МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**БІОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

Кафедра хімії

**Кваліфікаційна робота / проект**

магістр

на темуРОЗРОБКА ІОНОСЕЛЕКТИВНОГО ЕЛЕКТРОДА З ПОЛІВІНІЛХЛОРИДНОЮ МЕМБРАНОЮ, ПЛАСТИФІКОВАНОЮ ДИНОНІЛФТАЛАТОМ ТА ОБЕРНЕНОЮ ДО КАТІОНУ АЛКІЛДИМЕТИЛБЕНЗИЛАМОНІЙ ХЛОРИДУ

Виконала: студентка 2 курсу, групи 8.1028

спеціальності 102 Хімія

освітньої програми 102 Хімія

Губенко А.А.

Керівник доц., доц., к.х.н.О.В. Луганська

Рецензент доц., доц., к.х.н. Н.П. Лашко

Запоріжжя

2020

**ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

|  |
| --- |
| Біологічний факультет |
| Кафедрахімії |
| Рівень вищої освіти магістр |
| Спеціальність102 Хімія |
| Освітня програма Хімія |

|  |  |
| --- | --- |
| **ЗАТВЕРДЖУЮ** |  |
| Завідувач кафедри хімії,д.б.н., проф. |  |
| \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ О.А. Бражко |
| «26» |  | квітня | 2019року |

|  |
| --- |
| **ЗАВДАННЯ**НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ СТУДЕНТЦІ |
| Губенко Аліні Андріївні1. Тема роботи: Розробка іоноселективного електрода з полівінілхлоридною мембраною, пластифікованою динонілфталатом та оберненою до катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду |
| керівник роботи |  Луганська Ольга Василівна, к.х.н., доцент |
| затверджена наказом ЗНУ від | « | 12 | » | червня | 2019 р. | № | 940-с |
| 2. Строк подання студентом роботи | 10 січня 2019 року |
| 3. Вихідні дані до роботи: | огляд літератури щодо електрохімічних та |
| аналітичних характеристик іоноселективних електродів |
| 4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити): розробитиіоноселективні електроди з мембранами на основі динонілфталату та обернених до катіону алкілдиметилбензиламоній хлоридута визначити їх електрохімічні характеристики |
| 5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов’язкових креслень):9 таблиць, 22 рисунки |

6. Консультанти розділів роботи

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Розділ | Консультант | Підпис, дата |
| завдання видав | завдання прийняв |
| 4 | Карпенко Ю.В., к.х.н., викладач |  |  |

7. Дата видачі завдання 26.04.2019 р.

**КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| №з/п | Назва етапів кваліфікаційної роботи | Строк виконання етапів роботи | Примітки |
|  | Огляд літературних джерел. Написання відповідного розділу роботи. | жовтень − грудень 2018 | Виконано |
|  | Вивчення, засвоєння методик дослідження. Написання відповідного розділу роботи. | січень – лютий 2019 | Виконано |
|  | Засвоєння правил техніки безпеки під час виконання експериментальної частини. Написання відповідного розділу роботи. | квітень −березень 2019 | Виконано |
|  | Проведення експериментальних досліджень. Оформлення результатів експерименту (таблиці, рисунки). Написання відповідного розділу роботи. | травень − червень, вересень 2019 | Виконано |
|  | Оформлення кваліфікаційної роботи.Передзахист роботи. | жовтень − грудень 2019 | Виконано |
|  | Рецензування кваліфікаційної роботи | грудень 2019 | Виконано |
|  | Захист кваліфікаційної роботи | січень 2020 | Виконано |

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Студентка |  |  |  | А.А. Губенко  |
|  |  |  |  |  |
| Керівник роботи |  |  |  | О.В. Луганська |
|  |  |  |  |  |
| **Нормоконтроль пройдено** |
| Нормоконтролер |  |  |  | Ю.В. Карпенко |
|  |  |  |  |  |

РЕФЕРАТ

В роботі 63сторінки, 9 таблиць, 22 рисунки, було використано
55 літературних джерел, з них 21 на іноземній мові.

Об'єкт дослідження – алкілдиметилбензиламоній хлорид.

Предмет дослідження – електрохімічні та аналітичні характеристики плівкового ІСЕ з внутрішнім розчином та твердоконтактні ІСЕ з струмовідводами, зробленими зі срібла, графіту, міді та нержавіючої сталі, які є оберненими до катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду.

Метою даної роботи було розробити іоноселективні електроди з мембранами на основі динонілфталату та обернених до катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду, визначити їх електрохімічні характеристики, а також створити електрод з найкращими електрохімічними характеристиками та застосувати його для розробки методики кількісного визначення в реальному об’єкті дезінфікуючому засобі «АХД 2000 експрес».

Прилади, які використовувались під час проведення аналізу: ваги, ваги аналітичні 2-го класу точності ВЛР-200, електропіч, іономер рН-150МА.

Використання плівкових і твердоконтактних ІСЕ дозволяє розширити число речовин, що визначаються потенціометричним методом. Незважаючи на величезну кількість існуючих ІСЕ, розробка нових більш ефективних, стабільних, чутливих, надійних і довговічних електродів є актуальним завданням і на сьогоднішній день. Тому важливо дослідити вплив конструкції електродів і матеріалів твердоконтактних ІСЕ на електродні властивості, що в подальшому дозволить покращити характеристики ІСЕ при розробці для нових речовин.

ІОНОСЕЛЕКТИВНІ ЕЛЕКТРОДИ, ДИНОНІЛФТАЛАТ, КАТІОН АЛКІЛДИМЕТИЛБЕНЗИЛАМОНІЙ ХЛОРИД, ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ, ПЛІВКОВІ ІСЕ, ТВЕРДОКОНТАКТНІ ІСЕ

ABSTRACT

63 pages, 9 tables, 22 picture, 55 references, 21 of them in a foreign language were used.

The object of study is alkyldimethylbenzylammonium chloride.

The subject of the study is the electrochemical and analytical characteristics of liquid ISEs with internal solution and solid-state ISEs with currents made of silver, graphite, copper and stainless steel, which are inverted to the cation of alkyldimethylbenzylammonium chloride.

The aim of this work is development ofionoselective electrodes with a polyvinyl chloride membranes that is plasticized withdinonylphthalate and inverse a cation of alkyldimethylbenzylammonium chloride, determination of its electrochemical characteristics, to create the electrode with the best electrochemical characteristics and to apply it to the development of the method in real object "AHD 2000 Express", which is a disinfectant.

Instruments which used during the analysis: weights, laboratory weight accurate to 0.02 VLR-200, electric furnace, ionomer pH-150MA.

The use of liquid and solid-state ISE allows to expand the number of substances determined by the potentiometric method. Despite the large number of existing ISEs, the development of new, more efficient, stable, sensitive, reliable and durable electrodes is an urgent task today. Therefore, it is important to investigate the influence of the design of electrodes and materials of solid-contact ISEs on the properties of electrode, which will further improve the characteristics of ISEs when developing for new substances.

IONOSELECTIVE ELECTRODES, DINONYLPHTHALATE, CATION OF ALKYLDIMETHYLBENZYLAMMONIUM CHLORIDE, ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS, LIQUID ISE, SOLID-STATE ISE

ЗМІСТ

|  |  |
| --- | --- |
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ…………………………………………………… | 7 |
| ВСТУП…………………………………………………………………………. | 8 |
| 1 ОГЛЯД НАУКОВОЇ ЛІТЕРАТУРИ………………………………………… | 12 |
| 1.1 Загальна характеристика ІСЕ…………………………………………….. | 12 |
| 1.1.1 Будова і принцип роботи рідких мембран……………………..………. | 12 |
| 1.1.2 Основні принципи роботи твердоконтактних ІСЕ..…………………... | 14 |
| 1.1.3 Поняття про повехнево-активні речовини…………………………….. | 16 |
| 1.2 Використання структур Кегіна для отримання електродноактивних речовин………………………………………………………………………… | 17 |
| 1.3 Практичне застосування ІСЕ в аналізі…………………………………... | 18 |
| 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ…………………………….. | 26 |
| 2.1 Об'єкт і предмет дослідження……………………………………………. | 26 |
| 2.2 Методи дослідження…………………..………………………………….. | 28 |
| 2.3 Статистична обробка експериментальних даних……………………….. | 31 |
| 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА……………………………………… | 33 |
| 3.1 Синтез ЕАР та мембран для іоноселективних електродів……………... | 33 |
| 3.2 Конструювання та підготовка до роботи іоноселективних електродів... | 35 |
| 3.3Порівняння електрохімічних характеристик рідинного і твердоконтактних ІСЕ, обернених до катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду………………………………………………………………………… | 36 |
| 3.4 Дезінфікуючий засіб «АХД 2000 експрес»……………………………… | 43 |
| 3.5 Методика потенціометричного визначення алкілдиметилбензиламоній хлориду у дезінфікуючому засобі «АХД 2000 експрес»…………………… | 43 |
| 4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ…. | 49 |
| ВИСНОВКИ…………………………………………………………………… | 56 |
| ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ……………………………………………… | 57 |
| ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ……………………………………………………….. | 58 |

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ
І ТЕРМІНІВ

Е – електродний потенціал

С – нормальна концентрація

М – моль на літр

V – об’єм

г/моль – грам на моль

мл – мілілітр

мм – міліметр

мВ – мілівольт

см3 – сантиметр кубічний

ДНФ – динонілфталат

ЕАР – електродноактивна речовина

ЕРС – електрорушійна сила

ІСЕ – іоноселективні електроди

МФК – молібдофосфатна кислота

МСК – молібдосилікатна кислота

МВГК – молібдовольфрамогалатна кислота

ПАР – поверхнево-активна речовина

ПВХ – полівінілхлорид

ВСТУП

Один з найбільш сучасних напрямків аналітичної хімії – цезастосування іоноселективних електродів (ІСЕ), оскільки вони мініатюрні та селективні, їх просто виготовити, і вони мають низьку межу виявлення іонів. Їх головною перевагою є придатність для безперервного автоматичного контролю, оскільки ІСЕ слугують основою для створення хімічних і біологічних сенсорів [1]. Використання іоноселективних електродів дозволяє зробити аналіз експресним,не знижуючи інших аналітичних характеристик – чутливості, селективності [2].

Все це дає змогу широко застосовувати ІСЕ для дослідження різних об’єктів. Поряд з традиційними галузями їх застосування в металургійній та хімічній промисловості з'являються нові області, значення яких швидко зростає. Дуже важливо аналізувати об'єкти навколишнього середовища, а також проводити контроль якості продуктів харчування, технологічних розчинів та медико-біологічних досліджень. Наприклад, розроблені ІСЕ для визначення різних елементів у лікарських засобах, а також для виявлення важких металів, які при підвищеному ГДК у харчових продуктах і навколишньому середовищі можуть шкодити здоров’ю людини. Одною з найбільш важливих галузей застосування ІСЕ є аналіз стічних вод різнихвиробництв [3]. Отже, значення потенціометричних сенсорів як у теоретичному, так і прикладному аспектах постійно зростає.

Використанняплівкових і твердоконтактних ІСЕдозволяєрозширитичисло речовин, що визначаються потенціометричним методом. Незважаючинавеличезнукількістьіснуючих ІСЕ, розробка нових більш ефективних, стабільних, чутливих, надійних і довговічних електродів є актуальним завданням і на сьогоднішній день [4, 5]. Тому важливо дослідити вплив конструкціїелектродів і матеріалів твердоконтактних ІСЕ на електродні властивості, що в подальшому дозволить покращити характеристики ІСЕ при розробці для нових речовин.

