МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**БІОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

**Кафедра хімії**

**Кваліфікаційна робота / проект**

**магістра**

на тему ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ТА АНАЛІТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ РІДИННОГО ЕЛЕКТРОДА З МЕМБРАНОЮ НА ОСНОВІ НІТРОБЕНЗЕНУ ТА ОБЕРНЕНОГО ДО АНІОНУ

(2-(2-ДОДЕЦИЛОКСИ)ЕТОКСИ)ЕТИЛ СУЛЬФАТУ

Виконав: студент 2 курсу, групи 8.1028

спеціальності 102 Хімія

освітньої програми 102 Хімія

Мелещенко В.О.

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

Рецензент доцент, доц., к. ф. н.Панасенко Т. В.

Запоріжжя

2020

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

**ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

|  |
| --- |
| Біологічний факультет |
| Кафедрахімії |
| Рівень вищої освіти магістерський |
| Спеціальність 102 «Хімія» |
| Освітньо-професійна програма «Хімія»  |

|  |  |
| --- | --- |
| **ЗАТВЕРДЖУЮ** |  |
| Завідувач кафедри хімії, д-р. біол. наук, проф. |
| О.А. Бражко  |
| «26» |  | квітня | 2019 року |

|  |
| --- |
| **ЗАВДАННЯ**НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ СТУДЕНТОВІ |
| Мелещенку Володимиру Олександровичу |
|  |
| 1. Тема роботи | Електрохімічні та аналітичні характеристики рідинного електрода з мембраною на основі нітробензену та оберненого до аніону (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату |
| керівник роботи | доцент, канд. хім. наук ЛуганськаО.В. |
| затверджена наказом ЗНУ від | « | 12 | » | червня | 2019 р. | № | 940-с |
| 2. Строк подання студентом роботи | «10» січня2020 року |
| 3. Вихідні дані до роботи | Кваліфікаційна робота бакалавра |
| 4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно |
| розробити): | розробити плівкові ІСЕ з мембранами на основі нітробензену та  |
| неполярних пластифікаторів, обернений до аніону натрій лаурет сульфату та  |
| визначити їх електрохімічні характеристики |
| 5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов’язкових креслень):7 таблиць, 13 рисунків |

6. Консультанти розділів роботи

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Розділ | Прізвище, ім’я, по-батькові та посада консультанта | Підпис, дата |
| завдання видав | завдання прийняв |
| 4 | Карпенко Ю.В. к.х.н., викладач |  |  |

7. Дата видачі завдання 09.10.2018

**КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| №з/п | Назва етапів кваліфікаційної роботи | Строк виконання етапів роботи | Примітки |
| 1. | Огляд літературних джерел. Написання відповідного розділу роботи | жовтень – грудень 2018\_\_ | Виконано |
| 2. | Вивчення, засвоєння методик дослідження. Написання відповідного розділу роботи | січень – лютий 2019\_\_ | Виконано |
| 3. | Засвоєння правил техніки безпеки під час виконання експериментальної частини. Написання відповідного розділу роботи | квітень – березень 2019 | Виконано |
| 4. | Проведення експериментальних досліджень. Оформлення результатів експерименту (таблиці, рисунки). Написання відповідного розділу роботи | травень, червень, вересень 2019 | Виконано |
| 5. | Оформлення кваліфікаційної роботи.Передзахист роботи | жовтень – грудень 2019 | Виконано |
| 6. | Рецензування кваліфікаційної роботи | грудень 2019\_\_ | Виконано |
| 7. | Захист кваліфікаційної роботи | січень 2020 | Виконано |

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Студент |  |  |  | В.О. Мелещенко |
|  |  |  |  |  |
| Керівник роботи |  |  |  | О.В. Луганська |
|  |  |  |  |  |
| **Нормоконтроль пройдено** |
| Нормоконтролер |  | \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ |  | Ю.В. Карпенко |
|  |  |  |  |  |

РЕФЕРАТ

В роботі 58 сторінок, 7 таблиць, 13 рисунків було використано50літературних джерел, з них19на англійській мові.

Об’єктом дослідження є аніон (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату.

Предметом дослідження є електродні характеристики іоноселективного електроду, оберненого до аніону (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату.

Метою даної роботи синтезувати електродноактивну речовину аніону лаурет сульфату та катіону метилового фіолетового; розробити ІСЕ і порівняти електродні властивості з мембранними розчинниками різної полярності; встановити кореляційні залежності між верхньою і нижньою межамивиявлення та діелектричної проникністюмембранного розчинника; створити електрод з найкращими електрохімічними характеристикамита застосувати при розробці методик кількісного визначення в реальному об’єкті «Чиста лінія».

Використана апаратура : аналітичні ваги II класу, техно-хімічні ваги, хімічний посуд, рН-метр. Методи досліджень : метод прямої потенціометрії, метод градуювального графіка, метод стандартних добавок, метод подвійних стандартних добавок, метод статистичної обробки.

ІОННИЙ АСОЦІАТ, МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ АНІОННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН, ІОНОСЕЛЕКТИВНИЙ ЕЛЕКТРОД, МЕТОД ГРАДУЮВАЛЬНОГО ГРАФІКА, нІТРОБЕНЗЕН, НАТРІЙ ЛАУРЕТСУЛЬФАТ, МЕТИЛОВИЙ ФІОЛЕТОВИЙ

ABSTRACT

In the work 58 pages, 7 tables, 13 drawings, 50 literature sources were used, 19 of them in English.

The object of study isanion(2-(2-dodecyloxy)ethoxy)ethyl sulfate.

The subject of the study is the electrode characteristics of an ionoselective electrode reversed to the anion (2-(2-dodecyloxy)ethoxy)ethyl sulfate.

The purpose of this work isto obtain an electrode active substanceanionlaureth sulfateandmethyl violet; to develop ISE and compare electrode properties with membrane solvents of different polarity; establish correlations between the upper and lower limits of detection and the dielectric constant of the membrane solvent; to create an electrode with the best electrochemical characteristics and to apply in the development of methods of quantification in the real object «Clean line».

Research apparatus are analytical scales of II class, techno-chemical scales, chemical vessels, pH meter. Research methodsaredirect potentiometry method, calibrationgraph method, standard additive method, double standard additive method, method of statistical processing.

