, газовая хроматография, жидкостная хроматография, мицеллярная электрокинетическая хроматография, тонкослойная хроматография, фотоколориметрические методы, методы спектрального анализа, потенциометрическое и йодометрическое титрование, электрохимические методы анализа и т. д. Наиболее часто используемые методы представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Методы определения фунгицидов

| Фунгицид   | Метод определения | ПО                 | Действующее вещество (брутто формула)  | Литература |
|--|-------------------|--------------------|--|------------|
| 1  | 2                 | 3                  | 4  | 5          |
| Байлетон<br>триадимефон<br>триадименол               | ВЭЖХ              | 0,03<br>0,02       | 250 г/л триадимефон 1- (4-хлорфенокси) – 3,3-диметил-1-(1,2,4-триазол-1-ил) – бутан-2-он. $C_{14}H_{16}ClN_3O_2$ . | [9]        |
| Фалькон<br>триадименол<br>спироксамин<br>тебуконазол | ГХ                | 0,02<br>0,4<br>0,4 | 250 г/л спироксамина+<br>167 г/л тебуконазола+<br>43 г/л триадименола  | [9]        |
| Топаз  | ВЭЖХ, ЖХ          | -                  | 100 г/л пенконазол<br>$C_{13}H_{15}Cl_2N_3$  | [9]        |

| 1  | 2   | 3    | 4   | 5    |
|--|---|------|---|------|
| Органические                               |   |      |   |      |
| Тирам и тебуконазол                        | ВЭЖХ, МЭКХ<br>(мицеллярная электрокинетическая хроматография) | 0,05 | $C_6H_{12}N_2S_4$   | [10] |
| Карбендазим                                | ГХ, ЖХ  | 0,2  | метилбензимидазол-2-илкарбамат. $C_9H_9N_3O_2$  | [9]  |
| Беномил                                    | ВЭЖХ, ЖХ  | 0,2  | метил 1-(бутилкарбомил) бензимидазол-2-илкарбамат.<br>$C_{14}H_{18}N_4O_3$  | [9]  |
| Биксафен                                   | ВЭЖХ  | -    | [N-(3',4'-Дихлор-5-фторбифенил-2-ил)-3-дифторметил-1-метил-1Н-пиразол-4-карбоксамид]<br>$C_{18}H_{12}Cl_2F_3N_3O$ | [11] |
| Металлорганические                         |   |      |   |      |
| Неорганические соли ртути, гранозан        | ТСХ   | -    | этилмеркурхлорид  | [12] |
| Неорганические соли ртути, гранозан        | ГЖХ   | -    | этилмеркурхлорид  | [12] |
| Агронал, гранозан, меркуран, меркургексан, | Колоримет - рический метод                                    | -    | Этилмеркурфосфат<br>этилмеркурхлорид  | [13] |

| 1                                      | 2                                      | 3                          | 4                                  | 5    |
|--|--|----------------------------|------------------------------------|------|
| Неорганические                         |  |                            |                                    |      |
| Бордосская<br>жидкость                 | Колоримет-<br>рический<br>метод        | -                          | Сульфат меди, негашеная<br>известь | [14] |
|  | Катодная<br>вольтамперо-<br>метрия     | -                          | Hg(II)                             | [15] |
| Раствор,<br>содержащий<br>ионы Cu (II) | Потенциомет-<br>рическое<br>титрование | -                          | Cu(II)                             | [16] |
| Природная вода                         | Спектральные<br>методы                 | $10^{-5}$ –<br>$10^{-6}$ % | Hg(II)                             | [17] |
| Медный<br>купорос                      | Иодометричес-<br>кое титрование        | -                          | Cu (II)                            | [18] |

### 1.3 Электрохимические методы определения ртути и меди

#### 1.3.1. Определение ртути

Электрохимические методы определения токсичных металлов заняли в последние годы лидирующее положение среди инструментальных методов аналитической химии окружающей среды. Причина этого – низкий уровень минимально определяемых концентраций, хорошие метрологические характеристики, относительно простое и недорогое аппаратное оформление, позволяющее выполнять анализы в небольших лабораториях и полевых условиях, а также автоматизировать аналитический процесс. Также, электрохимические методы дают возможность определять не только валовое содержание металлов, но и соотношение их различных сосуществующих форм.

Основными электрохимическими методами анализа являются потенциометрия, хронопотенциометрия, кулонометрия, кондуктометрия, полярография и инверсионная вольтамперометрия [17].