Метою даної роботи було синтезувати електродноактивні речовини (ЕАР) катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду з аніонами молібдофосфатної кислоти (МФК), молібдосилікатної кислоти (МСК) і молібдовольфрамогалатної кислоти (МВГК), розробити ІСЕ і порівняти електродні властивості електродів у залежності від заряду протиіону, а також створити електрод з найкращими електрохімічними характеристикамита застосувати його при розробці методики кількісного визначення в реальному об’єкті дезінфікуючому засобі «АХД 2000 експрес».

Задачі:

1. синтезувати ЕАР катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду з аніонами МФК, МСК та МВГК;
2. розробити ІСЕ і визначити електрохімічні характеристики плівковихта твердоконтактних електродів, обернених до катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду, з мембранами на основі динонілфталату (ДНФ);
3. порівняти електрохімічні характеристики плівкових ІСЕ, обернених до катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду, в залежності від заряду та природипротиіону;
4. порівняти електрохімічні характеристики твердоконтактних ІСЕ, обернених до катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду, в залежності від матеріалу струмовідводу;
5. розробитиплівковий та твердоконтактнийелектроди з найкращими електрохімічними характеристиками,застосувати їх для розробки методики кількісного визначення алкілдиметилбензиламоній хлориду в дезінфікуючому засобі «АХД 2000 експрес» методами градуювального графіка і стандартних добавок та порівняти їх аналітичні характеристики.

Об'єктом дослідження є алкілдиметилбензиламоній хлорид.

Предметом дослідження є електрохімічні та аналітичні характеристики плівкового ІСЕ з внутрішнім розчином та твердоконтактні ІСЕ з струмовідводами, зробленими зі срібла, графіту, міді та нержавіючої сталі, які є оберненими до катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду.

Наукова новизна:

1. Порівняно електрохімічні характеристики плівкових ІСЕ, обернених до катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду, в залежності від заряду та природи протиіону і виявлено, що для них спостерігається зниженнякоефіцієнтакореляціїі нахилу калібрувального графіка при переході до більш негативно зарядженого протиіона ЕАР.Тобто, чутливість зменшується у ряді: PMo12O403-> SiMo12O404-> GaMo2W10O405-.
2. Порівняно використання рідинних ІСЕ та твердоконтактних електродів із струмовідводами, зробленими зі срібла, графіту, міді і нержавіючої сталі з полівінілхлоридною мембраною, пластифікованою динонілфталатом, які є оберненими до катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду.
3. Розроблено та порівняно твердоконтактні ІСЕ, обернені до катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду. Найкращі електрохімічні характеристики встановлені для твердоконтактних ІСЕ зі срібним і графітовим струмовідводами. Ці електроди мають більший діапазон лінійності відгуку електродної функції та кут нахилу, ближчий до нернстівського, у них нижча межа виявлення, ніж у електродів із мідним і стальним струмовідводами.
4. Вивчено та порівняно аналітичні та електрохімічні характеристики розроблених ІСЕ. Встановлено, що нахил електродної функції близький до теоретичного Нернстівського для однозарядного іона.

5. Розроблено методики застосування ІСЕ для кількісного визначення алкілдиметилбензиламоній хлориду в дезінфікуючому засобі «АХД 2000 експрес» методами градуювального графіка і стандартних добавок.

Приймала участь у VІІ регіональнійнауково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Актуальні проблеми та перспективи розвитку природничих, медичних та фармацевтичних наук» (15 грудня 2018 року), у XІІ університетській науково-практичній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Молода наука-2019» (15-17 квітня 2019 року), у ІІІ Всеукраїнській науковій конференції «Актуальні задачіхімії: дослідження та перспективи» (17 квітня 2019 року), у ІІІспеціалізованомуміжнародному Запорізькомуекологічногофоруму «Еко Форум-2019» (29-31 травня 2019 р.), у VІІІ регіональнійнауково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Актуальні проблеми та перспективи розвитку природничих, медичних та фармацевтичних наук» (30 листопада 2019 року).

1 ОГЛЯД НАУКОВОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Загальна характеристика ІСЕ

Застосування іоноселективних електродів в аналізі стану навколишнього середовища має ряд переваг: вартість початкової установки для аналізу є відносно низькою [5, 6].

Іонселективні електроди являють собою мембранніелектроди, які виробляють потенціал шляхом перетворення активності іонів, розчинених в розчині. Потенціал може бути виміряний за допомогою рН-метра або вольтметра[7].

Іоноселективні електроди класифікують за типом використовуваної мембрани. Розрізняють твердоконтактні електроди та ІСЕз рідкими мембранами [8], які можна підрозділяти далі на різні групи в залежності від природи використовуваної електродноактивної речовини (ЕАР) і конструкційних особливостей самих ІСЕ. Так, часто в окремі групи виділяють газові електроди, ферментні електроди та мікроелектроди.

1.1.1 Будова і принцип роботи рідких мембран

Іонометрія з використанням рідинних електродів (як з повністю рідкими, так і з пластифікованими полімерними мембранами) являє собою найбільш вдалий варіант використання іонообмінної екстракції, що поєднує компактність пристрою і простоту эксперимента з дуже добрими метрологічними характеристиками [9].

Селективність рідких мембран визначається в першу чергу екстракційними властивостями органічної фази. В якості екстракційно активної речовини використовується іонообмінник. Він повинен задовольняти наступним умовам:

1. не розчинятись у воді;
2. утворювати міцну сполуку з потенціалоутворюючим іоном;
3. володіти здатністю швидко обмінюватись іонами з розчином.

Розглянемо принцип дії рідкої мембрани (рис. 1.1).



Рисунок 1.1 – Схема рідкої мембрани

Процесс переносу іона через мембрану складається з трьох стадій:

1) проникнення іона в мембрану;

2) переміщення іона всередині мембрани;

3) вивільнення іона на межі розділу мембрана-водний розчин [9, 10].

Очевидно, що іон, по відношенню до якого мембрана чутлива, проникає в неї і переміщається в ній. У той же час для інших іонів, по відношенню до яких мембрана повинна бути непроникна, створюються умови, що забеспечують обмежене переміщення цих іонів у фазі мембрани або запобігають їх перехід через межу розчин-мембрана [11].

В органічному розчиннику S знаходиться сіль AR (або BR). В цьому випадку крупний органічний іон R- нерозчинний у воді та не може вийти за межі мембрани. Його присутність в органічній фазі не дозволяє увійти у мембрану однойменно з ним зарядженим іонамХ-. Вільно переходять за межі фаз тільки катіони А+ та В+. Більш рухомими у рідких мембранах (у порівнянні з твердими) стають іони А+ та В+, що обмінюються з водним розчином. При переході з водного розчину в органічний йони А+ та В+ беруть участь у декількох процесах: дігідратації, сольватації, асоціації, переміщуються всередину мембрани. Всі ці процеси впливають на величину мембранного потенціалу, а саме їх варіювання дозволяє цілеспрямовано впливати на селективність рідкої мембрани [12].

До рідких близькі пластифіковані мембрани, отримані внаслідок впровадження рідкого АК в інертну (наприклад, полівінілхлоридну) матрицю, еластичність і механічну міцність, якій додає присутність пластифікаторів – ефірів фталевої та інших кислот. Якщо використовується пластифікована мембрана, то в цьому випадку платиновий, срібний, мідний дріт або графітова поверхня покривається плівкою полівінілхлориду (ПВХ), що містить АК-мембрани і пластифікатор. Отримані таким чином ІСЕ, в конструкції яких відсутня рідка система електрода порівняння, називаються твердоконтактними. Перевагою подібних датчиків є мініатюрність і, отже, можливість аналізу малих об'ємів рідин (близько 0,1 мл) [10].

1.1.2 Основні принципи роботи твердоконтактних ІСЕ

ІСЕ з полімерною мембраною має водний розчин порівняння. Ця конструкція добре працює, але виникають труднощі при виготовленні мініатюрного електрода, створення проточної комірки. Необхідність забезпечення постійного контакту внутрішнього розчину з внутрішньою поверхнею мембрани дозволяє використовувати електрод тільки у вертикальному положенні. Заміна рідких внутрішніх розчинів ІСЕ на твердий контакт між токовідводом і мембраною забезпечило ряд переваг твердоконтактних електродів (ТКЕ). У 1971 р. з'явилося повідомлення про електрод «типу вкритого дроту», розробленого в лабораторії хіміка-аналітика професора Фрейзера. На платиновий дріт нанесли мембранну композицію, яка містить ПВХ в циклогексанові та іонообмінник – кальцієву сіль додецилфосфорної кислоти в диоктилфенілфосфонаті (рис. 1.2).



Рисунок 1.2 – Перший дротовий електрод з нанесеним покриттям

Ця робота лягла в основу цілої області «твердоконтактних» сенсорів, в тому числі таких мікроелектронних пристроїв, як іоноселективні польові транзистори (ІСПТ). Серед ПСЕ виділяють електроди з твердими кристалічними мембранами, скляні електроди з твердим внутрішнім контактом, з мембранами па основі ПВХ матриць. У ТКЕ використовують в якості субстрату срібло, мідь, графіт, алюміній та ін. Наприклад, для створення ТКЕ на внутрішню поверхню кристалічної мембрани з матеріалу типу AgX + Ag2S наносять тонкий шар металевого срібла, до нього припаюють металевий дріт. Такі мембрани мають змішану іонно-електронну провідність. В даний час немає єдиного підходу до пояснення механізму функціонування таких сенсорів [13-16].

1.1.3 Поняття про повехнево-активні речовини

Терміном ПАР зазначають речовини з певними властивостями, будовою та адсорбційною здатністю. Через свою амфіфільну будову (мають «головки» – гідрофільні групи, а також «хвости» – гідрофобні групи) вони можуть розчинятись і у неполярних жирах, і в органічних розчинниках, а також у полярних середовищах (воді).

Відокремлюють два великих класи ПАР, що розрізняються характером адсорбції і механізмом стабілізації дисперсних систем [17, 18].

До першого класу відносяться низькомолекулярні сполуки дифільного характеру, тобто сполуки, що мають гідрофільну «голову» (одну або декілька полярних груп) та гідрофобний «хвіст» (як правило, аліфатичний ланцюг, який іноді включає в себе і ароматичну групу). За своїм застосуванням ПАР цього класу поділяються на пом'якшувачі, солюбілізатори, емульгатори, миючі агенти, піноутворювачі тощо [19].

За хімічними властивостями вони поділяються на:

1) аніоноактивні – дисоціюють у водних розчинах з утворенням негативно заряджених іонів (наприклад, солі карбонових кислот, алкілсульфати, алкілсульфонати);

2) катіоноактивні – дисоціюють у водних розчинах з утворенням позитивно заряджених іонів (наприклад, четвертинні амонієві основи, солі амінів);

3) неіоногенні– не здатні до дисоціації на іони у водних розчинах (спирти, ефіри і т. д.) [20].

До другого класу відносяться високомолекулярні сполуки, в яких чередуютьсягідрофільніта гідрофобні групи, що рівномірно розподілені за всією довжиною полімерного ланцюга [21, 22].

Прикладами високомолекуляних ПАР можуть слугувати полівінілові спирти, желатин, казеїн, поліакриламід і т.д.

1.2 Використання структур Кегіна для отримання електродноактивних речовин

Катіон досліджуваної сполуки – алкілдиметилбензиламоній хлорид – містить у своєму складі основний атом Нітрогену, що робить можливим використовувати структури Кегіна як аналітичні реагенти на органічні катіони (ОК) [23, 24]. До них відносяться молібдофосфатна кислота (МФК), молібдосилікатна кислота (МСК) і молібдовольфрамогалатна кислота (МВГК).

Основний атом Нітрогену протонується в слабкокислому водному розчині, і в результаті цього кожна елементарна ланка являє собою однозарядний органічний катіон. Можлива реакція між ОК і структурами Кегіна, що призводить до утворення малорозчинних у воді іонних асоціатів.