ION ASSOCIATE, METHODS FOR DETERMINING ANIONIC SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES, IONOSELECTIVE ELECTRODES, METHOD CALIBRATION CURVE, NITROBENZENE, SODIUM LAURETH SULFATE, METHYL VIOLET

ЗМІСТ

[ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ 9](#_Toc29988666)

[ВСТУП 10](#_Toc29988667)

[1 ОГЛЯД НАУКОВОЇ ЛІТЕРАТУРИ 13](#_Toc29988668)

[1.1 Електроди порівняння 13](#_Toc29988669)

[1.2 Індикаторні електроди 14](#_Toc29988670)

[1.3 Виготовлення іоноселективних електродів 18](#_Toc29988671)

[1.4 Фактори, які впливають на функціонування іоноселективних електродів 20](#_Toc29988672)

[1.5 Електродна функція 22](#_Toc29988673)

[1.6 Основні області застосування іоноселективних електродів 23](#_Toc29988674)

[2 МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ 25](#_Toc29988675)

[2.1 Об’єкт і предмет дослідження 25](#_Toc29988676)

[2.2 Методи дослідження 28](#_Toc29988677)

[2.3 Статистична обробкаекспериментальних даних та використання комп’ютерних програм 30](#_Toc29988678)

[3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА 32](#_Toc29988679)

[3.1 Синтез електродноактивної речовини 32](#_Toc29988680)

[3.2 Синтез мембрани 33](#_Toc29988681)

[3.3 Конструкція електроду та вимірювання потенціалу розчину 33](#_Toc29988682)

[3.4 Залежність електрохімічних характеристик іоноселективного електроду від ряду факторів 35](#_Toc29988683)

[3.5 Склад та опис шампуню 43](#_Toc29988684)

[3.6 Розробка методики кількісного визначення аналізованого аніону у розчині миючого засобу та визначення аналітичних характеристик розробленого електроду 43](#_Toc29988685)

[4 ОХОРОНА ПРАЦІ 47](#_Toc29988686)

[ВИСНОВКИ 53](#_Toc29988687)

[ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ 54](#_Toc29988688)

[ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ 55](#_Toc29988689)

# ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ДБС – дибутилсебацинат

ДНФ – динонілфталат

ДОФ – діоктилфталат

ЕАР – електродноактивна речовина

ЕРС – електрорушійна сила

ІА – іонний асоціат

ІСЕ – іоноселективний електрод

ПАР – поверхнево-активна речовина

ПВХ – полівінілхлорид

ПЛ – пластифікатор

ТКФ – трикрезилфосфат

НБ – нітробензен

R2 – величина достовірності апроксимації

ε – діелектрична проникність

# ВСТУП

Використання іоноселективних електродів (ІСЕ) є одним із сучасних напрямків аналітичної хімії. Основними перевагами їх використання є швидкість визначення, портативність, вибірковість та низькі трудовитрати при аналізі речовин.

В наш час особливо інтенсивно розвивається застосування ІСЕ для визначення різноманітних органічних сполук.

Для визначення складу і властивостей різноманітних речовин і розчинів використовуються хімічні, фізичні і фізико-хімічні методи аналізу. Інодінеобхідно визначати концентрацію різноманітних аніонів і катіонів в розчині.

Одною з перспективних областей застосування ІСЕ є аналіз поверхнево-активних речовин (ПАР).Поверхнево-активні речовини часто використовуються в споживчих товарах : агентах і засобахособистої гігієни,миючих засобах для очищення та миття посуду. Також ПАР відносяться до основних компонентів, які забруднюють гідросферу. Вони відіграють дуже важливу роль в різних біотехнологічних процесах через своївластивості, і тому широко використовуються. Ці ПАР можуть бути знайдені в будь-якому місці навколишнього середовища. Хоча вони не класифікуються як високотоксичні сполуки, більш шкідливими можуть бути метаболіти в порівнянні з вихідними речовинами.Таким чином, існує зростаюча потреба у швидкому та точному аналітичному контролі, щоб визначити їх присутність.

Для рішення завдань клінічної діагностики, охорони навколишнього середовища й контролю біотехнологічних процесів необхідні дешеві селективні й експресні методи аналізу. Серед останніх гідне місце займає іонометрія – пряма потенціометрія з використанням іоноселективних електродів.

Актуальним залишається завдання поліпшення метрологічних характеристик іонометричного визначення ПАР в реальних об'єктах.

Іонні асоціати (ІА) відомі як активні форми іоноселективних електродів. Незважаючи на ефективність катіонних барвників як складових ІА, використовуються вони в таких системах рідко.

Наукова новизна :

1. Синтезовано іонний асоціат барвника метилового фіолетового знатрій лаурет сульфатом та використано як електродноактивну речовину (ЕАР) при розробці іоноселективних електродів з полярним мембранним розчинникомнітробензеном та неполярними пластифікаторами.
2. Встановлено кореляційні залежності між верхньою і нижньою межами виявлення та діелектричної проникністю мембранного розчинника; між верхньою і нижньою межами виявлення та концентрацією електродноактивної речовини у мембрані.
3. Розроблено методики кількісного визначення лаурет сульфату зі застосуванням сконструйованого ІСЕ, який має найкращі електрохімічні властивості, в шампуні «Чиста лінія» методами градуювального графіка, стандартних добавок і подвійних стандартних добавок та порівняти їх аналітичні характеристики.

Мета роботи : синтезувати електродноактивну речовину аніону лаурет сульфатута катіону метилового фіолетового; розробити ІСЕ і порівняти електродні властивості з мембранними розчинниками різної полярності;встановити кореляційні залежності між верхньою і нижньою межамивиявлення та діелектричної проникністюмембранного розчинника; створити електрод з найкращими електрохімічними характеристикамита застосувати при розробці методик кількісного визначення в реальному об’єкті «Чиста лінія».

Задачі :

1) синтезувати електродноактивну речовинуаніону лаурет сульфату зкатіоном метилового фіолетового;

2) розробити плівкові іоноселективні електроди,обернені до аніону лауретсульфату,з мембранами на основі нітробензенуінеполярних пластифікаторів та визначити електрохімічні характеристикисконструйованих ІСЕ;

3) виконати порівняльне дослідження функціонування іоноселективних електродівз мембранними розчинниками різної полярності та створити електрод з найкращими електрохімічними характеристиками;

4) встановити кореляційні залежності між верхньою і нижньою межамивиявлення тадіелектричної проникністюмембранних розчинників; між верхньою і нижньою межамивиявлення та концентрацією електродноактивної речовини у мембрані;

5) розробити методики кількісного визначення лаурет сульфатузі застосуваннямсконструйованого ІСЕ, який має найкращі електрохімічні властивості,в шампуні «Чиста лінія» методами градуювального графіка, стандартних добавок і подвійних стандартних добавок та порівняти їх аналітичні характеристики.

Об’єктом дослідження є аніон(2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату.

Предметом дослідження є електродні характеристики іоноселективного електроду, оберненого до аніону (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату.

Приймав участь у VІІ регіональній науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих учених «Актуальні проблеми та перспективи розвитку природничих, медичних та фармацевтичних наук» (2018 рік), VІІІ регіональній науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих учених «Актуальні проблеми та перспективи розвитку природничих, медичних та фармацевтичних наук» (2019 рік), XІІ університетській науково-практичній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Молода наука 2019», Всеукраїнському конкурсі студентських наукових робіт з галузей знань і спеціальностей у 2018/2019 навчальному році,ІIІ всеукраїнській науковій конференції «Актуальні задачі хімії :дослідження та перспективи» (2019 рік), ІІІ спеціалізованому міжнародному запорізькому екологічному форумі «Еко Форум 2019».

# 1 ОГЛЯД НАУКОВОЇ ЛІТЕРАТУРИ

## 1.1 Електроди порівняння

Потенціал індикаторного електрода вимірюють по відношенню до електроду, потенціал якого має бути постійним. Цей електрод називають електродом порівняння. Суворо кажучи, зовсім не обов'язково знати чисельне значення потенціалу електрода порівняння. Основні вимоги до електрода порівняння полягають у наступному:

* його потенціал повинен бути відтворюваним при вимірах і не мінятися при протіканні через нього невеликих струмів;
* склад аналізованого розчину не повинен впливати на його потенціал;
* конструкція повинна бути простою.