Для определения общего содержания ртути разработаны различные варианты потенциометрического титрования, однако их ПО относительно высок – около 0,05-1,0 мг/л. [19,20]. Ртутные ион - селективные электроды на основе йодидных соединений или  $\text{HgS} - \text{AgS}$  характеризуются большей (10 мкг/л), но все же недостаточной чувствительностью для природных вод. На результаты определения ртути с помощью ион - селективных электродов существенно влияют ионы железа (II), пероксиды и хелатообразующие соединения. Разработан ряд электродов на основе соединений состава  $\text{Ag}_2\text{HgI}_4$  и  $\text{Ag}_2\text{HgI}_4 \cdot \text{Ag}_2\text{S}$ , которые могут использоваться для определения ртутьорганических соединений после их деструкции и удаления мешающих ионов ( $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{SCN}$ ,  $\text{S}$ ) [19].

Проточно-инжекционное определение ртути с использованием тетрайодомеркуратного электрода с предварительным концентрированием металла на сорбенте КУ-2 (в калиевой форме) позволяет достичь ПО 2 мкг/л, без концентрирования – 200 мкг/л [21].

Предложен компьютеризированный потенциометрический проточный метод с постоянноточковым инверсионным определением ртути после ее осаждения на золотой пленке, нанесенной на золотые, платиновые или стеклоуглеродные волокнистые электроды, выполняющие роль проточных сенсоров. Лучшие результаты обеспечивает углеродный волокнистый электрод с ПО 45 нг/л для воды и для воздуха с чувствительностью 0.2 мкг/м<sup>3</sup> [22].

Потенциометрический постоянноточковый инверсионный метод для одновременного определения ртути, селена, меди и свинца предусматривает предварительное накопление металлов на золотой пленке рабочего электрода. В этом случае ПО для ртути составляет 10 мг/л. Метод прост, чувствителен и может быть реализован в портативных экспедиционных анализаторах ртути и позволяет работать в средах без удаления кислорода.

Хронопотенциометрическое определение ртути в пресных водах с электрохимическим концентрированием на стеклоуглеродном электроде в присутствии бромида аммония, хлорной кислоты и сульфата меди



характеризуется хорошей чувствительностью – нижний предел определяемых концентраций менее 1 мкг/л [23]. Автоматическое определение ртути в проточном варианте инверсионной хронопотенциометрии с золотым электродом обеспечивает простой, надежный и недорогой метод мониторинга ртути в сточных водах в широком диапазоне концентраций 1-1000мкг/л.

В этом методе перевод всех форм ртути в анализируемых пробах в ионную форму осуществляется путем предварительного смешения пробы с кислым раствором перманганата калия.

Хорошим электрохимическим выходом на стадии концентрирования и растворения ртути характеризуется кулонометрический вариант этого метода с концентрированием ртути на поверхности пористого электрода, покрытого тонким слоем золота.

Амперометрическое титрование, в том числе с использованием органических реагентов, не обеспечивает необходимой для природных вод чувствительности определения ртути.

Для определения супернизких концентраций микроэлементов в природных средах широко используются методы инверсионного вольтамперометрического анализа (ИВА) [24,25,26], в которых определяемые элементы предварительно осаждают на электроде и затем растворяют при полярографическом контроле. Этот вариант в сочетании с дифференциальной импульсной полярографией относится к наиболее чувствительным методам анализа (ПО  $10^{-9}$ —  $10^{-10}$  моль/л). Широко используется также постоянноточковая вольтамперометрия.

Высокие чувствительность и разрешающая способность, возможность надежного детектирования различных физико-химических форм металлов обуславливают широкое применение и перспективность развития вольтамперометрического анализа и особенно инверсионных методов.

Для вольтамперометрического определения ртути используют различные электроды, но лучшие по чувствительности, селективности и воспроизводимости результаты получены с помощью углеродных,

стеклоуглеродных и золотых электродов [26].

Для повышения чувствительности электроды модифицируют (например, золотой электрод триоктилфосфиноксидом), что дает возможность селективного определения ртути в объектах окружающей среды методом циклической вольтамперометрии с ПО в жидкой фазе 0,025 мкг/л. Использование платинового электрода обеспечивает ПО  $1,2 \cdot 10^{-8}$  моль/л.

Повышение чувствительности инверсионного вольтамперометрического определения ртути на графитовом электроде в 0,1 М HCl может быть достигнуто за счет добавления солей таллия (I) и индия (III) в качестве вспомогательных элементов [27]. Зависимость высоты пика от концентрации ртути в этом случае линейна в интервале  $10^{-6}$  —  $10^{-8}$  М.