НайбільшрозповсюдженоюєреакціязвикористаннямякпротиіонаМФК (рис. 1.3).



Рисунок 1.3 – Механізм реакції органічного катіона з молібдофосфатною кислотою

Структури Кегіна здатні осаджувати значну кількість неорганічних катіонів і більшість нітрогеновмісних ОК з утворенням стійких малорозчинних речовин [23], що робить їх можливими для використання в якості осаджувачів в потенціометрії і потенціометричному титруванні.

Отримані малорозчинні асоціати використовуються в якості ЕАР для синтезу пластифікованих мембран іоноселективних електродів, обернених до алкілдиметилбензиламоній хлориду або інших нітрогеновмісних ОК.

1.3 Практичне застосування ІСЕ в аналізі

Області застосування ІСЕ надзвичайно різноманітні. З допомогою потенціометричних сенсорів можна вирішувати як прикладні, так і фундаментальні завдання. Це вивчення складних рівноваг, термодинаміки розчинів електролітів (визначення коефіцієнтів активності), моніторинг конкретних іонів у проточних системах для автоматизованого контролю виробничих процесів і об'єктів навколишнього середовища. Суттєвою особливістю іонометрії є визначення активності іонів, що в поєднанні з можливістю неруйнівного впливу на аналізований об'єкт робить цей метод унікальним при проведенні медико-біологічних досліджень [25-28].

ІСЕ з мембранами на основі пластифікованого полівінілхлориду з нейтральними і зарядженими іонофорами широко використовуються як інструменти хімічного аналізу.

Останнім часом особливо інтенсивно розвиваються дослідження по застосуванню ІСЕ для визначення різноманітних органічних сполук.

Іоноселективні електроди мають ряд безперечних переваг:

1. вони не впливають на досліджуваний розчин;
2. портативні;
3. недорогі.
4. придатні як для прямих визначень, так і в якості індикаторів в титриметрії.

Перевага роботи з розглянутими електродами – можливість без порушення цілісності об'єкта визначати активності відповідних іонів. Чим більше селективний електрод до даного іону, тим ширше область його застосування в різних середовищах [29, 30].

Майбутнє іонометрії пов'язано з розробкою селективних сенсорів для визначення органічних іонів, компонентів біологічних рідин, різноманітних лікарських препаратів, при цьому вельми перспективними подальші зусилля по конструюванню мікроелектродів придатних для роботи з дуже малими об'ємами розчинів [31-34].

Вивчення цієї теми залишається актуальним повсякчас і поступово набирає оберти суспільної значимості. Область іонометрії, пов'язана з визначенням органічних іонів, швидко розвивається. Щорічно з'являються численні повідомлення про використання все нових реагентів для виготовлення мембран ІСЕ [16].

Застосування іоноселективних електродів є одним із сучасних напрямків аналітичної хімії. Вибірковість, швидкість визначення дозволяють їх використовувати в хімічній технології, медицині, біології, при вивченні об'єктів навколишнього середовища та інших областях. Головною перевагою ІСЕ є придатність для безперервного автоматичного контролю.

В наш час ІСЕ з рідинними пластифікованими мембранами знайшли велике застосування в потенціометричному титруванні та іонометрії, загалом для визначення різних аніонів та катіонів [30, 35].

При потенціометричних вимірах із застосуванням іоноселективних електродів (ІСЕ), як правило, вимірюють ЕРС наступної комірки, зображеної на рис. 1.3.



Рисунок 1.3 – Схема комірки для вимірювання ЕРС для ІСЕ

Власне ІСЕ складається з внутрішнього електрода порівняння, внутрішнього cтандартного розчину та іоноселективної мембрани [36]. Цей напівелемент разом із зовнішнім електродом порівняння занурюють в аналізований розчин; при цьому контакт між електродом порівняння та аналізованим розчином здійснюється за допомогою сольового містка. ЕHС комірки описується наступним виразом:

Е=Е2+ΔφМ-Е1,  [1.1]

де Е2, Е1 – потенціали електродів порівняння та індикаторного відповідно,φм – мембранній потенціал [37].

Суму потенціалувнутрішнього електроду порівняння та мембранного потенціалу називають потенціалом ІСЕ:

ЕІСЕ= Е2+ΔφМ. [1.2]

Якщо в процесі обміну бере участь лише один вид іонів, то ЕРС гальванічного елемента, що складається з ІСЕ і зовнішнього електрода порівняння описується рівнянням Нернста:

$E=E^{0}+\frac{RT}{zF}ln a$ [1.3]

де Е0 – стандартний електродний потенціал

R – універсальна газова стала,

Т – температура за абсолютною шкалою,

z–заряд іона,

F – стала Фарадея,

а – активність визначуваного іона [37, 38].

Якщо підставити значення постійнихвеличин при температурі t = 20°С і перейти від натуральних логарифмів до десяткових, то одержимо лінійне рівняння електродної функції іоноселективного електрода:

Е=const + Slgа, [1.4]

де Е– вимірювана величина,

const – сума величин, що не залежать від значення активності досліджуваного йона у розчині,

S–коефіцієнт нахилу електродної функції.

Для розчинів, іонна сила яких підтримується приблизно постійною активність визначуваного іона можна, замінити на його концентрацію:

Е=const + SlgС [1.5]



Рисунок 1.4 − Загальний вид електродної функції для однозарядного катіона А

Коефіцієнт нахилу електродної функції (рис. 1.4) – значення першої похідної градуювальної характеристики при даному вмісті аналізованого компонента. Вона експериментально визначається як відношення зміни електрорушійної сили (ЕРС) електродної системи до зміни активності, вираженої в одиницях рC (1.5):

$S=∆E/∆pC$ [1.5]

Теоретично лінійність градуювальної характеристики чисельно дорівнює коефіцієнту Нернста (1.6):

$2,303RT/zF$ [1.6]

Для однозарядного іона це значення (рис. 1.1) дорівнює 59,16 мВ на одиницю зміни lgС, і має назву нернстівського[39].

Кутовий коефіцієнт нахилу залежить від температури. Зазвичай кутовий коефіцієнт нахилу менше теоретичного значення, що обумовлене присутністю домішок, що заважають, або старінням рідинного електроду. Кутові коефіцієнти нахилу, що перевищують теоретичне значення, спостерігаються досить рідко; вони вказують на те, що при вимірах відбувається більше одного електродного процесу.

Мінімальна кількість речовини, яку можна визначити із заданоювірогідністю, називається межею виявлення. В іонометріїмежа виявлення насамперед залежить від розчинності матеріалу мембрани в аналізованомурозчині й зазвичай дорівнює 10-6–10-7 М. Практично межа виявлення– активність (концентрація) визначуваного іона, при якому аналітичний сигнал вдвічі більше фонового. Межа виявлення визначається як точка перетину лінійної ділянки градуювальної залежності та базової лінії, що відповідає області концентрацій, в якій не виникає сигналу (рис. 1.5).



Рисунок 1.5 – Визначення межі виявлення

При побудові градуювальної залежності в розчинах «вільних» потенціал визначаючих іонів нернстівська область, як правило, спостерігається до 10-5-10-7 моль ∙ л-1. Вживання буферних розчинів дозволяє розширити область теоретичної залежності, що описується рівнянням Нернст [40, 41].

Знайдену межу виявлення можливо покращити, якщо точніше прокалібрувати розчини, що відповідають криволінійній ділянці градуювальної залежності.

Селективність електродів, тобто можливість визначення того або іншого іона в присутності іонів, що заважають, коливається в дуже широких межах. Для кількісної оцінки впливу, іонів В що заважають на вимір концентрації іона А вводять поняття коефіцієнта селективності (К), чисельне значення якого визначається рівнянням Нікольского:

$E=E\_{0}\pm 2,3\frac{RT}{z\_{i}F}lg⁡(a\_{i}ΣKa\_{i}^{\frac{z\_{1}}{z\_{2}}})$ [1.7]

де *К*– коефіцієнт селективності; *aі*– активність іона, що заважає; *zі*– заряд іона, що заважає.

Чим менше величина коефіцієнта, тим вище селективність електрода. Добрі іоноселективні електроди володіють коефіцієнтом селективності 10-3–10-5, тобто тисячократним і навіть великі надлишки сторонніх іонів не впливають на роботу електрода.

Заважаючий вплив сторонніх іонів пояснюється перш за все протіканням реакції обміну іонами між розчином і мембраною [42]:

А+м+В+р= А+р+В+м, [1.8]

де А+р і В+р – іони у розчині,

А+м і В+м – іони у фазі мембрани

Важливою характеристикою іоноселективного електрода є час його відгуку, який визначається як час, необхідний для досягнення постійного значення потенціалу електрода при переміщенні його з одного розчину в інший, що відрізняється за концентрацією визначуваного іона. Звичайно для відносно концентрованих (10-4-10-2 М) розчинів час відгуку не перевищує 10-15 с, але для розведених (10-5 М) може досягати декількох хвилин. В час відгуку істотно залежить від типу електрода й зазвичай вище для рідинних електродів у порівнянні із твердо фазними [43].

Час життя електрода характеризує максимальний час, протягом якого електрод підтримує сталість своїх аналітичних характеристик. Для якісних електродів він становить як мінімум один рік. Для деяких ІСЕ, час життя обмежується лише декількома тижнями. Час життя рідинних пластифікованих електродів на основі нейтральних переносників визначається швидкістю розчинення іонофора або пластифікатору в аналізованому розчині.

Отже, іоноселективні електроди являють собою мембранні електроди, які виробляють потенціал шляхом перетворення активності іонів, розчинених в розчині. Застосування плівкових і твердоконтактних ІСЕ в аналізі стану навколишнього середовища має ряд переваг : вартість початкової установки для аналізу є відносно низькою, а результат аналізу – доволі точним. Перевагою подібних датчиків є мініатюрність і, отже, можливість аналізу малих об'ємів рідин (близько 0,1 мл).

За хімічними властивостями поверхнево-активні речовини поділяються на аніоноактивні, катіоноактивні та неіоногенні. Застосовують ПАР як пом'якшувачі, солюбілізатори, емульгатори, миючі агенти, піноутворювачі.

В якості протиіонів для алкілдиметилбензиламоній хлориду можна використовувати структури Кегіна. Молібдофосфатна кислота (МФК), молібдосилікатна кислота (МСК) і молібдовольфрамогалатна кислота (МВГК) здатні утворювати з органічним катіоном малорозчинні асоціати, які використовуються в якості ЕАР для синтезу пластифікованих мембран ІСЕ, обернених до алкілдиметилбензиламоній хлориду.

Суттєвою особливістю іонометрії є визначення активності іонів, що в поєднанні з можливістю неруйнівного впливу на аналізований об'єкт робить цей метод унікальним при проведенні медико-біологічних досліджень. Області застосування ІСЕ надзвичайно різноманітні. За допомогою потенціометричних сенсорів можна вирішувати як прикладні, так і фундаментальні завдання. Вибірковість, швидкість визначення дозволяють їх використовувати в хімічній технології, медицині, біології, при вивченні об'єктів навколишнього середовища та інших областях. Головною перевагою ІСЕ є придатність для безперервного автоматичного контролю.

2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Об’єкт і предмет дослідження

Предмет дослідження – аналітичні характеристики плівкового ІСЕ з внутрішнім розчином та твердоконтактні ІСЕ з струмовідводами, зробленими зі срібла, графіту, міді та нержавіючої сталі, які є оберненими до катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду.