В даний час в якості електродів порівняння в потенціометрії використовують переважно електроди другого роду – хлоросрібний і каломельний[1–3].

Індикаторний електрод – це електрод гальванічної комірки, який зворотно реагує на зміну активності (концентрації) досліджуваного компонента в розчині. В якості індикаторних електродів в потенціометричних методах аналізу застосовують металеві і мембранні іоноселективні електроди (ІСЕ) [3].

Німецький хімік Вальтер Нернст при вивченні поведінки електролітів в умовах пропускання електричного струму відкрив закон, який встановлює залежність між електрорушійною силою (різницею потенціалів) та іонною концентрацією. Рівняння Нернста дозволяє передбачити максимальний робочий потенціал, який може бути отриманий в результаті електрохімічної взаємодії, коли відомі тиск і температура. Таким чином, цей закон пов'язує термодинаміку з електрохімічною теорією в області задач, що стосуються значно розбавлених розчинів [4–6].

Відомі металеві електроди, потенціал яких є функцією власних іонів в розчині. У цьому випадку металева фаза (метал) електрода є відновленою формою, а іони цього металу– окисленою формою оборотної окисно-відновної системи. Наприклад, для срібного індикаторного електрода у відповідності до рівняння оборотної реакції Ag+ + ē ↔ Ag , залежність потенціалу від активності іонів срібла виражається рівнянням Нернста [7].

## 1.2 Індикаторні електроди

Електрохімічні сенсори різноманітних типів і конструкцій широко використовуються у багатьох галузях науки і техніки. До них належать, насамперед, потенціометричні: іоноселективні електроди та іоноселективні польові транзистори; селективні кондуктометричні і вольтамперметричні сенсори, а також сенсори з оптичним перетворенням сигналу (оптоди).

Розрізняють іоноселективні твердофазні електроди з фіксованими іонообмінними центрами, електроди з рухомими носіями (з рідинними мембранами) і активовані (сенсибілізовані) електроди.

У першу групу входять твердофазні електроди з мембранами різних типів. Мембранами можуть бути монокристали індивідуальних речовин, пресовані таблетки порошкоподібних кристалічних речовин, керамічні матеріали. Такі мембрани називають гомогенними. Для виготовлення гетерогенних мембран використовують також електродноактивні матеріали, розподілені в матриці з полімерних матеріалів. До цього ж типу електродів відносять і скляні електроди [8].

Друга група електродів (з рухомими носіями) включає електроди з рідинними іоноселективними електродами.

До третьої групи відносять газочутливі електроди і потенціометричні біосенсори (ферментні, бактеріальні та ін.) [8–11].

Іоноселективні електроди (ІСЕ) – одні з тих, що найбільш широко використовуються на практиці та призначені для визначення вмісту різних іонів в рідких середовищах. ІСЕ активно застосовують в клінічному аналізі, в тому числі у складі автоматичних клінічних аналізаторів, в контролі технологічних процесів, в аналізі об’єктів навколишнього середовища, в агрохімії та аналізі сільськогосподарської продукції. Іоноселективні електроди зазвичай поділяють за матеріалом їх мембран на скляні, полі- і монокристалічні, а також полімерні, які містять нейтральні і заряджені іонофори.

Зазвичай полімерні ІСЕ – це пластифіковані мембрани, які представляють собою плівки з полівінілхлориду (ПВХ) або з інших полімерів, насамперед акрилових, уретанових або з силоксанових. Пластифікатори полімерів слугують також розчинниками іонофорів та іонообмінників – електродноактивних речовин, що визначають вид їх електродної функції (катіонна, аніонна) і селективність мембрани [12–14].

Головна перевага полімерних мембран перед іншими полягає у гігантському різноманітті аналітів, які визначаються, що забезпечується широкими можливостями варіації складу полімерних мембран, і перш за все, – вибором відповідних іонофорів. Саме можливість широкої варіації якісного і кількісного складу полімерних мембран визначила створення сенсорів, селективних до багатьох десятків катіонів та аніонів, а також сенсорів для потенціометрії нейтральних сполук.

Недоліком ІСЕ з полімерними пластифікованими мембранами, що містять іонофори, є відносно малий час життя таких електродів. Скляні і кристалічні мембрани мають практично необмежені термінами життя, хоча їх поверхня іноді вимагає очищення шляхом травлення або механічного полірування. Крім того, скляні та кристалічні електроди можна застосовувати при підвищених температурах. На відміну від них, термін життя мембран на основі іонофорів становить зазвичай близько року, а при підвищених температурах цей час істотно скорочується[15, 16].

Нейтральні і заряджені іонофори – ліпофільні молекули або іони, здатні до селективного зв’язування тих чи інших аналітів в присутності багатьох інших, та є основою для електрохімічних сенсорів.

До числа нейтральних іонофорів відносяться: ліпофільні діаміди, каліксарени, макроциклічні краунефіри, антибіотики. До заряджених іонофорів можна віднести металопорфірини та органофосфорні кислоти. Іонообмінниками слугують солі: один з іонів володіє високою ліпофільністю і, відповідно, не переходить з органічної фази мембрани у фазу водного розчину, а інший іон здатний до міжфазного переходу. У якості катіонообміннику застосовують широке коло речовин: похідні тетрафенілборату, додекакарборану і фенантроліну, нітроароматичні і гетерополісполуки, аніони лаурилсульфату та солі Рейнеке [Cr(NH3)2(NCS)4]-, а аніонообміннику – четвертинні амонієві і фосфонієві основи [17], металокомплекси [18, 19].

Іонообмінники – це солі, здатні дисоціювати в мембранній фазі з утворенням ліпофільного органічного іона Rz і гідрофільного іона Iz. Іон Iz може бути неорганічним або органічним, його гідрофільність може змінюватися в широких межах, але він здатний до оборотного переходу з фази мембрани в фазу розчину і назад.

Ліпофільні іони мають високу спорідненість до мембранної фази і зосереджені в ній. Кількісною мірою ліпофільності речовини є десятковий логарифм коефіцієнта його розподілу між водою і нормальним октиловим спиртом. Висока ліпофільність компонентів мембрани обмежує їх вихід в розчин, що сприяє повноті електродної функції, а також збільшує час життя ІСЕ. Для застосування в якості іонофорів і іонообмінників при вимірах у водних розчинах придатні речовини з ліпофільністю не менше 7,4, а в крові – не менше 11. Інший продукт дисоціації іонообмінної солі – це іон Iz, здатний до рівноважного іонообмінного розподілу між мембраною і водним розчином.

Іонофори і іонообмінники з низькою липофільністю<6, наприклад, незаміщені тетрафенілборати, можуть відносно швидко вимиватися з мембран ІСЕ, так що об'ємний опір мембран зростає в 2-3 рази протягом декількох діб навіть при кімнатній температурі. Однак більшість зазвичай застосовуваних іонофорів мають високу ліпофільність ≥8. Тому ці агенти залишаються в межах мембранної фази протягом набагато більшого часу, і термін життя ІСЕ обмежений насамперед недостатньою липофильностью пластифікаторів мембран [15].