На результаты вольтамперометрического определения ртути существенно влияет состав анализируемого вещества. Особенно сильное воздействие оказывают некоторые лиганды - комплексообразователи – тиокарбамид, анионы нитрилтриацетата и др. Мешают также хлориды при концентрациях  $> 1 \cdot 10^{-2}$  М, бромиды —  $> 1 \cdot 10^{-4}$  М, иодиды и цианиды при содержании  $> 1 \cdot 10^{-6}$  М [28].

Разработан высокочувствительный, надежный и точный метод определения ртути в морских и других водах с ПО 1 нг/л. Он включает следующие стадии: катодное накопление ртути при программируемой поляризации с короткими анодными импульсами для удаления соосаждающейся меди и определение ртути с использованием разностной дифференциальной импульсной ИВА с двойным золотым дисковым электродом. Для определения ртути использовали также полудифференциальный режим регистрации тока в сочетании с использованием золотого электрода.

Метод кулонометрии при контролируемом потенциале не требует градуировочных графиков и пригоден для раздельного определения многокомпонентных объектов, однако широкого применения в аналитической химии ртути еще не нашел. Были найдены условия кулонометрического

определения ртути с малой погрешностью при использовании углеграфитового электрода. Однако оптимальные условия, по-видимому, еще не определены, так как чувствительность метода относительно низка [17].

В ГОСТ Р 52180-2003 [29] предлагают определять ртуть в воде методом инверсионной вольтамперометрии, индикаторный электрод ТМГЭ - Au (III), в качестве фонового электролита использовали серную кислоту 0,1 моль/дм<sup>3</sup> и соляную кислоту 0,004 моль/дм<sup>3</sup>. Электрохимический потенциал аналитического сигнала ртути  $E = 0,50$  В.

Как указано авторами патента [30] ртуть можно определять электрохимическим методом с помощью модификации графитового электрода ионной жидкостью.

Концентрирование ртути из жидких проб согласно изобретению осуществляют с помощью водной расслаивающейся системы, содержащей производное пиразолона и органическую кислоту. Расслаивание в системе осуществляют за счет химического взаимодействия "фармакопейного" антипирина и сульфосалициловой кислоты с единственным растворителем – водой. При расслаивании формируется нижняя фаза ионной органической жидкости, которую наносят в микролитровых количествах на поверхность графитового электрода. Затем его помещают в трехэлектродную ячейку с 0,1 моль/л HCl, подают потенциал накопления ртути - 1,4 В в течение 30 с и затем в режиме анодной развертки регистрируют вольтамперограмму с пиком анодного окисления ртути, наблюдаемым при потенциале в пределах 0,00-0,10 В и линейно зависящим от концентрации ртути в ионной жидкости, в постоянно-токовом режиме при скорости развертки 80 мВ/с в диапазоне от -1,2 до 1,0В.

### *1.3.2. Определение меди*

Определения остаточных количеств меди полярографическим методом возможно в переменноточковом и классическом режимах. Оба варианта метода могут быть выполнены на одном и том же полярографе серийного выпуска, например ППТ-1, сочетающем работу в этих режимах полярографирования.

Метод основан на озолении пробы овощей и плодов, растворении полученной золы, с последующим восстановлении ионов меди на ртутном капельном электроде. При полярографировании в среде смеси 1 н  $\text{NH}_4\text{OH}$  и 1 н  $\text{NH}_4\text{Cl}$  наблюдается двухступенчатая волна с потенциалами полуволн - 0,273 и -0,538 В относительно насыщенного каломельного электрода. Для аналитических целей используется вторая полярографическая волна. Диапазон определяемых концентраций: от тысячных долей до 5 - 6%. Предел обнаружения 0,1 мкг/мл или 0,1 мг/кг продукта [31].

Большинство работ, посвященных определению меди методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ), выполнено на стационарных ртутных капельных электродах, использование которых в настоящее время ограничено из-за физиологического действия металлической ртути.

В [32] предложено определять медь с использованием трехэлектродной ячейки: рабочий дисковый электрод из углеситалла, электроды сравнения (х.с.э.), вспомогательный, а также платиновые электроды. Модифицирование углеситалловой подложки рабочего электрода и формирование ртутного микрокапельного покрытия проводили путем градиентного осаждения ртути из раствора  $1,5 \cdot 10^{-5}$  М ртути (II) при потенциалах в интервале от -0,9 до -1,15 и -1,4 В (отн. х.с.э.).