Об'єкт дослідження – катіон алкілдиметилбензиламоній хлориду (рис. 2.1). Він є поверхнево-активною речовиною, яка проявляє бактерицидну активність щодо стафілококів, стрептококів, грамнегативних бактерій, анаеробних бактерій, цвілі тощо [44-47]. Використовується для знищення збудників інфекції бактеріальної етіології, вірусів (гепатити, ВІЛ (СНІД), віруси грипу тощо), бактерій (туберкульоз), грибків та патогенних грибів. Має фунгіцидну активність.



Рисунок 2.1 – Алкілдиметилбензиламоній хлорид

В якості протиіону для першої ЕАР був використаний аніон молібдофосфатної кислоти PMo12O403-(МФК) (рис. 2.2).



Рисунок 2.2 – Молібдофосфатна кислота

Для другої ЕАР використовувався аніон молібдосилікатної кислоти SiMo12O404- (МСК) (рис. 2.3).



Рисунок 2.3 – Молібдосилікатна кислота

Для третьої ЕАР в якості протиіону використовували аніон молібдовольфрамогалатної кислоти GaMo2W10O405- (МВГК), який синтезували за методикою: у колбу на 100 мл вносили 20 мл 10-2 М розчину галій нітрату, 40 мл 10-2 М розчину Na2MoO4 і 20 мл 10-1 М розчину Na2WO4, доводили дистильованою водою до мітки. Використовували концентровану HNO3, доводячи рН одержаного розчину до 2,5-3,0, і кип’ятили на водяній бані протягом 10 хв. Таким чином одержали натрієву сіль МВГК.

Як пластифікатор використовувався динонілфталат (рис. 2.4). Його характеристики представлені в табл. 2.1 [48].



Рисунок 2.4 – Будова динонілфталату

Таблиця 2.1 − Характеристики динонілфталату

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| № | Назва характеристики | Динонілфталат |
| 1 | Молекулярна маса, г/моль | 418,62 |
| 2 | Зовнішній вигляд | Прозора або жовтувата масляниста рідина без запаху |
| 3 | Густина при 20°С, г/см3 | 0,967-0,972 |
| 4 | Температура кипіння, °C | 418-420 |
| 5 | Розчинність | Легко розчинний в органічних розчинниках, не розчинний у воді |
| 6 | Діелектрична проникність | 4,75 |

2.2 Методи дослідження

Потенціометричний метод ґрунтується на визначенні речовин за допомогою ІСЕ на основі різних електродноактивних сполук.

ІСЕ мають ряд безперечних переваг, головні з яких [6, 49]:

1. висока механічна міцність, що дозволяє проводити вимірювання в проточних системах;
2. простота виготовлення;
3. низька межа виявлення іонів ВМ;
4. мініатюрність;
5. здатність визначати іони ВМ при температурі середовища
від 25-45 0С;
6. селективність.

Пріоритетними напрямками при виборі методу є швидкість, висока точність, дешевизна і простота апаратурного оформлення необхідних вимірювань.

Пряма потенціометрія – це визначення вмісту визначуваної речовини безпосередньо за величиною аналітичного сигналу, тобто потенціалу індикаторного електрода. Метод прямої потенціометрії – експресний, він легко автоматизується і не вимагає дорогої та складної апаратури. Тому метод широко застосовують у практиці, зокрема, при дослідженні складу природних і стічних вод, ґрунтів, технологічних розчинів; в аналізі харчових продуктів, біологічних рідин тощо. Пряму потенціометрію використовують для визначення розчиненого у воді кисню, фторидів і ціанідів у стічних водах, нітратів у ґрунтах та харчових продуктах, а також для визначення деяких органічних речовин. Важливим застосуванням потенціометрії є вимірювання рН з використанням скляного електрода.

Метод прямої потенціометрії має і ряд обмежень. Основне – необхідність переводити тверді проби в розчин, що істотно подовжує час аналізу і призводить до додаткових погрішностей. Ще одне обмеження – необхідність мати в лабораторії велику кількість індикаторних електродів, адже для кожної визначуваної речовини потрібен свій електрод. В даний час аналітичне приладобудування випускає близько тисячі різних ІСЕ для потенціометричного аналізу (різних типів, не тільки мембранних), але для багатьох речовин індикаторні електроди поки ще не створені [10].

В прямій потенціометрії найчастіше використвують метод градуювального графіка. Градуювальний графік – графічне зображення залежності потенціалу ІСЕ від концентрації. Так як відгук електрода являє собою логарифмічну функцію концентрації, залежність потенціалу від логарифма концентрації лінійна [9].

Процедура аналізу складається з 2-х етапів і включає градуювання ІСЕ відносно електроду порівняння і проведення вимірів в пробах.

Градуювання полягає у вимірі потенціалу ІСЕ в стандартних розчинах з відомим вмістом визначуваного іона. Концентрація кожного з калібрувальних розчинів відрізняється від попередньої в 10 разів, тобто на одну одиницю рС, або декаду [41].

У координатах Е від рС електродна функція має вигляд прямої, нахил якої наближається до величини 59,13 мВ (для температури 25°С) для однозарядних іонів.

Аналіз полягає у вимірі потенціалу ІСЕ в пробі й обчислення вмісту визначуваного компонента за градуювальним графіком.

Також, до часто використовуваних відноситься метод добавок. Для застосування цього методу необхідно досить точно знати електродну функцію по відношенню до визначуваного іона. Зазвичай її знаходять заздалегідь за стандартними розчинами. При застосуванні методу добавок спочатку вимірюють ЕРС ланцюга з аналізованим розчином (Е1), потім додають до нього визначений об’єм стандартного розчину і знов вимірюють ЕРС (Е2). Різниця цих ЕРС дорівнює:

*Е2-Е1* = $\frac{RT}{nF}ln\frac{c\_{x}+Δc}{c\_{x}}=k lg\frac{c\_{x}+Δc}{c\_{x}}$, [2.1]

де cx – концентрація визначуваного іона

Δс – приріст концентрації визначуваного іона за рахунок введення стандартного розчину

З рівняння 2.1 отримуємо концентрацію визначуваного іона:

$с\_{х}= \frac{Δс}{10^{ΔЕ/k-1}}$ [2.2]

Метод добавок автоматично враховує вплив третіх компонентів і дозволяє знаходити концентрацію дуже розбавлених розчинів.

2.3 Статистична обробка експериментальних даних та використання комп’ютерних програм

Статистична обробка отриманих даних проводилась за допомогою комп’ютерної програми MicrosoftExcel. Також використовувалась програма ChemBioDrawUltra 13,0.

При статистичній обробці отриманих експериментальних даних використовувались наступні формули [50]:

Середнє арифметичне ($\overbar{х}$) розраховується за формулою:

$\overbar{x}=\frac{\sum\_{i=1}^{n}x\_{i}}{n}$ [2.1]

де хі – варіанта; n – кількість варіант

Вибіркова дисперсія $S^{2}$є мірою відхилення значень випадкової величини від центру розподілу. Квадрат стандартного відхилення називають дисперсією:

$S^{2}=\frac{\sum\_{i=1}^{n}(x\_{i}-\overbar{x})^{2}}{n-1}$ [2.2]

Стандартне відхилення *S* – ступінь відхилення отриманих даних від свого середнього показника. Його обчислюють за формулою:

$S=\sqrt{\frac{\sum\_{i=1}^{n}(x\_{i}-\overbar{x})^{2}}{n-1}}$ [2.3]

Відносне стандартне відхилення $S\_{r}$ – відношення стандартного відхилення до середнього значення. Розраховується за формулою:

$S\_{r}=\frac{S}{\overbar{x}}$ [2.4]

Коефіцієнт Стьюдентаtp;f при довірчійімовірностіР = 0,95 та при кількості ступенів свободи f = 4 (n = 5) і f = 9 (n = 10) дорівнює відповідно t0,95;4 = 2,78 і t0,95;9 = 2,26.

Довірчийінтервал $Δx$ :

$Δx=t\_{p;f}∙\frac{S}{\sqrt{n}}$ [2.5]

Довірчімежі :

$\overbar{x}\pm Δx$ [2.6]

3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1 Синтез електродноактивних речовин та мембран для іоноселективних електродів

В якості першої ЕАР для ІСЕ був використаний іонний асоціат катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду з аніоном молібдофосфатної кислоти PMo12O403-, добре розчинний в динонілфталаті (рис. 3.1).



Рисунок 3.1 – Електродноактивна речовина алкілдиметилбензиламоній хлорид з аніоном PMo12O403-

Іонний асоціат отримали, додаючи по краплях 65 см3 0,01 М МФК у 100 см3 розчину 0,1 М ПАР, повільно помішуючи скляною паличкою. Розчин з осадом відфільтровували через фільтр «синя стрічка». Після висушування фільтру від нього було відділено готовий до використання осад ЕАР.

Пластифіковані динонілфталатомполівінілхлоридні (ПВХ) мембрани синтезували за стандартною методикою [39, 50]. В хімічний стакан вносили 0,98 см3 пластифікатору динонілфталату і 0,48 г порошку ПВХ, перемішували упродовж 3-5 хв., потім додавали 9 см3циклогексанону; розчинення проводили при нагріванні до 60 °С.

Після охолодження в одержаний розчин вносили наважку 0,12 г ЕАР, розчиняючи її при перемішуванні до гомогенного стану та відсутності бульбашок повітря. Одержаний розчин вилили у чашку Петрі діаметром 50 мм та залишили невелику кількість суміші для клею. Одержана таким чином мембрана після випарювання циклогексанону (2-4 доби) готова до подальших досліджень.

В якості другої ЕАР для ІСЕ використовувався іонний асоціат катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду з аніоном молібдосилікатної кислоти SiMo12O404-, також добре розчинний в мембранному розчиннику динонілфталаті (рис. 3.2).



Рисунок 3.2 – Електродноактивна речовина алкілдиметилбензиламоній хлорид з аніоном SiMo12O404-

ЕАР отримали таким же чином, як і попередню речовину.

Для третьої ЕАР використали катіон алкілдиметилбензиламоній хлориду з аніоном молібдовольфрамогалатної кислоти GaMo2W10O405-.Утворений іонний асоціат добре розчиняється в розчиннику ДНФ (рис. 3.3).



Рисунок 3.3 – Електродноактивна речовина алкілдиметилбензиламоній хлорид з аніоном GaMo2W10O405-

ЕАР отримали таким же чином, як і попередні.

3.2 Конструювання та підготовка до роботи іоноселективних електродів

Плівковий електрод (рис. 3.4 а) зробили у вигляді трубки (1) з ПВХ, на її кінці у фланці (6) за допомогою гвинтів надійно зафіксували мембрану (2). Перед тим, як розмістити на фланці мембрану, нанесли невелику кількість мембранної маси. Вона залишилась під час синтезу і потрібна в плівковому електроді для забезпечення герметичності. Всередину трубки заливали розчин ПАР (3) концентрацією 1·10-3 М і занурювали в якості внутрішнього електроду порівняння хлоросрібнийнапівелемент (4).

Твердоконтактний електрод (рис. 3.4 б), на відміну від плівкового, є дротом, зробленим зі срібла, міді, нержавіючої сталі або графіту (2) діаметром 0,6 мм і завдовжки 15-20 мм, який припаяно до сталевого струмовідводу (1) і покрито на кінці мембранним покриттям. Спай і ділянка електроду, які не використовуються, захищені від контактів з визначуваним розчином за допомогою скляної трубки (3) та заізольованої епоксидної смоли (4). Після висушування епоксидної смоли на дріт наносили мембранне покриття (5), 5-6 разів. Кожний шар мембрани просушували протягом 30 хвилин. Цю операцію повторювали, доки на електроді не утворився рівномірне мембранне покриття товщиною 1 мм. Після цього мембрани сушили на повітрі протягом доби.