Взаємодія іонообмінників з іонами електростатична, константи стійкості порівняно невеликі. Тому спорідненість іонів до іонообмінних мембран також невелика, а селективність ІСЕ з такими мембранами визначається, перш за все, спорідненістю іонів до водної фазі і підкоряється ряду Гофмейстера: ClO4->SCN->I->NO3->Br->Cl-~HCO3->SO4-.

У лівій частині ряду стоять мало гідратовані іони, які легше гідратованих переходять з водного розчину в мембрану. До таких іонів легко забезпечити селективність в присутності більш гідратованих іонів, що стоять правіше. Мембрани катіонселективних електродів містять нейтральні або заряджені іонофори.

Нейтральні іонофори – неелектроліти. Їх молекули здатні до селективного зв’язування іонів в комплекси. Для них розроблено великий набір: для визначення катіонів – краун- і біс-краунефірів, каліксаренів; для аніонів – флуорокетони, похідні сечовини і тіосечовини, заряджені іонофори – металопорфірини, гуанідинові основи.

Вміст іонофорів в мембрані зазвичай становить 0,5-2% від всієї її маси, тоді як макрокомпонентами мембрани є полімер і пластифікатор. Полімери електродних мембран повинні відповідати ряду вимог. Такі полімери повинні поєднувати механічну міцність з еластичністю (за рахунок низької температури склування або за рахунок внесення пластифікаторів). Вони повинні бути досить стабільними хімічно: не втрачати спонтанно молекулярну масу, не розчинятися і не гідролізувати у воді. Ці полімери повинні бути технологічно сумісні з іонофорами – тобто повинен існувати спосіб допування мембран іонофорами. Пластифікатор грає двояку роль. З одного боку, він надає полімерній мембрані еластичність і необхідну для даного ІСЕ величину діелектричної проникності. З іншого боку, пластифікатор слугує розчинником для іонофорів. Значно частіше за інших полімерів в мембранах ІСЕ застосовується полівінілхлорид. Окрім ПВХ використовують фотополімери, які мають кращу адгезією до ряду напівпровідникових матеріалів. Це дає можливість створювати іоноселективні польові транзистори з більшим часом життя і зробило їх виробництво сумісним з сучасними технологіями. Деякі полімери дозволяють зменшити розміри мембрани, не використовуючи пластифікатори, до них належать метакрил-акрилові сополімери з низькою температурою склування. Цього можна досягти і ковалентним пришиванням іонофорів до полімерного ланцюга. Також ПВХ можуть замінити перфторовані речовини, які мало полярні, що зменшує біологічне забруднення, і тому використовується у аналізі медико-біологічних об’єктів [11, 15, 20, 21].

Для забезпечення еластичності досить мати співвідношення ПВХ: пластифікатор 1:0,5 по масі. Цього також достатньо, щоб розчинити іонофори, забезпечивши їх наявність у мембрані. Однак навіть при співвідношенні 1:1 мембрани мають занадто високий електричний опір, що робить проведення вимірювань практично неможливим. З іншого боку, при співвідношенні 1:5 мембрани являють собою липкі драглисті маси, з якими важко працювати. В даний час в переважній більшості електродних мембран вміст ПВХ становить 30-33%. Вміст пластифікатора в ПВХ мембранах зазвичай становить 60-66%.

## 1.3 Виготовлення іоноселективних електродів

Для виготовлення пластифікованих ПВХ мембран готують мембранні композиції (мембранні коктейлі), які представляють собою розчини ПВХ, іонофорів і пластифікатора в леткому органічному розчиннику тетрагідрофурані або циклогексанові (рідше). Зазвичай масова частка тетрагідрофурану в коктейлі становить 80-85%, решта припадає на ПВХ, пластифікатор і іонофори. Коктейль виливають на скляну поверхню, наприклад, в чашку Петрі, і дають леткому розчиннику випаруватися. В результаті виходить прозора еластична самонесуча плівка, яка легко знімається зі скляною підкладки. З отриманої плівки вирізають диски потрібного діаметру, а потім фіксують їх в корпусі електроду.

В даний час створення нових іонофорів вимагає все більш глибоких і різнобічних досліджень, що поєднують квантовохімічні і молекулярно-статистичні розрахунки, органічний синтез нових класів сполук, а також характеризацію нових іонофорів і мембран на їх основі з позицій матеріалознавства.

З іншого боку, іонометрія, що використовує електроди на основі вже відомих іонофорів, знаходиться на етапі швидкого інтенсивного розвитку, перш за все за двома напрямками. По-перше, стали можливими іонометричні вимірювання в наномолярний і навіть пікомолярном інтервалі концентрацій іонів. По-друге, ионометрия поступово виходить за рамки суто потенціометричного методу, відкриваються все нові можливості вимірювань за допомогою іоноселективних електродів, поляризованих шляхом пропускання електричного струму.

В роботі[13] представляється, що характерною тенденцією останнього десятиліття було відносне скорочення внеску екстенсивного розвитку і зростання ролі інтенсивного шляху в загальному прогресі іонометрії.

Для здійснення потенціометричного титрування необхідно правильно вибрати індикаторний електрод. Вибір індикаторних електродів можна здійснити експериментальним шляхом, перевіряючи різні типи електродів з різних матеріалів. Найкращим буде той, на якому виникне найбільший стрибок потенціалу (∆Е). Такий шлях трудомісткий і вимагає багато часу.

Вибір індикаторних електродів можна спрогнозувати. Перш за все, вибір електрода залежить від типу хімічної реакції, використовуваної в потенціометричному титрування (кислотно-основні реакції, осадження, осадження-комплексоутворення, утворення розчинних комплексних сполук, окислення – відновлення), констант рівноваги відповідних реакцій, оптимальних умов їх протікання, природи матеріалу індикаторних електродів і їх типів.

У статтях[22, 23] обговорюються класичні оборотні електроди, що підрозділяються на дві групи: електроди, виникнення потенціалу на яких обумовлено протіканням на них електродних електрохімічних реакцій з участю матеріалу електродів і електролітів; електроди, виникнення потенціалу на яких визначається не електрохімічними реакціями. До перших відносяться електроди I, II і III родів різних типів (з металів, металоїдів, оксидів, газів). До других відносяться іоноселективні і окислювально-відновні електроди.

При потенціометричному титруванні прогнозується можливість використання всіх іоноселективних електродів на іон, що визначається і іон титранту, так як в цих випадках одна причина виникнення стрибка потенціалу індикаторного іоноселективного електрода, пов'язана зі стрибком lga в кінцевій точці титрування.

## 1.4 Фактори, які впливають на функціонування іоноселективних електродів

Далі в роботах розглянуто вплив багатьох факторів на електрохімічні характеристики іоноселективних електродів.

Взаємодії іонів з іонофорами може бути селективноюз декількох різних причин: розмір іона аналіту може відповідати порожнині в структурі іонофору, або функціональні полярні групи іонофора можуть специфічно зв'язувати іон аналіту. Ця селективність комплексоутворення, в свою чергу, транслюється в селективність потенціометричного відгуку електрода. Спостерігається також кореляція між потенціометричними коефіцієнтами селективності і стандартноющільністю струмів обміну по відповідним іонам [15, 24].