Авторы [33] статьи предлагают определять медь на вольтамперометрическом анализаторе «СТА-1». Измерения проводили в двухэлектродной системе в присутствии растворенного в электролите кислорода. Индикаторным электродом служил золотографитовый электрод (ЗГЭ) на основе графитового электрода с рабочей поверхностью 0,3...0,5 см<sup>2</sup> и сопротивлением не более 1,0 кОм с предварительно электрохимически нанесенной на торец графитового электрода пленкой хлорида золота. Электрод сравнения – хлоридсеребряный в растворе хлорида калия концентрации 1,0 моль/дм<sup>3</sup> с сопротивлением не более 3,0 кОм.

Химическую обработку и минерализацию проб проводили в программируемом комплексе для пробоподготовки «Темос - Экспресс» с

диапазоном рабочих температур 25...650°C. Измерения проводили на фоне 0,02 моль/дм<sup>3</sup> раствора трилона Б при потенциале  $E_n = - (1,00 \pm 0,05)$  В относительно хлоридсеребряного электрода.

#### 1.4 Пробоподготовка растений к ИВА

Пробоподготовка – сложный многостадийный процесс, занимающий около 60% времени и вносящий около 60% от общей погрешности результатов анализа. Пищевые продукты и биообъекты являются одними из самых сложных объектов для определения в них микроколичеств неорганических и органических веществ. Прежде всего – это сложность химического состава. При определении неорганических веществ авторы [34] использовали, как правило, «жесткую» обработку матрицы пробы, минерализацию ее термическим или фотохимическим путем, предупреждая потери веществ от улетучивания. Пробоподготовка проводилась путем мокрого озоления смесью 10 М HNO<sub>3</sub> и 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при слабом нагревании и последующего УФ-облучения.

Пробоподготовка основана на полном разложении органических веществ путем сжигания пробы сырья или продуктов в электропечи при контролируемом температурном режиме с добавлением азотной кислоты и пероксида водорода перед сухим озолением. Допускается использование автоклавов или микроволновых печей для кислотного разложения проб. В этом случае необходимо убедиться в полном разложении органических веществ.

В ГОСТ Р 51301 – 99 [35] предлагаются два способа подготовки проб пищевых продуктов к ИВА анализу.

Способ 1. Способ подготовки проб продуктов пищевых и продовольственного сырья заключается в проведении минерализации путем сочетания «мокрого» и «сухого озоления». «Мокрая минерализация» проб с помощью азотной кислоты и пероксида водорода позволяет эффективно окислить органическую матрицу, а кроме того удалить хлорид - ионы из

раствора, чтобы предотвратить улетучивание в дальнейшем хлоридов металлов при «сухой» минерализации. Метод пригоден для различных биологических объектов и продуктов питания.

Способ 2. Пробу обрабатывают азотной кислотой, нагревают на электроплитке при температуре 120—150°C до влажного осадка. Повторно обрабатывают пробу, добавляя 1,5—2,0 мл азотной кислоты и 1,0-1,5 мл пероксида водорода. Стаканчик (тигель) помещают в муфельную печь при температуре  $(300 \pm 25)^\circ\text{C}$  и постепенно (в течение 0,5—1,0 ч) повышают температуру до  $(450 \pm 25)^\circ\text{C}$ ; выдерживают 30 мин. Если в золе присутствуют угольные включения, повторяют обработку пробы. Растворяют осадок в хлористоводородной кислоте концентрации 6.0 моль/дм<sup>3</sup> при перемешивании и нагревании до температуры 60—80°C. Пробу упаривают при температуре 100—120°C до влажных солей (не досуха!) и добавляют 10,0 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды

Для определения меди пробоподготовку биологических объектов можно проводить фотохимически: к анализируемой пробе добавляют концентрированную муравьиную кислоту, помещают стаканчик в камеру с источником ультрафиолетового облучения (фотоминерализатор) и проводят облучение раствора при перемешивании в течение 10—15 мин. При использовании анализатора со встроенным источником пробу облучают непосредственно в анализаторе, после чего, не вынимая стаканчик из прибора, проводят измерения [36].

В источнике [37] описаны методы пробоподготовки растений и пищевых продуктов, для определения нелетучих и летучих элементов.