Рисунок 3.4 – Схеми електродів: а – схема плівкового електроду; б – схема твердоконтактного електроду

Перед застосуванням ІСЕ вимочували в розчині ПАР з концентрацією, що відповідає середині діапазону визначуваних вмістів– 1·10-3 М.

Для прямих потенціометричних досліджень використовували іономер рН-150МА (похибка вимірювання ± 1 мВ) і гальванічну систему. Схему електрохімічного кола для вимірювання ЕРС плівкового електрода показано на рис. 3.5, твердоконтактного – на рис. 3.6.



Рисунок 3.5 – Схема електрохімічного кола для вимірювання ЕРС плівкового електроду



Рисунок 3.6 – Схема електрохімічного кола для вимірювання ЕРС твердоконтактного електроду

3.3Порівняння електрохімічних характеристик рідинного і твердоконтактних ІСЕ, обернених до катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду

Залежність потенціалу електрода від заряду ЕАР досліджували у розчинах із концентраціями 10-7-10-2 М. Як внутрішній розчин плівкового електрода використовувся 1**.**10-3 М розчин ПАР. За отриманими даними побудовано графік електродних функційдля плівкового ІСЕ (рис 3.5).

Рисунок 3.5 – Електродні функціїплівкових ІСЕ з внутрішнім розчином в залежності від природи ЕАР

Побудовано графік електродних функцій для твердоконтактного ІСЕ зі срібним струмовідводом (рис 3.6).

Рисунок 3.6 – Електродні функціїтвердоконтактного ІСЕ зі срібним струмовідводомв залежностівідприроди ЕАР

За отриманими даними побудовано графік електродних функцій для твердоконтактного ІСЕ з графітовим струмовідводом (рис 3.7).

Рисунок 3.7 – Електродні функції твердоконтактного ІСЕ з графітовим струмовідводом в залежностівідприроди ЕАР

Графік електродних функцій для твердоконтактного ІСЕ з мідним струмовідводом зображено на рис 3.8.

Рисунок 3.8 – Електродні функції твердоконтактного ІСЕ з мідним струмовідводом в залежностівідприроди ЕАР

Побудовано графік електродних функцій для твердоконтактного електроду зі струмовідводом із нержавіючої сталі (рис 3.9).

Рисунок 3.9 – Електродні функції твердоконтактного ІСЕ із стальним струмовідводом в залежностівідприроди ЕАР

Електрохімічні характеристики плівкового ІСЕ наведено в табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Вплив заряду протиіонуплівкових ІСЕ з внутрішнімрозчином, обернених до катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду, на електрохімічні характеристики

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Протиіон | Нахил, мВ/рС | Лінійність електродної функції, моль/л | Межа виявлення, моль/л |
| PMo12O403- | 57,1±1,5 | 9,6**.**10-4 – 1,6**.**10-5 | 1,5**.**10-6 |
| SiMo12O404- | 54,2±2,1 | 8,9**.**10-4 – 1,8**.**10-5 | 1,6**.**10-6 |
| GaMo2W10O405- | 52,0±2,7 | 9,4**.**10-4 – 2,1**.**10-5 | 2,2**.**10-6 |

Електрохімічні характеристики твердоконтактних ІСЕ наведено в табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Вплив матеріалу струмовідводу твердоконтактних ІСЕ, обернених до катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду, та заряду протиіонів на електрохімічні характеристики

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Матеріал струмовідводу | Протиіон | Нахил, мВ/рС | Лінійність електродної функції, моль/л | Межа виявлення, моль/л |
| Срібло | PMo12O403- | 50,6±1,6 | 8,2**.**10-4 – 2,3**.**10-5 | 2,0**.**10-6 |
| SiMo12O404- | 47,7±2,2 | 7,6**.**10-4 – 2,7**.**10-5 | 2,2**.**10-6 |
| GaMo2W10O405- | 45,2±3,0 | 7,8**.**10-4 – 2,8**.**10-5 | 2,4**.**10-6 |
| Графіт | PMo12O403- | 50,4±1,6 | 7,3**.**10-4 – 2,7**.**10-5 | 2,5**.**10-6 |
| SiMo12O404- | 46,9±2,0 | 6,8**.**10-4 – 2,9**.**10-5 | 2,4**.**10-6 |
| GaMo2W10O405- | 44,3±2,7 | 6,3**.**10-4 – 3,1**.**10-5 | 2,6**.**10-6 |
| Мідь | PMo12O403- | 48,8±3,0 | 6,2**.**10-4 – 2,8**.**10-5 | 2,7**.**10-6 |
| SiMo12O404- | 45,4±3,7 | 5,6**.**10-4 – 3,1**.**10-5 | 2,9**.**10-6 |
| GaMo2W10O405- | 43,2±4,5 | 5,1**.**10-4 – 3,3**.**10-5 | 3,1**.**10-6 |
| Сталь | PMo12O403- | 48,1±3,1 | 5,4**.**10-4 – 2,9**.**10-5 | 2,8**.**10-6 |
| SiMo12O404- | 45,4±3,6 | 4,8**.**10-4 – 3,2**.**10-5 | 3,0**.**10-6 |
| GaMo2W10O405- | 42,2±4,5 | 5,0**.**10-4 – 3,4**.**10-5 | 3,2**.**10-6 |

В табл. 3.3 наведено дані регресійного аналізу калібрувальних графіків для плівкового і твердоконтактних ІСЕ для трьох ЕАР (МФК, МСК і МВГК) у відповідних інтервалах лінійності.

Таблиця 3.3 – Результати регресійного аналізу калібрувальних графіків у відповідних інтервалах лінійності(n = 5, Р = 0,95)

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Вид електроду | Протиіон | $$\overbar{a}\pm Δa$$ | $$\overbar{b}\pm Δb$$ | $$S\_{a}^{2}$$ | $$S\_{b}^{2}$$ | R2 |
| Плівковий | МФК | 57,1±1,5 | -161,4±5,5 | 1,52 | 19,33 | 0,9991 |
| МСК | 54,2±2,1 | -99,8±6,6 | 2,76 | 28,17 | 0,9985 |
| МВГК | 52,0±2,7 | -41,0±8,7 | 4,60 | 48,95 | 0,9973 |
| Срібний | МФК | 50,6±1,6 | -135,3±4,6 | 1,59 | 13,66 | 0,9989 |
| МСК | 47,7±2,2 | -74,2±6,3 | 3,01 | 25,60 | 0,9981 |
| МВГК | 45,2±3,0 | -13,8±8,8 | 5,77 | 49,75 | 0,9969 |
| Графітовий | МФК | 50,4±1,6 | -135±4,5 | 1,68 | 13,12 | 0,9986 |
| МСК | 46,9±2,0 | -70,7±6,5 | 2,50 | 27,20 | 0,9975 |
| МВГК | 44,3±2,7 | -9,8±8,5 | 4,86 | 46,83 | 0,9963 |
| Мідний | МФК | 48,8±3,0 | -127,8±6,1 | 5,65 | 23,90 | 0,9975 |
| МСК | 45,4±3,7 | -64,2±7,9 | 8,86 | 40,40 | 0,9962 |
| МВГК | 43,2±4,5 | -5,8±10,0 | 13,32 | 64,95 | 0,9942 |
| Стальний | МФК | 48,1±3,1 | -125,4±5,9 | 6,05 | 22,81 | 0,9967 |
| МСК | 45,4±3,6 | -64,2±8,0 | 8,57 | 41,72 | 0,9944 |
| МВГК | 42,2±4,5 | -1,8±9,7 | 12,94 | 61,24 | 0,9932 |

З отриманих даних видно, що найкращі електрохімічні характеристики встановлені для ІСЕ з внутрішнім розчином та твердоконтактних ІСЕ зі срібним і графітовим струмовідводами. Ці електроди мають більший діапазон лінійності відгуку електродної функції, у них нижча межа виявлення, ніж у електродів із мідним і стальним струмовідводам. Також вони мають кут нахилу, ближчий до нернстівського.

З таблиці видно, що для ІСЕ,обернених до катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду, спостерігається зниженнякоефіцієнтакореляціїі нахилу калібрувального графіка (Е = a + b**.**lgC) при переході до більш негативно зарядженого протиіона ЕАР.Тобто, чутливість зменшується у ряді: PMo12O403-> SiMo12O404-> GaMo2W10O405-.Найкращі характеристики спостерігаються у плівкового електроду з аніоном МФК: довірчий інтервал куту нахилу 57,1±1,5, Sr= 2,2∙10-2.

Найкращі характеристики твердоконтактних ІСЕ встановлено для електродів зі срібним і графітовим струмовідводами з аніоном МФК: у срібного електроду довірчі межікуту нахилу 50,6±1,6, Sr= 2,5∙10-2, а у графітового електроду довірчі межі куту нахилу 50,4±1,61, Sr = 2,6∙10-2.

Час життя ІСЕ визначається частотою його використання. В середньому час життя електрода становить 2-3 місяці з моменту виготовлення (табл. 3.4).

Таблиця 3.4 – Експериментально отримані дані часу життя та часу відгуку в залежності від виду електроду і заряду ЕАР

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Вид електроду | Іонний асоціат | Час відгуку, с | Час життя, діб |
| Плівковий | PMo12O403- | 40-45 | 50-55 |
| SiMo12O404- | 45-50 |
| GaMo2W10O405- | 45-50 |
| Срібний | PMo12O403- | 65-70 | 65-70 |
| SiMo12O404- | 60-65 |
| GaMo2W10O405- | 60-65 |
| Графітовий | PMo12O403- | 70-75 | 25-30 |
| SiMo12O404- | 25-30 |
| GaMo2W10O405- | 30-35 |
| Мідний | PMo12O403- | 60-65 | 40-45 |
| SiMo12O404- | 45-50 |
| GaMo2W10O405- | 40-45 |
| Нержавіюча сталь | PMo12O403- | 55-60 | 90-100 |
| SiMo12O404- | 95-100 |
| GaMo2W10O405- | 95-110 |

Час відгуку мембранних ІСЕ з внутрішнім розчином порівняння для розчинів з концентраціями 1∙10-2-1∙10-3 моль/л досягає 20 с, і становить 45 с для 1∙10-4-1∙10-7 моль/л.

Час відгуку твердоконтактних ІСЕ складає 40 с для розчинів з концентраціями1∙10-2-1∙10-3 моль/л, для 1∙10-4-1∙10-7 моль/л відповідно становить 70 с. Отримані дані представлені в табл.3.4.

3.4 Дезінфікуючий засіб «АХД 2000 експрес»

Розчин для зовнішнього застосування «АХД 2000 експрес» використовується для дезінфекції рук та шкіри, поверхонь манікюрних та педикюрних інструментів у салонах краси, перукарнях та СПА. Швидко дезінфікує руки (15 с), вбиває мікроби на поверхнях, миттєво знезаражує ножиці та гребінці.

Виробник: ТОВ «Бланідас» (Україна).

Фасування: 250 мл.

Склад: пропан-1-ол – 40%, пропан-2-ол – 35%, алкілдиметилбензиламоніум хлорид – 0,15%, комплекс догляду за шкірою, запашка, вода.

3.5 Методика потенціометричного визначення алкілдиметилбензиламоній хлориду у дезінфікуючому засобі «АХД 2000 експрес»

Готують серію розчинів і будують градуювальний графік(рис. 3.10).Наважку дезінфікуючого засобу «АХД 2000 експрес», що містить 0,15% алкілдиметилбензиламоній хлориду, масою 25,0000 г зважують на аналітичних терезах та кількісно переносять у мірну колбу ємністю 1000,0 см3, доводять до риски дистильованою водою.