Синтетичні поверхневоактивні речовини різних типів є одним із найбільш поширених класів хімічних сполук, широко застосовуються в різних областях промисловості і биту. Найбільш широко використовуються аніонні ПАВ, перевагами яких є відносно невисока ціна, ефективність і висока розчинність. З аніонних ПАВ широке використання отримали натрієві алкілсульфоефіри і арилсульфоефіри. Контроль за вмістом цих речовин в присутності органічних домішок ускладнює широка область визначення концентрацій: від слідів у побутових стоках до десятків відсотків у промислових стічних водах. Але згідно [25, 26] для визначення ПАВ використовуються методи, які мають тривалий час визначення, дороге обладнання чи використовуються токсичні речовини для аналізу. Тому використання потенціометрії є перспективним сучасним методом для знаходження концентрації поверхневоактивних речовин, через відсутність цих недоліків.

Важливою характеристикою ІСЕ є селективність. До останнього часу при розгляді функціонування іоноселективних електродів зазвичай оперували тільки величинами коефіцієнтів потенціометричної селективності, що характеризують вплив іонів, які заважають, однакового з основним іоном знаку заряду. При цьому передбачалося, що присутність в мембрані іонообмінника виключає вплив протилежно заряджених іонів (ко-іонів). На практиці ж виявилося, що вплив ко-іонів на вигляд електродної функції може бути досить значним. Тому в ряді випадків при оцінці робочих характеристик ІСЕ на основі рідких іонообмінників необхідно дослідження цього фактора поряд з визначенням коефіцієнтів селективності. Вплив ко-іонів оцінюють по зміні електродної функції, величини потенціалу індикаторного електрода, а також електрохімічних характеристик. Така зміна величини потенціалу ІСЕ обумовлено хімічними реакціями можливе протікання яких необхідно враховувати.

В роботах[27, 28] вивчено вплив стеричної доступності обмінного центру вищих четвертинних амонієвих солей і природи пластифікатора на селективність і межа виявлення для плівкових електродів, оборотних до гідрофільних двозарядних аніонів. Встановлено, що коефіцієнти селективності зменшуються на кілька порядків, нижні межі виявлення зменшуються на 2-3 порядки в ряду зменшення довжини вуглецевого ланцюга. Спостережувані ефекти можна пояснити особливостями іонної асоціації використовуваних ЧАС c двозарядний іонами і однозарядними іонами. Константи іонної асоціації описуються рівнянням Фуосса. Згідно [27] в разі контактних іонних пар, коли між асоційованими іонами відсутні молекули розчинника, величина відстані між катіоном ЧАС і аніоном знаходиться в межах 4-8 Å. Очевидно, що вплив стеричної доступності обмінного центру ЧАС на величини констант асоціації повинно залежати від розміру асоціюють аніонів. При поліпшенні стеричної доступності обмінного центру повинен зменшуватися відстань з аніонами малого розміру. З рівняння Фуосса слід, що цей ефект повинен бути сильніше виражений для двозарядних аніонів, що спостерігається в дійсності.

Основними характеристиками іоноселективного електрода є: концентраційний інтервал виконання основної електродної функції, крутизна електродної функції, селективність і час відгуку [29].

Основна електродна функція виконується в інтервалі активності (концентрацій) основного іона (і), в якому залежність потенціалу від -lgа лінійна [29, 30].

Величина цього інтервалу залежить насамперед від природи мембрани. Як правило, залежність потенціалу ІСЕ лінійна в діапазоні 10-1 – 10-5М. Нижня межа (10-5М і в ряді випадків нижче) обумовлена насамперед розчинністю мембрани. Якщо кутовий коефіцієнт лінійної ділянки менше теоретичного, то такі електроди називають електродами з неповною електродною функцією. Кутовий коефіцієнт лінійної дільники таких електродів називають крутизною електродної функції і позначають буквою «S».

## 1.5 Електродна функція

Зазвичай крутизна електродної функції становить 53-58 мВ/десятикратна зміна активності (концентрації)(при 25°С) для однозарядних іонів і 25-28 мВ/десятикратна зміна активності (концентрації) для двозарядних іонів.

Селективність електрода визначається його здатністю реагувати на зміну активності (концентрації) певних іонів. Чим менш впливають сторонні речовини на потенціал ІСЕ, тим більш селективним є цей електрод [31].

Коефіцієнти селективності, як правило, визначають експериментально, використовуючи два методи їх визначення. Перший з них називають методом постійної концентрації стороннього іона чи методом змішаних розчинів. В цьому випадку вимірюють потенціал електрода при постійній активності стороннього іона і змінної активності досліджуваного [29–32].

Другий метод називають методом окремих розчинів. Вимірювання проводять при змінних активностях кожного з іонів (основного і стороннього), причому активності вибирають однаковими [29–33].

Час відгуку − це перехідний час, протягом якого електрод реагує на зміну активності (концентрації) досліджуваного іона.. Залежно від природи мембрани час відгуку коливається від декількох секунд до декількох хвилин. Для зменшення часу відгуку рекомендується працювати в розчинах, що перемішуються [9, 31].

## 1.6 Основні області застосування іоноселективних електродів

Найбільш широких областей застосування – визначення концентрацій катіонів у різних водах, контроль мінеральної сировини, ґрунтів, технологічних розчинів, моніторинг конкретних іонів для автоматизованого контролю виробничих процесів і об'єктів навколишнього середовища. Використовується для визначення різних біологічно активних і лікарських препаратів, а також ферментів і бактерій[34]. Найбільшого поширення в оцінці якості харчових продуктів отримали ІСЕ на нітрати, калій, кальцій, натрій, галогеніди та ін. Електроди застосовують для характеристики термостійкості молока, оцінки фальсифікації та якості харчових продуктів. Широке застосування при аналізі харчових продуктів отримав нітратний ІСЕ [35].

# 2 МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

## 2.1 Об’єкт і предмет дослідження

Об’єктом дослідження є аніон (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату.

Предметом дослідження є електродні характеристики іоноселективного електроду, оберненого до аніону (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату.

В якості мембранних розчинників в роботі використано трикрезилфосфат (ТКФ) (рис. 2.1), дибутилсебацинат (ДБС) (рис. 2.1), динонілфталат (ДНФ) (рис. 2.2), діоктилфталат (ДОФ) (рис. 2.2) та нітробензен (НБ)(рис. 2.2).