«Сухое озоление» – проба сырья сжигается в электропечи в контролируемом интервале температур 400-800°C, чаще 450-500°C. Время озоления зависит от природы органической матрицы и составляет от 4 до 16 часов. Остаток после сжигания разлагают кислотами. Данный способ пригоден для всех видов сырья и продуктов. Процесс может быть выполнен в открытом сосуде или в замкнутом объеме (кислородная бомба). Последний вариант

используется при анализе очень малых проб (0,5 – 1 г), потери при этом минимальны. Сжигание в открытом сосуде более распространенный способ озоления. Для исключения погрешностей используют различные прием, одним из которых является метод «сухого озоления» с добавками. Добавки-окислители ( $\text{HNO}_3$ , нитраты) – ускоряют процесс озоления. Потери летучих хлоридов снижают добавлением серной кислоты, при этом они переходят в малолетучие сульфаты. Такую же функцию выполняют добавки основного характера – оксиды, гидроксиды, карбонаты щелочных металлов. Отмечено, что добавки разбавляют озоляемую пробу, значительно снижая потери за счет взаимодействия со стенками тигля. При повышении температуры усиливаются окислительные свойства добавок, этот вариант сухого озоления – называется разложение органической матрицы сплавлением с добавками.

Для интенсификации операций пробоподготовки образцов растений и кормов применяют ультразвук. Исследования показали, что благодаря высокой плотности энергии ( $10^3 - 10^6$  Вт/см<sup>3</sup>), он сокращает длительность растворения и сплавление твердых образцов, ускоряет экстракцию, соосаждение, ускоряет мокрую минерализацию, разрушает комплексы и другие соединения металлов. При ультразвуковой обработке проб потерь микроэлементов практически не наблюдается.

Также среди других приемов интенсификации операций пробоподготовки оказалось влияние микроволнового поля, особенно в закрытых системах.

Новые возможности анализа объектов биологической природы открывает способ микроволнового разложения органических матриц в закрытых сосудах, позволяющих минерализовать пробу под давлением 10 – 100 атм в течение 10-20 мин. Минимальным количеством азотной кислоты (иногда в смеси с водой, плавиковой кислоты и пероксидом водорода). В случае микроволновой пробоподготовки образец растворяется за счет трех факторов: температуры, давления, МВ-облучения [38].

## Заключение

Из литературного обзора следует, что широкое применение металлосодержащих фунгицидов для борьбы с грибковыми заболеваниями, может оказывать негативное влияние на человека и окружающую среду, поэтому необходимы надежные, высокочувствительные методы аналитического контроля биотоксикантов. Большими преимуществами среди физико-химических методов определения тяжелых металлов обладает инверсионная вольтамперометрия, однако в связи с тем, что металлы в фунгицидах могут находиться в различных состояниях, к каждому исследуемому веществу или объекту требуется специфический подход и поэтому разработка новых методик является актуальной задачей.



## 2.1. Техника безопасности

```
*****
*****
*****
*****
*****
```



[illegible]

\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*

### *2.2.3. Растворы*

\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*

### *2.2.4. Приборы*

\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*

## **2.3. Методики подготовки проб к вольтамперометрическому анализу**

### *2.3.1. Пробоподготовка объектов окружающей среды (растения и моркови) для определения меди*

\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*

### *2.3.2. Пробоподготовка фунгицида для определения ртути*

\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*  
\*\*\*\*\*

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]



[illegible]

## 2.5. Выбор оптимальных условий для получения аналитического сигнала ртути

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

## 2.7. Метрологическая оценка методики

A large rectangular area filled with a repeating pattern of small, stylized, light blue and white geometric shapes, resembling a textured background or a decorative border. The pattern consists of small, interconnected shapes that create a sense of depth and movement. The colors are a soft, muted blue and a clean white, giving it a modern and minimalist feel. The pattern is uniform across the entire area, with no discernible text or other elements.



41

### 3. Результаты и обсуждения

[illegible]

43

[illegible]

45

### **Выводы:**

- Изучено влияние матричного состава фунгицидов на аналитические сигналы меди. В присутствии органических компонентов для перевода меди в электроактивное состояние, необходимо «мокрое озоление» пробы.
- Разработана методика определения ртути в виде меркурэтилхлорида, заключающаяся в рекстракции ртути из смеси толуола и диэтилового эфира и фотохимической минерализации в присутствии муравьиной кислоты и пероксида водорода.
- Установлены минимально определяемые концентрации в фунгицидах: медь – 0,5 мг/кг, ртуть (меркурэтилхлорид) – 0,01 мг/кг.
- Установлено, что в результате обработки растений и плодов фунгицидами, они аккумулируют тяжелые металлы в своей матрице, поэтому требуется их обязательный аналитический контроль перед употреблением в пищу.