Аліквоту 100,0 мл отриманого розчину відбирають і переносять у хімічний стакан. Занурюють хлорсрібний електрод порівняння тарозроблений електрод з найкращими електрохімічними характеристиками (плівковий ІСЕ з аніоном МФК: діапазон лінійності електродної функції дорівнює 9,6**.**10-4-1,6**.**10-5 моль/л, кут нахилу становить 57,1±1,5 мВ/pC, межа виявлення визначуваного іона складає 1,5**.**10-6 моль/л).

Вимірюють ЕРС електрохімічної комірки, зібраної за схемою на рис. 3.3. Значення концентрації алкілдиметилбензиламоній хлориду в розчині визначають за допомогою градуювального графіка (рис. 3.10).

Рисунок 3.10 – Електродна функція плівкового ІСЕ, оберненого до катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду, для кількісного визначення в дезінфікуючому засобі «АХД 2000 експрес»

За методом стандартних добавок вимірюють потенціал (Е1) аліквоти розчину препарату (Vа = 50 мл), піпеткою вводять добавку (Сд = 8**.**10-3 М) стандартного розчину алкілдиметилбензиламоній хлориду по 2 мл (Vд), після добавки вимірюють електродний потенціал (Е2). Концентраціякатіону Сі в аналізованій пробі визначають методом стандартних добавок при відомій крутизні електродної функції.

Дані концентрації алкілдиметилбензиламоній хлориду в розчині дезінфікуючого засобу «АХД 2000 експрес», отримані двома методами, представлені в табл. 3.5.

Таблиця 3.5 – Експериментальні дані концентрації алкілдиметилбензиламоній хлориду, отримані двома методами

|  |  |
| --- | --- |
| № | Сі, моль/л за методом |
| Градуювального графіка | Стандартних добавок |
| 1 | 0,000130 | 0,000120 |
| 2 | 0,000100 | 0,000110 |
| 3 | 0,000140 | 0,000140 |
| 4 | 0,000150 | 0,000130 |
| 5 | 0,000090 | 0,000093 |
| 6 | 0,000092 | 0,000092 |
| 7 | 0,000095 | 0,000097 |
| 8 | 0,000091 | 0,000090 |
| 9 | 0,000110 | 0,000120 |
| 10 | 0,000120 | 0,000099 |

Вимірювання проводять у десяти паралелях (t0,95 = 2,26). Отримані дані показані в табл. 3.6.

Таблиця 3.6 – Статистична обробка даних для плівкового ІСЕ в залежності від методу аналізу(n = 10, Р = 0,95)

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Метод | $$\overbar{С}$$ | S2 | S | Sr | $$\overbar{С}\pm ΔС$$ |
| Градуюваль-ного графіка | 1,12**.**10-4 | 4,86**.**10-10 | 2,21**.**10-5 | 1,97**.**10-1 | 1,12**.**10-4$\pm $1,6**.**10-5 |
| Стандартних добавок | 1,09**.**10-4 | 3,11**.**10-10 | 1,76**.**10-5 | 1,62**.**10-1 | 1,09**.**10-4$\pm $1,3**.**10-5 |

Порівнюючи методи градуювального графіка та стандартних добавок (табл. 3.5, табл. 3.6), можна зробити висновок, що найкращі аналітичні характеристики спостерігаються для методу стандартних добавок: менший довірчий інтервал та менші значення стандартного та відносного стандартного відхилення.

Серед твердоконтактних ІСЕ найкращі електрохімічні характеристики спостерігаються для електродів зі срібним та графітовим струмовідводами, а, враховуючи дешевизну останнього порівняно зі срібним, саме графітовий було використано при розробці методики визначенняалкілдиметилбензиламоній хлориду в реальному об'єкті методами градуювального графіка (рис. 3.11) та стандартних добавок. Твердоконтактний графітовий ІСЕ з аніоном МФК: діапазон лінійності електродної функції дорівнює 7,3**.**10-4-2,7**.**10-5 моль/л, кут нахилу становить 50,4±1,6мВ/pC, межа виявлення визначуваного іона складає 2,5**.**10-6 моль/л.

Рисунок 3.11 – Електродна функція твердоконтактного ІСЕ з графітовим струмовідводом, оберненого до катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду

Отримані дані концентрації алкілдиметилбензиламоній хлориду наведені в табл. 3.7.

Таблиця 3.7 – Експериментальні дані концентрації алкілдиметилбензиламоній хлориду, отримані методамиградуювального графіка та стандартних добавок

|  |  |
| --- | --- |
| № | Сі, моль / л за методом |
| Градуювального графіка | Стандартних добавок |
| 1 | 0,000089 | 0,000069 |
| 2 | 0,000079 | 0,000121 |
| 3 | 0,000131 | 0,000139 |
| 4 | 0,000155 | 0,000110 |
| 5 | 0,000124 | 0,000125 |
| 6 | 0,000137 | 0,000115 |
| 7 | 0,000108 | 0,000106 |
| 8 | 0,000067 | 0,000078 |
| 9 | 0,000103 | 0,000089 |
| 10 | 0,000145 | 0,000132 |

Вимірювання проводять у десяти паралелях (t0,95 = 2,26). Отримані дані наведені в табл. 3.8.

Таблиця 3.8 – Статистична обробка даних для твердоконтактного ІСЕ з графітовим струмовідводом залежності від методу аналізу (n = 10, Р = 0,95)

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Метод | $$\overbar{С}$$ | S2 | S | Sr | $$\overbar{С}\pm ΔС$$ |
| Градуюваль-ного графіка | 1,14**.**10-4 | 8,64**.**10-10 | 2,94**.**10-5 | 2,58**.**10-1 | 1,14**.**10-4$\pm $2,1**.**10-5 |
| Стандартних добавок | 1,08**.**10-4 | 5,37**.**10-10 | 2,32**.**10-5 | 2,14**.**10-1 | 1,08**.**10-4$\pm $1,7**.**10-5 |

Близькість значень, отриманих різними методами (градуювального графіка та стандартних добавок) за допомогою різних ІСЕ (плівкового та твердоконтактного), свідчить про правильність результатів аналізу. Менші значення довірчих інтервалів та відносних стандартних відхилень свідчать про більшу відтворюваність результатів аналізу для плівкового ІСЕ, хоча обидва електроди можуть бути рекомендовані для кількісного визначення алкілдиметилбензиламоній хлориду в реальних об’єктах.

Метрологічні характеристики розроблених методик визначення алкілдиметилбензиламоній хлориду в дезінфікуючому засобі «АХД 2000 експрес» свідчать про високу відтворюваність і правильність результатів аналізу. Запропоновані методики характеризуються високою чутливістю, точністю та експресністю; вони можуть бути рекомендовані для апробації в лабораторіях.

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Як зазначалось в попередніх розділах, експериментальна частина включала в себе декілька суттєвих частин: синтез ЕАР та розробка ІСЕ на їх основі; порівняння електрохімічних та аналітичних характеристик плівкових ІСЕ, обернених до катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду, в залежності від заряду протиіону, а твердоконтактних – в залежності від матеріалу струмовідводу; розробка методики кількісного визначення алкілдиметилбензиламоній хлориду в дезінфікуючому засобі «АХД 2000 експрес». Експериментальна частина проводилась в університеті, в хімічних лабораторіях № 302 та 304. До початку роботи зі мною був проведений моїм науковим керівником інструктаж з охорони праці та пожежної безпеки за інструкцією № 156 з Охорони праці та пожежної безпеки № 62.

Основними шкідливими та небезпечними факторами були: електроприлади та комп’ютер, пожежо- та вибухонебезпечні речовини, органічні сполуки (кислоти, луги, розчинники), скляний посуд.

Правила техніки безпеки під час знаходження в лабораторії

Робочий стіл повинен містити тільки предмети, які є необхідними під час проведення роботи. Зошити і книги, які не використовуються, сумки, одяг тощо потрібно залишити у відведеному для цього місці. Необхідно застосовувати наступні засоби безпеки: халат, окуляри, рукавички (гумові, бавовняні), маски, респіратори тощо.

Не можна їсти і пити в лабораторії; також не можна пробувати на смак хімічні реактиви і їсти з лабораторного посуду.Після закінчення праці, а також перед їжею, необхідно старанно вимити руки та обличчя.

Усі досліди, в яких використовуються отруйні і летючі речовини, в тому числі випарювання, необхідно виконувати тільки у витяжній шафі. Голова працюючої людини при цьому не повинна знаходитись під шафою, а повинна бути поза нею. Не можна працювати з легкозаймистими речовинами біля вогню. При роботі з їдкими лугами та концентрованими кислотами потрібно працювати дуже обережно, оскільки при необережному поводженню з ними можна отримати хімічні опіки і пошкодити одяг [51].

Працювати необхідно тільки на працюючому устаткуванні. Не можна залишати прилади, які ввімкнені і працюють, без нагляду.

Правила техніки безпеки при роботі з електроприладами

Перед тим, як ввімкнути електроприлад, потрібно перевірити шнур, чи не має він механічних пошкоджень [52]. Електроприлади повинні бути добре заземленими. Ніколи не можна працювати з електроприладами з мокрими або вологими руками. Заборонено лишати електроприлади без догляду. Після того, як закінчена робота, потрібно перевірити, вимкнені прилади чи ні. Якщо в електроприладі виявлена несправність, терміново треба повідомити про це викладача та викликати електрика, який обслуговує даний електроприлад. Ні в якому разі не можна самостійно виконувати які-небудь ремонтні роботи [53].

Аварійні ситуації можуть виникати при наступних умовах:

1. Пошкодження контуру заземлення.
2. Пошкодження ізоляції проводів під напругою.
3. Виникнення пожежі.
4. Потрапляння людини під дію електричного струму.

Об'єктивні причини електротравматизму полягають в низькому рівні кваліфікації монтажного, ремонтного і експлуатаційного персоналу; у відсутності централізованого постачання необхідним електроустаткуванням і іншими електротехнічними засобами і, як наслідок, у використанні електричного устаткування, не призначеного для експлуатації при підвищеній вологості, запиленості, наявності хімічно агресивних парів і газів; у відсутності електрозахисних технічних засобів та в зростаючій протяжності повітряних електричних мереж тощо.

Дія електричного струму на організм людини може бути різною – від слабих подразнень до смертельних наслідків. Існує 4 ступеня дії електричного удару:

Перша ступінь – це скорочення м’язів без втрати свідомості.

Друга ступінь проявляється скороченням м’язів з втратою свідомості, але зі збереженим диханням і роботою серцево-судинної системи.

Третя ступінь характеризується втратою свідомості з порушенням дихання або роботи серця.

Четверта ступінь – найнебезпечніша – клінічна смерть, відсутність дихання і кровообігу.Причиною смерті від електричного удару може бути зупинка серця, дихання або електричний шок, коли струм діє на організм безпосередньо або рефлекторно через центральну нервову систему [54].

На результат від удару електричним струмом можуть впливати наступні чинники:

1. частота і вид струму – постійний чи змінний струм;
2. тривалість проходження струму крізь людське тіло;
3. індивідуальність людини – його фізіологічні особливості;
4. опірність впливу напруги;
5. величина напруги.

Необхідно запобігати ураженню електричним струмом, користуючисьосновними мірами захисту:

1. захисні пристрої, які забезпечують неприступність для людини елементів, що знаходяться під напругою;
2. електрична ізоляція усіх частин електроустановок;
3. повинно бути заземлення елементів устаткування;
4. необхідно застосовувати індивідуальні засобів захисту – діелектричні гумові (ізоляційні) рукавички, взуття, гумові килимки тощо.