Рисунок 2.1 –Будова трикрезилфосфату та дибутилсебацинату



Рисунок 2.2– Будовадинонілфталату, діоктилфталату та нітробензену

Характеристики використаних мембранних розчинників представлено в табл. 2.1 :

Таблиця 2.1 – Характеристика мембранних розчинників

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Назва | ТКФ | ДБС | ДНФ | ДОФ | НБ |
| Формула | OP(OC6H4CH3)3 | (СН2)8(CO2C4H9)2 | C6H4(CO2C9H19)2 | C6H4(CO2C8H17)2 | C6H5NO2 |
| Молекулярна маса | 368,36 | 314,46 | 418,62 | 390,56 | 123,06 |
| Зовнішній вигляд : маслянисті рідини | Прозора, без запаху | Прозора | Прозора або жовтувата, без запаху | Прозора | Безбарвна або жовтувата, із запахом мигдалю |
| Густина при 20°С, г/см3 | 1,210 | 0,936 | 0,969 | 0,981 | 1,199 |
| Температура кипіння, °C | 255-257 | 344-347 | 409-413 | 385-388 | 211-212 |
| Розчинність у воді | Не розчинний | Не розчинний | Не розчинний | Не розчинний | 0,19г/100мл |
| Розчинність у органічних розчинниках | Легко розчинний в етиловому спирті, бензені. | Легко розчинний у толуолі, ацетоні, гексані, етанолі. | Легко розчинний | Розчинний у бензині, хлорофор-мі, петро-лейному ефірі. | Легко розчинний в ефірі, спирті, бензені |
| Діелектрична проникність | 3,7 | 4,0 | 4,8 | 5,1 | 34,8 |

У роботі використовується поверхнево-активна речовина, з тривіальною назвою натрій лаурет сульфат, – натрій (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфат, яка має таку будову (рис. 2.3) :



Рисунок 2.3– Структурна формула натрійлаурет сульфату

Брутто формула : С16H33NaO6S

Натрій (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфат є аніонною поверхнево-активною речовиною. Використовується у виробництві шампунів, рідких миючих засобів, спеціальних миючих засобів, гелів для душу, туалетного мила та інших засобів гігієни. Володіє високими детергентними, зволожуючими та піноутворюючими властивостями. Стійкий у жорсткій воді та спиртах, проявляє відносну стійкість у кислотах.

Не класифікується як «небезпечний при пероральному вживанні». Може викликати деяке подразнення рота та верхніх відділів травного тракту. Може викликати значне подразненняшкіри після довгого контакту. Може викликати значне подразнення очей [36].

Протиіон утворює з поверхнево-активною речовиною електродноактивну речовину. В якості протиіону у роботі використано катіон метилового фіолетового (МФ), будова якого представлена на рис 2.4. Попередньо перевірено : іоноселективний електрод з протиіоном метиловим фіолетовим має кращі електрохімічні характеристики, ніж з катіоном малахітового зеленого (МЗ) (рис 2.4).



Рисунок 2.4– Будова метилового фіолетового та малахітового зеленого

Кристалічний порошок з неоднорідною формою частинок зеленого кольору з металічним блиском. Розчинний у воді, кислотах та розчинах лугів. Перехід забарвлення розчину від жовтої до зеленої у інтервалі рН 0,1-1,5 та від зеленої до фіолетової в інтервалі рН 1,5-3,5.Використовується як візуальний індикатор для титрування слабких кислот.

## 2.2 Методи дослідження

Потенціометричну методику починають розробляти з визначення потенційнихкомпонентів аналізованої проби. Процес розробки можна розділити на етапи :

1. Необхідномати інформацію про можливий діапазон концентрації визначуваної сполуки, наявність супутніх включень, pH середовища проби.
2. ВибірІСЕ, за допомогою якого буде проведено потенціометричні виміри у вибраному діапазоні складу в присутності тих включень, що заважають аналізу.
3. Вибір методу аналізу. При цьому треба мати на увазі, що перевагою прямої потенціометрії, головним чином, єпростота процедури аналізу, методу добавок – надійність результатів, а титриметрії – їх точність.
4. Розрахунок складу розчину, який регулює кислотність середовищаііонну силу, визначення впливу компонентів, що маскують та заважають.

Метод градуювального графіка найчастіше використовують в прямій потенціометрії. Градуювальний графік – графічне зображення залежності потенціалу ІСЕ від pC. Залежність потенціалу від логарифма концентрації лінійна через те, що відгук електрода являє собою логарифмічну функцію концентрації.

Послідовність дій при аналізі має два етапи і включає градуювання ІСЕ відносно електроду порівняння та проведення вимірів у відібраних та підготовлених пробах.

Градуювання полягає у вимірі потенціалу ІСЕ всерії стандартних розчинів з відомоюконцентрацією визначуваного іона. Вміст кожного з калібрувальних розчинів відрізняється від попередньої в 10 разів, тобто на одну одиницю рС.

У координатах залежності Е від рС електродна функція є прямою, тангенс кута нахилу якої близький до величини 59,13 мВ (для стандартної температури 25 °С) для однозарядних іонів.

Сутність аналізуполягає у вимірюванні потенціалу ІСЕ в пробі й розрахункуконцентраціївизначуваного іона за градуювальним графіком.

Також до часто використовуваних відноситься метод стандартних 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 електрорушійнусилу(ЕРС) ланцюга з аналізованим розчином (Е1), потім додають до нього визначений об’єм стандартного розчину і знов вимірюють ЕРС (Е2). Різниця цих ЕРС дорівнює :

$E\_{2}-E\_{1}=\frac{RT}{nF}ln\frac{c\_{x}+Δc}{c\_{x}}=k lg\frac{c\_{x}+Δc}{c\_{x}}$, [2.1]

де cx – концентрація іона, який визначають,

Δс – приріст концентрації іона, який визначають, за рахунок введення стандартного розчину.

З рівняння [2.1]отримуємо концентрацію іона, який визначають :

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

Перевагою методу добавок є врахування впливу матриці розчину, а також можливість визначати склад дуже розбавлених розчинів.

## 2.3 Статистична обробкаекспериментальних даних та використання комп’ютерних програм

Статистичну обробку отриманих даних проведено за допомогою табличного процесору Microsoft Excel 2016. Також використано програму ChemBioDraw Ultra 14.

При статистичній обробці отриманих експериментальних даних використано наступніформулидля розрахунків :

Середнє арифметичне$\overbar{x}$ :

$\overbar{x}=\frac{1}{n}∙\sum\_{i=1}^{n}x\_{i}$ [2.3]

Вибіркова дисперсія$S^{2}$ :

$S^{2}=\frac{1}{n-1}∙\sum\_{i=1}^{n}(x\_{i}-\overbar{x})^{2}$ [2.4]

Стандартне відхилення$S$ :

$S=\sqrt{S^{2}}$ [2.5]

Відносне стандартне відхилення$S\_{r}$ :

$S\_{r}=\frac{S}{\overbar{x}}$ [2.6]

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

Довірчий інтервал$Δx$ :

$Δx=t\_{p;f}∙\frac{S}{\sqrt{n}}$ [2.7]

Довірчі межі :

$\overbar{x}\pm Δx$ [2.8]

# 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

## 3.1 Синтез електродноактивної речовини

Для синтезу електродноактивної речовинивикористано розчини ПАР натрій лауретсульфату та протиіону метилового фіолетового з концентрацією 10-2 М, які змішують у співвідношенні 1:2 відповідно, для повнішого осадження. Відбувається реакція за рівнянням, зображеним на рис. 3.1 :



Рисунок3.1 – Реакція утворення електродноактивної речовини

Випадає осад ЕАР, суміш відстоюють 3-4 доби для його коагуляції. Далі фільтрують через паперовий фільтр «Синя стрічка» та просушують отриманий осад.