## Список используемой литературы

1. Фунгициды [Электронный ресурс]: Википедия Свободная энциклопедия.— URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D1%83%D0%BD%D0%B3%D0%B8%D1%86%D0%B8%D0%B4%D1%8B> (дата обращения: 15.02.2016).
2. Фунгициды [Электронный ресурс]: Bayer Crop Science Россия: Bayer Crop Science Россия, 2016.-URL: <http://bayercropscience.ru/ru/products/fungicides/> (дата обращения: 17.05.2016).
3. Классификация фунгицидов [Электронный ресурс]: Зооинженерный факультет МСХА им. К.А. Тимирязева: МСХА им. К.А. Тимирязева, 2013.- URL: <http://www.activestudy.info/klassifikaciya-fungicidov/> (дата обращения: 17.02.2016).
4. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение / Н.Н.Мельников.- , М.: Химия, 1987.- 712с.
5. Фунгициды [Электронный ресурс]: ХиМиК сайт о химии: ХиМиК.ру .- URL: —(дата обращения: 17.02.2016).
6. Ченчик А. А. Исследование основных характеристик фунгицидных препаратов на примере скора и топаза [Электронный ресурс]: V Международная студенческая электронная научная конференция: «Студенческий научный форум» 15 февраля – 31 марта 2013 года: Российская Академия Естествознания, 2012-2013.- URL: <http://www.scienceforum.ru/2013/20/433> (дата обращения: 17.02.2016).
7. Кравцов А.А. Препараты для защиты растений. / А.А. Кравцов, Н.М. Голышин. - М.: Колос, 1984.— 175с.
8. Справочник пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации 2016 [Электронный ресурс]: АгроXXI: ООО Издательство Агрорус (Группа компаний «iArt»), 2016.- URL: <http://www.agroxxi.ru/goshandbook> (дата обращения: 12.03.2016).
9. Воробьева Т.Н., Волкова А. А., Макеева А. Н. Применение методов ВЭЖХ и газовой хроматографии для определения трансформации фунгицидов

в системе ампелоценозов // Плодоводство и виноградарство юга России.– 2014.– № 25(1).– С. 134-143.

10. Амелин В.Г., Большаков Д.С., Лаврухин Д.К., Третьяков А.В. Одновременное определение фунгицидов тирама и тебуконазола в зерне методами высокоэффективной жидкостной или мицеллярной электрокинетической хроматографии // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология.- 2013.- Т. 13.- № 1.- С. 7-12.

11. Определение остаточных количеств биксафена в воде, почве, зерне и соломе зерновых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии [фунгицид, предназначенный для борьбы с септориозом и ржавчиной, с длительным защитным действием]: методические указания мук 4. 1. 2903-11. Определение остаточных количеств биксафена в воде, почве, зерне и соломе зерновых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // определение остаточных количеств пестицидов в воде, почве, с.-х. сырье и пищевых продуктах / Федер. Служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека.- Москва, 2012.-р. 4-20. Шифр 12-10440 // Экологическая безопасность в апк. Реферативный журнал.- 2014.- №4.- С. 967;

12. Голышин Н.М. Фунгициды. / Н.М. Голышин.- М.: Колос, 1993.- 319с.

13. Методические указания по колориметрическому определению ртуторганических ядохимикатов: агронала, гранозана, меркурана, меркургексана, НИУИФ-1, радосана, этилмеркурхлорида и этилмеркурфосфата в воздухе рабочей зоны [Электронный ресурс]: Профессиональные справочные системы Техэксперт: АО Кодекс, 2016.- URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200042933> (дата обращения: 06.05.2016).

14. Давнян. В. А. «Методические указания по определению меди в абрикосах и винограде колориметрическим методом». [Электронный ресурс]: Справочник химика 21 химия и химическая технология: chem21.info, 1977.-



URL:<http://www.chem21.info/page/077091249010081069149012168008189238051013207239/> (дата обращения: 07.05.2016).

15. Дунаевский Г.Е. Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии / Сборник статей под ред. Г.Е. Дунаевский, В.В. Козик, В.И. Сырянкин, М.А. Гавриленко.- Томск: ТГУ, 2008.- Т. 2.