У випадку аварійних ситуацій необхідно діяти наступним чином:

1. Якщо пошкоджений контур заземлення або заземлюючих проводів, треба негайно припинити роботу, не торкаючись приладів, повідомити викладачу і лаборанту про помічені порушення.
2. Негайно відключити прилад від електромережі, і також повідомити викладача та лаборанта про порушення, що виникли.
3. При виникненні пожежі треба повідомити викладача та лаборанта, відключити електромережу, а після цього використати протипожежні засоби – вогнегасники, пісок, мокра ганчірка, ковдра тощо.
4. При поразці електричним струмом необхідно швидко виключити прилад від електромережі, відтягнути потерпілого від струмоведучих частин приладу, наприклад, проводу, що знаходиться під напругою, використовуючи ізоляційні матеріали, надати першу допомогу, винести людину на свіже повітря, викликати швидку медичну допомогу.

Правила техніки безпеки під час роботи з пожежо- та вибухонебезпечними речовинами

В лабораторіях дуже часто можуть використовуватись пожежо- та вибухонебезпечні речовини, тому необхідно знати вимоги до пожежної і вибухової безпеки. В загальному вигляді вони включають в себе вимоги для запобігання пожежі, щодо пожежного захисту, для попередження вибуху і захисту від нього [55].

Пожежі часто є результатом порушення елементарних правил пожежної безпеки. Необережне або недбале поводження з вогнем – причина кожної третьої пожежі. Пожежі від електричного обладнання в цілому складають 26 %, на підприємствах – до 38 %.

Запобігти пожежі можна за допомогою наступних заходів:

1. якомога більше застосовувати неспалимі та важко спалимі речовини та матеріали;
2. обмежити масу або об'єм горючих і легкозаймистих речовин, матеріалів і забезпечити найбільш безпечний спосіб їхнього розміщення;
3. ізоляція горючого середовища;
4. підтримувати такі температуру і тиск, при яких полум'я не може поширюватись;
5. пожежонебезпечне устаткування повинно бути установлене в ізольованому приміщенні чи на відкритих площадках;
6. використовувати герметичне обладнання і тару для речовин, які спалюють;
7. використовувати індивідуальні засоби захисту.

Працівник повинен бути забезпечений засобами індивідуального захисту, які включають у себе спецодяг, спецвзуття та інші засоби, і уміти правильно ними користуватись під час роботи.

До найбільш небезпечних у використанні легкозаймистих рідин відносяться спирт, бензин, ефір, гас та різноманітні органічні розчинники. Вони небезпечні через те, що здатні створювати у повітрі вибухонебезпечні концентрації парів. Їх займання може відбутись від іскри або відкритого вогню. До причин виникнення пожеж можуть відноситись несправна електроапаратура, а також проводка до неї, розряди статичної електрики, необережне поводження з електронагрівальними приладами і вогнем тощо [53].

Місця для роботи з легкозаймистими та горючими рідинами, іншими вогнене- та вибухонебезпечними речовинами повинні бути забезпечені необхідними засобами пожежогасіння та надання невідкладної домедичної допомоги.

Якщо виникає пожежа, її необхідно гасити за допомогою вогнегасників, піску, ковдри (грубошерстий або азбестовий рушник), мокрої ганчірки тощо. Якщо відбувається спалах розчинних у воді пальних рідин (наприклад, спирт або ацетон), гасити пожежу можна за допомогою великої кількості води; якщо ж горять нерозчинні у воді рідини (бензин, петролейний ефір тощо), то не можна використовувати воду, а треба застосовувати азбест, пісок, грубошерсті ковдри. Ні в якому разі не можна бігти в одязі, який горить [51, 53].

Перша домедична допомога

1) При ураженні електричним струмом, який діє на постраждалу людину, в першу чергу треба припинити його дію; якщо зайнявся одяг, то ділянку, яка горить, накривають підручним предметом (рушником, халатом, піджаком) або постраждалому потрібно обережно впасти на підлогу і перекочуватися для того, щоб загасити вогонь. Після гасіння вогню постраждалому необхідно надати медичну допомогу [54].

2) Якщо після електротравми у постраждалого відсутній пульс і дихання, терміново здійснюється штучне дихання з рота в рот і закритий масаж серця (на одне вдмухування 4-5 натиснень на нижню третину грудини; ритм – одне натиснення на секунду).

3) Перев'язувальні матеріали (вата, бинти, серветки тощо), необхідні розчини і медикаменти знаходяться в аптечці, яка встановлена у лабораторії.

4) При термічних опіках та опіках шкіри першого і другого ступенів треба зробити примочки розчином калій перманганату або етилового спирту, оскільки спирт та його похідні стримують руйнування клітини і знезаражують місце ушкодження, і потім змазати маззю від опіків. При опіках третього і четвертого ступенів на уражені місця необхідно накласти стерильні пов’язки. Потерпілого потрібно напоїти чаєм або мінеральною водою і терміново доставити до лікарні.

5) При сильних опіках необхідно опустити постраждалу ділянку шкіри в чисту воду на 10 хвилин або накрити опік намоченим тампоном, потім промити водою і зав'язати грубою сухою пов'язкою.Не можна змазувати опік кремом чи маззю. Дати постраждалому знеболююче.

6) При опіках кислотою старанно промивають постраждалу ділянку спочатку водою, після цього обробляють розчином натрій гідрокарбонату.

7) При опіках їдкими лугами необхідно промити пошкоджене місце проточною водою, а потім обробити розведеною оцтовою кислотою.

8) Якщо кислоти або луги потрапляють у очі, необхідно терміново промити їх дистильованою водою, далі обробити 1 %-им розчином натрій гідрокарбонату, якщо потрапила кислота. Якщо в очі потрапив луг, треба обробити їх 1 %-им розчином борної кислоти, після цього знову старанно промити дистильованою водою.

9) У випадку, коли відбувся поріз склом, необхідно видалити його уламки з рани, змазати постраждале місце йодною настойкою і, якщо потрібно, накласти пов'язку.

10) При зупинці серця необхідно зробити непрямий масаж серця та зробити введення внутрішньо-серцеве розчину адреналіну і 10 мл 10%-го розчину кальцій хлориду. Обов’язкова госпіталізація [52, 54].

Правовою базою законодавства з охорони праці є Конституція України і Закони України «Про охорону праці» та «Про пожежну безпеку», а також Кодекс законів про працю України (КЗоТ).

Отже, виконання правил техніки безпеки є обов’язковим для всіх, тому що сприяє безпеці життя та здоров’я людини. Необхідно дотримувати правил техніки безпеки в усіх сферах життя, особливо під час роботи в хімічній лабораторії. Необхідно знати, як запобігти пожежі і як діяти при її виникненні, що робити при ураженнях електричним струмом, які є ступені дії електричного удару, як надавати першу домедичну допомогу при електротравмах, опіках шкіри, опіках кислотою і лугом, при порізах склом, також необхідно знати загальні правила роботи в хімічній лабораторії і завжди їх дотримуватись.

ВИСНОВКИ

1. Синтезовано ЕАР катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду з аніонамимолібдофосфатної кислоти, молібдосилікатної кислоти та молібдовольфрамогалатної кислоти.
2. Розроблено і визначено електрохімічні характеристики плівковихта твердоконтактних ІСЕ (зі срібним, графітовим, мідним та стальнимструмовідводами), обернених до катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду, з мембранами на основі ДНФ.
3. Порівняно електрохімічні характеристики плівкових ІСЕ, обернених до катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду, в залежності від заряду та природи протиіону: чутливість зменшується у ряді: PMo12O403-> SiMo12O404-> GaMo2W10O405-.
4. Порівняно електрохімічні характеристики твердоконтактних ІСЕ, обернених до катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду, в залежності від матеріалу струмовідводу.Найкращі характеристики встановлено для ІСЕ зі срібним і графітовим струмовідводами.
5. Розробленоплівковий та твердоконтактнийелектроди з найкращими електрохімічними характеристиками та застосовано їх для розробки методики кількісного визначення алкілдиметилбензиламоній хлориду в дезінфікуючому засобі «АХД 2000 експрес» методами градуювального графіка і стандартних добавок.Довірчий інтервал концентрації алкілдиметилбензиламоній хлориду 1,09**.**10-4$\pm $1,3**.**10-5,Sr = 1,62**.**10-1.

ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

Розроблені методики застосування ІСЕ та сконструйованіелектроди рекомендуються для визначення концентрації алкілдиметилбензиламоній хлориду в дезінфікуючих засобах, медичних препаратах та стічних водах.

Встановлено декільказакономірностей:

1. Електрохімічні характеристики плівкових ІСЕ, обернених до катіонів, змінюються в залежності від заряду та природипротиіону: при переході до більш негативно зарядженого протиіона ЕАР спостерігається зниження коефіцієнта кореляції і нахилу калібрувального графіка, тобто чутливість зменшується у ряді: PMo12O403-> SiMo12O404-> GaMo2W10O405-.
2. Електрохімічні характеристики твердоконтактних ІСЕ, обернених до катіонів, змінюються в залежності від матеріалу струмовідводу: найкращі характеристики встановлені для твердоконтактних електродів зі срібним і графітовим струмовідводами. Останні мають більший діапазон лінійності відгуку електродної функції, у них нижча межа виявлення, вони мають кут нахилу, ближчий до нернстівського.

Встановлені закономірності є корисними при розробці ІСЕ, обернених до інших поверхнево-активних речовин, та можуть бути застосовані для кількісного визначення у реальних об’єктах (дезінфікуючих засобах, медичних препаратах тощо).

Дану розробку доцільно використовувати для дисциплін «Аналітична хімія», «Великий практикум з аналітичної хімії», «Фізико-хімічні методи аналізу» та «Електрохімія»при вивченні фізико-хімічних методів аналізу, а саме прямої потенціометрії та потенціометричного титрування.

# ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Корыта И. Ионоселективныеэлектроды : пер. с чешск. Москва : Мир, 1989. 272 с.
2. Луганська О. В., Омельянчик Л. О. Фізико-хімічні методи аналізу : навч. посібник. Запоріжжя : ЗНУ, 2008. 235 с.
3. Луганська О. В., Омельянчик Л. О., Синяєва Н. П., Ніколаєва Т. Г. Склад мембрани іоноселективного електрода. Пат. 117202 Україна, МПК G01N 27/333 (2006.01). № u 2016 11707; заявл. 21.11.2016; опубл. 26.06.2017, Бюл. №12.
4. Луганська О. В., Омельянчик Л. О., Коваленко Д. С. Електрохімічні та аналітичні характеристики іоноселективних електродів, оборотних до біологічно активних речовин : монографія. Запоріжжя : Запорізький національний університет, 2011. 226 с.
5. Губенко А. А. Визначення вмісту важких металів в рослинному матеріалі атомно-абсорбційним методом аналізу. Актуальні проблеми та перспективи розвитку природничих, медичних та фармацевтичних наук: матеріали науково-практичної конференції студентів, аспірантів, докторантів та молодих учених. Запоріжжя : ЗДМУ, 2017. С. 47-48.
6. Мушик О. В. Електроаналітичніхарактеристикиіоноселективних електродів, оборотнихдопестицидівтриазиновогоряду : дис. … канд. хім. наук : 02.00.02. Український державний хіміко-технологічний університет. Дніпропетровськ, 2000. 162 с.
7. Бурмістров І. Н. Іоноселективний електрод. Львів : *Хімія*, 2016. Т. 52. С. 749-760.
8. Печенкина И. А., Михельсон К. Н. Материалы мембран ионоселективныхэлектродов на основеионофоров. Москва : *Электрохимия*, 2015. Т. 51. № 2. С. 115-126.
9. Хаханіна Т. І. Аналітична хімія : навч. посібник. Київ : Вища освіта, 2009. 398 с.
10. Юинг Г. Инструментальныеметодыхимическогоанализа. Москва : *Мир*, 1989. 608 с.
11. Bakker E. ElectroanalysiswithMembraneElectrodesand Liquid-Liquid Interfaces. USA :*AmericanChemicalSociety*, 2016. №1. Р. 395-413.
12. Pungor E. Theory and application of anion selective membrane electrodes. USA : *Analytical Chemistry*, 2012. Vol. 39. № 13. P. 28-34.
13. MilanSak-Bosnar, Dubravka Madunic-Cacicetc. Surfactant-selective electrodeanditsapplicationfordeterminationinrealsolutions. Netherlands: *AnalyticaChimicaActa*, 2017. № 2. Р. 355-363.
14. Татаева С. Д., Магомедова В. С., Магомедов К. Э., Зейналов Р. З. Потенциометрический сенсор для определенияионовСвинца. Махачкала : *ВестникДагестанскогогосударственногоуниверситета*. Серия 1 : Естественные науки, 2017. Т. 32. № 2. С. 47-53.
15. Sinyavsky A., Savchenko V. Researchof ion-solidelectrodesformeasuringtheconcentrationofmineralelementsinthelivingsolution. Київ : *Енергетика і автоматика*, 2017. № 3 (33). С. 25-35.
16. Синявський О. Ю., Савченко В. В. Дослідження іоноселективних електродів для вимірювання концентрації мінеральних елементів у живильному розчині. Київ : ЦП «КОМПРИНТ», 2016. 249 с.
17. Мчедлов-Петросян О. П., Лебедь А. В., Лебедь В. И. Коллоидныеповерхностно-активныевещества. 2-е изд. Харьков : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2012. 72 с.
18. Porter R. M. RecentDevelopmentsintheAnalysisofSurfactants. London :*CriticalReportsonAppliedChemistry*, 2013. Vol. 32. P. 1991-1995.
19. Абрамзон А. А., Зайченко Л. П., Файнгольд С. И. Поверхностно-активныевещества. Синтез, анализ, свойства, применение. Львов : Химия, 1988. 200 с.
20. Michau M., BarboiuМ.Self-organizedprotonconductivelayersinhybridprotonexchangemembranes, exhibitinghighionicconductivity. NewYork : *Chemistry*, 2013. Vol. 19. № 34. P. 6124-6131.
21. Carey C. PlasticizerEffectsinthe PVC MembraneoftheDibasicPhosphateSelectiveElectrode. USA :*Chemosensors*, 2015. №3. Р. 284-294.
22. Rich M., Mendecki L., Mensah S. T., Blanco-Martinez E., Armas S., Calvo-Marzal P., Radu A., Chumbimuni-Torres K. Y. Circumventingtraditionalconditioningprotocolsinpolymer membrane-based ion-selectiveelectrodes. USA :*AnalyticalChemistry*, 2016. Vol. 88. Р. 8404–8408.
23. Нечипорук В. В., Болотін О. В., Куманьова М. О., Ткач В. І. Методи математичного моделювання та оптимізація умов амперометричного визначення солей полігексаметиленгуанідіну. Київ : *Украинскийхимический журнал*, 2012. Т. 78, № 2 С. 109-114.
24. Tsigdinos G. A. Synthesis and electrochemical properties of heteropolymolybdates.Netherlands: *JournaloftheLessCommonMetals*, 2015. Vol. 36, № 1-2. P. 79-93.
25. Rasi S., Fayad K. CharacterizationselectiveelectrodefordeterminationofCadmiumion (II) bypotentiometriec. Томск : *Аллея науки*, 2019. Т. 1. № 4 (31). С. 3-12.
26. Andronchyk K., Egorov V. V. Determinationofrimantadineindosageform "GRIPPOMIX" usingthe ion-selectiveelectrode. Минск : *Журнал Белорусскогогосударственногоуниверситета «Химия»*, 2017. № 1. С. 25-30.
27. AkayeuYa. B. Synthesisofnewhighlylypophilicethoxylatedionicliquidsaspromisingactivecomponentsforionselectiveelectrodes.Минск :*ВесціНацыянальнайакадэміінавукБеларусі.* Серыяхімічныхнавук, 2017. № 3. С. 53-57.
28. Шведене Н. В., Ржевская А. В., Плетнев И. В. Твердотельныеионселективныеэлектроды на основетвердой при комнатнойтемпературеионнойжидкости для определения амінокислот. Москва : *ВестникМосковскогоуниверситета*. Серия 2 : Химия, 2016. Т. 57. № 1. С. 18-23.
29. Чернова Р. К., Варыгина О. В., Захаревич А. М. О взаимодействиифосфорномолибденовойкислоты с α-аминокислотами и возможностипримененияпродуктовреакции в ионометрии. Саратов : *ИзвестияСаратовскогоуниверситета*. Серия : Химия. Биология. Экология, 2019. Т. 19. № 3. С. 268-273.
30. Рахманько Е. М., Матвейчук Ю. В., Окаев Е. Б. Карбонатселективныеэлектроды на основевысшихчетвертичныхаммониевых солей с повышеннойстерическойдоступностьюобменного центра. Москва : *Журнал аналитическойхимии*, 2018. Т. 73. № 7. С. 536-544.
31. Mendecki L., Callan N., Ahern M., Schazmann B., Radu A. InfluenceofIonicLiquidsontheSelectivityofIon Exchange-Based PolymerMembraneSensingLayers. Basel: *Sensors*, 2016. № 16. Р. 1106.
32. Wang C., Yuan H., Duan Z., Xiao D. Integrated multi-ISE arrayswithimprovedsensitivity, accuracyandprecision. London : *ScientificReports*, 2017. № 7. Р. 44771.
33. Schazmann B., Demey S., Ali Z. W., Plissart M. S., Brennan E., Radu A. Robust, Bridge-less Ion-selectiveElectrodeswithSignificantlyReducedNeedfor Pre-and Post-applicationHandling. Weinheim: *Electroanalysis*, 2018. № 30. Р. 740-747.
34. Caron W. O., Lamhamedi M. S., Viens J., Messaddeq Y. PracticalApplicationofElectrochemicalNitrateSensorunderLaboratoryandForestNurseryConditions. Basel: *Sensors*, 2016. Р. 16.
35. HassanAliZamani, FarnoushFaridbod. Liquidmembranepotentiometricsensorfordeterminationof Fe3+ion. Москва : *Журнал аналитическойхимии*, 2014. Т. 69. № 11. С. 1173.
36. Kharitonov S. V. Ion selective electrodes in medicinal drug determination. Brazil :*Success of chemistry*, 2017. Vol. 76.№ 4. P. 398–432.
37. Петрухін О. М. Аналітична хімія. Хімічні методи аналізу : навч. посібник. Київ : Хімія, 2016. 400 c.
38. Стецик В. В. Методичні особливості хімічного аналізу.
Херсон :*Молодий вчений*, 2015. № 5 (20). Ч. 1. С. 26-28.
39. Шведене H. B., Бельченко H. H., Старушко H. B.,Баулін B. Е., Шегнев H. B. Рідинні мембранні електроди. Київ : *Хімія*, 1998. № 6. С. 383.
40. Sen S., Ghosh P., Ghosh T. A. StudyonEffectofLipemiaonElectrolyteMeasurementbyDirectIonselectiveElectrodeMethod. Brussels: *JournalofBiomolecularResearchandTherapeutics*, 2016. Р. 142-148.
41. Погребенник В. Д. Експериментальні дослідження потенціалів іоноселективних електродів. Львів : *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»*, 2016. № 608. С. 69-73.
42. Луганська О. В.,Синяєва Н. П., Омельянчик Л. О., Наріжна О. М. Екоаналітичний контроль біологічно активних речовин у реальних об’єктах методом прямої потенціометрії. Одеса : *Вісник Одеського національного університету*, 2012. №3. С. 47-52.
43. Дарст Р. Ионоселективныеэлектроды : пер. с англ. Київ : Химия, 2001. 260 с.
44. Bates N., Edwards N. Benzalkoniumchlorideexposureincats : a retrospectiveanalysisofcasesreportedtotheVeterinaryPoisonsInformationService (VPIS). UnitedKingdom: *VeterinaryRecord*, 2015. № 9. Р. 229-229.
45. Маложон А., Луганська О. Екстракційні характеристики катіонної поверхнево-активної речовини алкілдиметилбензиламоній хлориду на межі розподілу фаз вода-трикрезилфосфат. ЗНУ : *Актуальні питання біології, екології та хімії*, 2014. № 1. С. 70-79.
46. Понизовская В. Б., Ребрикова Н. Л., Антропова А. Б., Мокеева В. Л. Сравнениеэффективностифунгицидногодействиябиоцидов на основенаночастицсеребра, четвертичныхаммониевых и полигуанидиновыхсоединений. Санкт-Петербург : *Микология и фитопатология*, 2016. Т. 50. № 1. С. 43-52.
47. Герасимов В. Н., Гайтрафимова А. Р., Быстрова Е. В., Дятлов И. А. Средство и способобеззараживанияучастковпочвы, контаминированных спорами сибирскойязвыилибактериямивозбудителейопасных и особо опасныхинфекций. Патент на изобретение RU 2697723, 19.08.2019. Заявка № 2018128634 от 06.08.2018.
48. Кербер М. Л. ХимическийЭнциклопедическийСловарь. Гл. ред. Кнунянц И. Л. Москва : Советскаяэнциклопедия, 1983. 792 с.
49. Губенко А. А. Переваги застосування рідинних і твердоконтактних іоноселективних електродів. *Актуальні проблеми та перспективи розвитку природничих, медичних та фармацевтичних наук* : матеріали VІІІ регіональної науково-практичної конференції студентів, аспірантів, докторантів та молодих учених. Запоріжжя : ЗДМУ, 2019. 162 с.
50. Харитонов С. В. Ионоселективныеэлектроды для определениялекарственныхвеществ. Москва : *Успехихимии*, 2007. № 4. С. 398-432.
51. Одарченко М. С., ОдарченкоА. М., Степанов В. І., Черненко Я. М. Основи охорони праці : підручник. Харків : Стиль-Издат, 2017. 334 с.
52. Халин Е. В. История и результатыисследований по электробезопасности (к 85-летию института). Москва : *Вестник ВИЭСХ*, 2015. № 1 (18). С. 24-28.
53. Лазаренков А. М., Калиниченко В. А. Охрана труда : учеб. пособие для вузов. Минск : ИВЦ Минфин, 2015. 464 с.
54. Желібо Е. Н., Заверуха Н. В., Зацерний В. В. Безпека життєдіяльності : навч. посібник. За редакцією Е. П. Желібо, В. М. Пічі. Київ : Каравела, 2016. 320 с.
55. Komarov V. I., Kit Y. V., Corzh G. I. Somefeaturesofoccupationalhealthandsafetyeducation. Київ :*Науковий огляд*, 2016. № 2 (23). С. 121-130.

**Декларація**

 **академічної доброчесності**

 **здобувача ступеня вищої освіти ЗНУ**

Я, Губенко Аліна Андріївна, студентка 2 курсу магістратури, форми навчання бюджетної, факультету біологічного, спеціальність 102 «Хімія», адреса електронної пошти a.gubenko178@gmail.com,

* підтверджую, що написана мною кваліфікаційна робота на тему «Розробка іоноселективного електрода з полівінілхлоридною мембраною, пластифікованою динонілфталатом та оберненою до катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду» відповідає вимогам академічної доброчесності та не містить порушень, що визначені у ст. 42 Закону України «Про освіту», зі змістом яких ознайомлена;
* заявляю, що надана мною для перевірки електронна версія роботи є ідентичною її друкованій версії;
* згодна на перевірку моєї роботи на відповідність критеріям академічної доброчесності у будь-який спосіб, у тому числі за допомогою інтернет-системи, а також на архівування моєї роботи в базі даних цієї системи.

Дата\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ Підпис\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ ПІБ (студент) Губенко А.А.

Дата\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ Підпис\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ ПІБ (науковий керівник) Луганська О.В.