## 3.2 Синтез мембрани

Синтезуючи мембрани ІСЕ,готують мембранні композиції. Для цього у хімічний стакан відважують 0,9 г полімеру ПВХ, 2,7 г мембранного розчинника та розчиняють їх при нагріванні, на електричній плитці, та перемішуванні скляною паличкою, у 9 мл циклогексанону. Частину суміші залишають для приклеювання мембрани до електроду. Після охолодження до температури нижче 60 °С до розчину додають ЕАР, відважену на аналітичних вагах. Утворену однорідну суміш виливають у чашку Петрі діаметром 100 мм, слідкуючи за рівномірним розподіленням та відсутністю бульбашок повітря. Після повного висихання циклогексанону утворюється самонесуча, еластична плівка з якої вирізають мембрану необхідного діаметру.

## 3.3 Конструкція електроду та вимірювання потенціалу розчину

Плівковий електрод складається з ємності у вигляді труби, яка з нижньогобокумає розширення для прикріплення ПВХ плівки на виготовлений клей та гвинтами, а з верхнього боку звуження для розміщення та закріплення хлоросрібного електроду. Схема конструкції електроду показана на рис. 3.2.



Рисунок 3.2– Конструкція електрода : 1 –полівінілхлоридна трубка, 2 – плівкова мембрана, 3 – розчинповерхнево-активної речовини, 4 – хлоросрібний напівелемент, 5 –фланк з гвинтами

Ємність заповнюють розчином ПАР з концентрацією 10-3 М, об’єм якої підбирають таким чином, щоб кінець внутрішнього електроду порівняння був поміщений у розчин. Після чого отриманий плівковий електрод витримують у розчині ПАР такої ж концентрації 3-4 доби для вирівнювання її потенціалу. У цьому ж розчині зберігають електроддля запобігання висихання мембрани і, відповідно, для збільшення його часу життя.

Для вимірювання ЕРС у досліджуваний розчин поміщають ІСЕ та зовнішній хлоросрібний електрод. Схема отриманого електричного кола показана на рис. 3.3.



Рисунок 3.3 – Схема електричного кола для плівкового електрода

Внутрішній та зовнішній електроди порівняння для вимірювання потенціалу підключаються разом з термопарою для вимірювання температури розчину, до іономеру рН-150М (похибка вимірювання складає ± 1 мВ).

Для перевірки електрохімічних характеристик кожного ІСЕ вимірювали потенціали ряду розчинів з концентраціями 10-2-10-7 М, отриманих розведенням з первинного розчину концентрацією 10-2 М. За цими даними будували градуювальний графік, за яким знаходили кут нахилу, діапазон лінійності та межі виявлення.

## 3.4 Залежність електрохімічних характеристик іоноселективного електроду від ряду факторів

У літературі описано ряд прикладів успішного застосування ІСЕ з рідинними, як правило на основі нітробензену та його гомологів, і пластифікованими естерами фталевої кислоти полівінілхлоридними мембранами для визначення органічних катіонів методом прямої потенціометрії [37]. Перевагами електродів з мембранами на основі нітробензену є висока електропровідність мембран і стійкість потенціалу [38]. Однак є відомості, що електродна функція таких ІСЕ в концентрованих розчинах ліпофільних іонів може значно відхилятися від лінійної, що суттєво обмежує можливості їх застосування [39].

З графіків залежності потенціалу ІСЕ з мембраною на основі нітробензену від логарифма концентрації аніонулаурет сульфату у водному розчині (рис. 3.4) виходить, що електроди мають обмежений діапазон функціонування в області високих та низьких концентрацій визначуваного іона.

Рисунок 3.4 – Залежність Е – рС для ІСЕ (розчинник – НБ), оборотних до аніону лаурет сульфату

Ефекти, що спостерігаються, узгоджуються з уявленням про вплив неіонообмінних екстракційних процесів на мембранний потенціал, згідно з якими причиною відхилення електродної функції від лінійності при високих концентраціях досліджуваного розчину є зростання концентрації потенціалвизначаючого іона в мембрані в результаті екстракції. При збільшенні концентрації електродноактивної речовини в мембрані верхня та нижнямежі функціонування ІСЕ, як і варто було очікувати, зміщується до більш високих (табл. 3.1) та більш низьких (табл. 3.2) концентрацій відповідно.

Таблиця 3.1 – Залежність верхньої межі виявлення від діелектричної проникності мембранного розчинника та концентрації електродноактивної речовини у мембрані

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ПЛ | ε | Верхня межа виявлення, М |
| СЕАР = 2∙10-3 | СЕАР = 4∙10-3 | СЕАР = 6∙10-3 |
| НБ | 34,8 | 1,4∙10-3 | 2,2∙10-3 | 3,1∙10-3 |
| ДОФ | 5,1 | 7,2∙10-3 | 7,1∙10-3 | 7,1∙10-3 |
| ДНФ | 4,8 | 7,6∙10-3 | 7,5∙10-3 | 7,4∙10-3 |
| ДБС | 4,0 | 8,2∙10-3 | 8,3∙10-3 | 8,3∙10-3 |
| ТКФ | 3,7 | 8,8∙10-3 | 8,7∙10-3 | 8,9∙10-3 |

Таблиця 3.2 – Залежність нижньої межі виявлення від діелектричної проникності мембранного розчинника та концентрації електродноактивної речовини у мембрані

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ПЛ | ε | Нижня межа виявлення, М |
| СЕАР = 2∙10-3 | СЕАР = 4∙10-3 | СЕАР = 6∙10-3 |
| НБ | 34,8 | 7,9∙10-6 | 7,1∙10-6 | 6,3∙10-6 |
| ДОФ | 5,1 | 3,8∙10-6 | 3,6∙10-6 | 3,7∙10-6 |
| ДНФ | 4,8 | 3,2∙10-6 | 3,4∙10-6 | 3,3∙10-6 |
| ДБС | 4,0 | 2,4∙10-6 | 2,3∙10-6 | 2,4∙10-6 |
| ТКФ | 3,7 | 1,7∙10-6 | 1,6∙10-6 | 1,8∙10-6 |

Більш дієвим шляхом пригнічення екстракційного процесу, що спотворює електродну функцію, є заміна нітробензену (ε = 34,8) мало полярними розчинниками : діоктилфталатом (ε = 5,1), динонілфталатом (ε = 4,8), дибутилсебацинатом (ε = 4,0) або трикрезилфосфатом (ε = 3,7).

З рис. 3.5видно, що електродні функції пластифікованих ДОФ полівінілхлоридних мембран на основі асоціатуметиленового фіолетового з визначуваним аніоном мають верхню та нижню межі виявлення, близькі до концентрації 10-2та 10-6М відповідно.

Рисунок 3.5 – Залежність Е – рС для ІСЕ (розчинник– ДОФ), обернених доаніону лаурет сульфату

З рис. 3.6 видно, що електродні функції пластифікованих ДНФ мембранмають верхню та нижню межі, близькі до концентрації 10-2 та 10-6М відповідно.

Рисунок 3.6 – Залежність Е – рС для ІСЕ (розчинник – ДНФ), обернених доаніону лаурет сульфату

З рис. 3.7 видно, що електродні функції пластифікованих ДБС мембранмають верхню та нижню межі, близькі до концентрації 10-2 та 10-6М відповідно.

Рисунок 3.7 – Залежність Е – рС для ІСЕ (розчинник – ДБС), обернених доаніону лаурет сульфату

З рис. 3.8 видно, що електродні функції пластифікованих ТКФ мембранмають верхню та нижню межі, близькі до концентрації 10-2 та 10-6М відповідно.