16. Боган В.И., Ребезов М.Б. Совершенствование потенциометрического метода определения токсичных элементов на примере определения свинца, кадмия и меди // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Пищевые и биотехнологии.- 2014.- Т. 2.- № 3. С. 53-60.

17. Лапердина Т.Г. Определение ртути в природных водах / Т.Г. Лапердина.- Новосибирск: Наука, 2000.- 222с.

18. Определение меди в медном купоросе [Электронный ресурс]: Справочник химика 21 химия и химическая технология: chem21.info .- URL: <http://www.chem21.info/page/240097033130230124163171074142023145097119019237/>(дата обращения: 17.05.2016).

19. LucaC., TUnaseI., DanetA.F. etal. Determination of tracesAnal. Chem. - 1987, - Vol. 9, N 1. - P. 1-47.

20. Somer G. Determination of mercury in the presence of iron (III) by iodide ion selective electrode //Anal. Chem. — 1981. — Vol. 53, N137. — P. 2143—2144.

21. Гурьев И.А., Кулешова Н.В. Проточно-инжекционное определение ртути с потенциометрическим детектированием // Журн. аналит. химии. — 1998. — Т. 53, вып. 1. — С. 20—24.

22. Huiliang H., Jagner D., Renman L. Flow potentiometric and constant-current stripping analysis for mercury(II) with gold, platinum and carbon fibre working electrodes // Anal. Chim. Acta. — 1987. — Vol. 201. — P. 1—9.

23. Ас. 1543336 СССР, МКИ G 01 № 27/48. Способ хронопотенциометрического определения ртути в пресных водах/А.И. Каменев, И.Н. Витер, Е.Ф. Горшкова и др. — Оpubл. в Б.И. — 1990. — № 6.

24. Брайнина Х.З., Ройтман Л.И., Ханина Р.М. и др. Инверсионные электрохимические методы в контроле загрязнения вод // Химия и технология воды – 1985 - - Т. 7, № 2. - С. 27-38.
25. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электро-аналитические методы. — М.: Химия, 1988. — 240 с.
26. Захарчук Н.Ф. Инверсионно - вольтамперометрические методы // Поведение ртути и других тяжелых металлов в экосистемах: Аналитический обзор. — Новосибирск: ГПНТБ СО АН СССР, 1989. — Ч. I: Физико-химические методы определения содержания ртути и других тяжелых металлов в природных объектах. — С. 74—91.
27. Надежина Л.С., Грилихес М.С., Демин В.А. и др. Инверсионное вольтамперометрическое определение следов ртути в хлоридных растворах // Журн, аналит. химии. — 1994. — Т. 49, вып. 9. — С. 974—980.
28. . Дьяченко Ю.И., Кондратьев В.В. Влияние состава раствора на инверсионное вольтамперометрическое определение ионов ртути и меди на золотом электроде // Журн. аналит. химии. — 1998. — Т. 53, вып. 4. — С. 401—406
29. ГОСТ Р 52180-2003. Вода питьевая. Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии [Электронный ресурс]. Интернет-портал «все для строительства и ремонта» Ваш дом.ru - .2004 - URL: <http://www.vashdom.ru/gost/52180-2003/#i58735> (дата обращения 12.05.2016).
30. Темерев С.В., Петров Б.И. Электрохимический способ определения ртути модификацией графитового электрода ионной жидкостью. [Электронный ресурс]. Патентный поиск, поиск патентов на изобретения - FindPatent.RU - 2012-2015. — URL: <http://www.findpatent.ru/patent/232/2324169.html> ( дата обращения 12.05.2016)
31. Денисова А.Е., Кабанова О.Л. Кулонометрия ртути при постоянном потенциале с использованием электрода из углеродной ткани // Журн. аналит. химии. — 1990. — Т. 45, вып. 6. — С. 1145—1151. Справочник химика [Электронный ресурс]: Справочник химика 21 химия и химическая технология:

<http://www.chem21.info/page/218066250044111254198187006046220212193236202198/> (дата обращения: 17.05.2016).

32. Каменев А.И., Катенаире Р., Ищенко А.А. Инверсионно-вольтамперометрическое определение меди и висмута на ртутно-пленочном углеситалловом электроде //Вестник Московского университета. Серия 2: Химия.- 2004.- Т. 45.- № 4.- С. 255-257.

33. Дерябина В.И., Слепченко Г.Б., Линь Хо Ши, Лычева Т.В., Малиновская Л.А. «Совместное вольтамперометрическое определение железа и меди в кормовых добавках//Журн. достижения науки и техники АПК – 2013 – выпуск № 1 – С. 1 – 3.

34. Слепченко Г.Б. «Вольтамперометрический анализ для контроля качества и безопасности пищевых продуктов и биологических материалов»: дис. ... док. хим. наук / Г.Б. Слепченко.- Томск, 2004.- 353с.

35. ГОСТ Р 51301 – 99. Продукты пищевые и продовольственное сырье. Инверсионно - вольтамперометрические методы определения содержания токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка) [Электронный ресурс]: Все ГОСТы, Библиотека ГОСТов.-2015 - URL: <http://vsegost.com/Catalog/11/1183.shtml> (дата обращения: 13.05.2016).

36. ГОСТ 52180-2003. Вода питьевая. Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии [Электронный ресурс]: Все ГОСТы, Библиотека ГОСТов.- 2004 - URL: <http://vsegost.com/Catalog/72/729.shtml#730> (дата обращения: 13.05.2016).

37. Кузубова Л.И., Шуваева О.В., Аношин Г.Н. «Элементы – экотоксиканты в пищевых продуктах. Гигиенические характеристики, нормативы содержания в пищевых продуктах, методы определения»: Аналит. обзор / ГПНТБ СО РАН, Ин-т неорг. химии, Объед. ин-т геологии, геофизики и минералогии СО РАН. – Новосибирск, 2000. – сер. Экология. Вып. 58 – С 31 - 32, 37- 38.

38. «Метод пробоподготовки сухое и мокрое озоление. Преимущества и недостатки». [Электронный ресурс] Integritypremiumtemplate. URL:<http://all-ecology.ru/index.php?request=full&id=263> ( дата обращения 13.05.2016)

Введите текст:

...или загрузите файл:

Файл не выбран...

Выбрать файл...

Укажите год публикации:

2016 ▼

Выберите коллекции

Все

Рефераты

Авторефераты

Иностранные конференции

Википедия

Российские конференции

Иностранные журналы

Российские журналы

Энциклопедии

Англоязычная википедия

Анализировать

Обработан файл:

Diplom1.docx.

Год публикации: 2016.

Оценка оригинальности документа - 99.25%

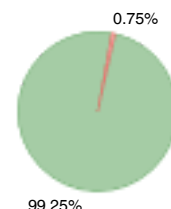
Процент условно корректных заимствований - 0.0%

Процент некорректных заимствований - 0.75%

Просмотр заимствований в документе

Время выполнения: 37 с.

Документы из базы



Источники заимствования

В списке литературы      Источники заимствования

**1. Вольтамперометрический анализ для контроля качества и безопасности пищевых продуктов и биологических материалов (<http://dlib.rsl.ru/loader/view/01002737114?get=pdf>)**

Авторы: Слепченко, Галина Борисовна.

Год публикации: 2004. Тип публикации: автореферат диссертации.

<http://dlib.rsl.ru/loader/view/01002737114?get=pdf> (<http://dlib.rsl.ru/loader/view/01002737114?get=pdf>)

[Показать заимствования \(2\)](#)

—

0.54%

**2. Многокомпонентное инверсионно-вольтамперометрическое определение Mn(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II) и анионных форм As(III), Se(IV) в питьевых водах (<http://dlib.rsl.ru/loader/view/01004858466?get=pdf>)**

Авторы: Лебедев, Александр Михайлович.

Год публикации: 2011. Тип публикации: автореферат диссертации.

<http://dlib.rsl.ru/loader/view/01004858466?get=pdf> (<http://dlib.rsl.ru/loader/view/01004858466?get=pdf>)

[Показать заимствования \(2\)](#)

—

0.21%

**3. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ (II+) (<http://cyberleninka.ru/article/n/voltamperometricheskoe-opredelenie-rtuti-ii>)**

Авторы: ЛЕЙТЕС ЕЛЕНА АНАТОЛЬЕВНА, КУШНИКОВА АНАСТАСИЯ СЕРГЕЕВНА.

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

—

0.21%

<http://cyberleninka.ru/article/n/voltamperometricheskoe-opredelenie-rtuti-ii>  
(<http://cyberleninka.ru/article/n/voltamperometricheskoe-opredelenie-rtuti-ii>)  
[Показать заимствования \(2\)](#)

[Дополнительно](#)

[Значимые оригинальные фрагменты](#)

[Библиографические ссылки](#)

[Искать в Интернете](#)