Рисунок 3.8 – Залежність Е – рС для ІСЕ (розчинник – ТКФ), обернених доаніону лаурет сульфату

Межі виявлення досліджуваних ІСЕ на основі неполярних мембранних розчинників залишаються незмінними при різних концентраціях ЕАР в мембрані (табл. 3.1 та табл. 3.2).

Згідно з даними [40], екстракційні процеси на межі розподілу досліджуваний розчин – мембранний розчинник визначають верхню межу лінійності електродної функції. Автори пояснюють зміщення останньої до більш високих концентрацій при переході від нітробензену до більш мало полярного розчинника зниженням екстракційної здатності мембран. Істотну роль у цих процесах відіграє енергія сольватації визначуваного іона відповідними розчинниками, яка входить до рівняння для коефіцієнта розподілу іона при екстракції. Енергію сольватаціїрозраховують зарівнянням Борна [3.1] :

$ΔG\_{S,i}^{0}=-N\_{A}\frac{e\_{0}^{2}z\_{i}^{2}}{8πε\_{0}r\_{i}}\left(1-\frac{1}{ε}\right)$, [3.1]

де NA – постійна Авогадро (6,022140857∙1023 моль-1),

e0 – заряд електрона (1,6021766208∙10-19 Кл),

zi – заряд іона,

ε0 – діелектрична проникність вакууму (8,8541878176∙10-12 Ф/м),

ri – радіус іона.

На основі рівняння Борнапорівняли енергії сольватації аніону лаурет сульфату полярним і неполярними мембранними розчинниками, які значно відрізняються за діелектричною проникністю. Не дивлячись на те, що ε нітробензену в 9,4 рази перевищує ε найменш полярного розчинника (трикрезилфосфат), енергії сольватації препарату цими розчинниками відрізняються всього в 1,33 рази. На основі подібних розрахунків у роботі [41] зроблено висновок про те, що природа розчинника не здійснює істотного впливу на верхню межу лінійності електродної функції. Однак автори [40, 41] не врахували той факт, що екстракційні процеси на межі розподілу досліджуваний водний розчин – мембранний розчинник відіграють вирішальну роль лише у випадку значної дисоціації іонообмінника (полярний розчинник НБ), у випадку ж сильної асоціації (неполярні розчинники) – електродна поведінка мембрани являє собою функцію ряду факторів : природи мембранного розчинника, заряду протиіона ЕАР, розчинності останньої у воді, іонного обміну аніонів і їх транспорту через мембрану ІСЕ.

Діапазон лінійності має залежність від полярності мембранного розчинника. Ця залежність має подібну природу. Діапазон лінійності та інші характеристики іоноселективних електродів наведені у табл 3.3.

Таблиця 3.3 – Характеристикиіоноселективних електродів

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ПЛ | СЕАР, М | $a$, кут нахилу, мВ/рС | Діапазон лінійності, М | Час відгуку, с | Час життя, діб |
| НБ | 2∙10-3 | 65,9±5,0 | 8,9∙10-4-9,3∙10-6 | 45-60 | 5-10 |
| 4∙10-3 | 65,9±4,6 | 9,9∙10-4-8,4∙10-6 | 45-60 | 5-10 |
| 6∙10-3 | 65,9±4,0 | 1,2∙10-3-7,4∙10-6 | 45-60 | 5-10 |
| ДОФ | 2∙10-3 | 65,1±2,3 | 5,2∙10-3-4,7∙10-6 | 40-55 | 45-50 |
| 4∙10-3 | 65,1±2,4 | 5,1∙10-3-4,6∙10-6 | 40-55 | 45-50 |
| 6∙10-3 | 65,1±2,3 | 5,2∙10-3-4,5∙10-6 | 40-55 | 45-50 |
| ДНФ | 2∙10-3 | 64,8±2,0 | 5,6∙10-3-4,3∙10-6 | 45-60 | 50-55 |
| 4∙10-3 | 64,8±2,1 | 5,4∙10-3-4,1∙10-6 | 45-60 | 50-55 |
| 6∙10-3 | 64,9±2,1 | 5,5∙10-3-4,2∙10-6 | 45-60 | 50-55 |
| ДБС | 2∙10-3 | 64,3±1,9 | 6,3∙10-3-3,4∙10-6 | 40-55 | 45-50 |
| 4∙10-3 | 64,3±1,7 | 6,2∙10-3-3,4∙10-6 | 40-55 | 45-50 |
| 6∙10-3 | 64,3±2,0 | 6,2∙10-3-3,5∙10-6 | 40-55 | 45-50 |
| ТКФ | 2∙10-3 | 64,1±1,3 | 6,8∙10-3-2,7∙10-6 | 35-50 | 40-45 |
| 4∙10-3 | 64,1±1,4 | 6,7∙10-3-2,8∙10-6 | 35-50 | 40-45 |
| 6∙10-3 | 64,1±1,3 | 6,9∙10-3-2,9∙10-6 | 35-50 | 40-45 |

Час відгуку ІСЕ визначено методом занурення при зміні концентрації потенціалвизначаючого іона на порядок і становить при малих концентраціях (10-6-10-4 М) 35-60 с, при високих концентраціях порядку 10-3-10-2 М – 20-40 с. Дрейф потенціалу таких електродів протягом доби становить 3-7. Час життя ІСЕ на основі неполярних розчинників становить40-50 діб, а для НБ– 5-10 діб.

Обмежений час життя електродів можна пояснити декількома причинами [41]. Полярні розчинники, такі як НБ, більш леткі, ніж неполярні розчинники, а отже, фаза мембрани збіднюється розчинником, і це призводить до порушення її структури.

Для визначення часу життя ІСЕ та статистичної обробки будують калібрувальні графіки декілька разів, за якими розраховують значення $a$ та $b$ за рівнянням $y=a∙x+b$, а також величину достовірності апроксимації лінійної частини графіку. За цими даними роблять регресійний аналіз для розрахунку довірчого інтервалу (табл. 3.4).

Таблиця 3.4 – Результати регресійного аналізу калібрувальних графіків у відповідних інтервалах лінійності(P = 0,95; n = 5)

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ПЛ | СЕАР, М | $$\overbar{a}\pm Δa$$ | $$\overbar{b}\pm Δb$$ | $$S\_{a}^{2}$$ | $$S\_{b}^{2}$$ | R2 |
| НБ | 2∙10-3 | 65,9±5,0 | 1030,6±9,9 | 16,46 | 63,71 | 0,9905 |
| 4∙10-3 | 65,9±4,6 | 980,6±9,6 | 13,58 | 59,94 | 0,9925 |
| 6∙10-3 | 65,9±4,0 | 930,6±9,1 | 10,56 | 53,99 | 0,9941 |
| ДОФ | 2∙10-3 | 65,1±2,3 | 877,4±7,9 | 3,45 | 40,58 | 0,9962 |
| 4∙10-3 | 65,1±2,4 | 827,4±7,8 | 3,59 | 39,65 | 0,9965 |
| 6∙10-3 | 65,1±2,3 | 777,4±7,7 | 3,34 | 38,11 | 0,9964 |
| ДНФ | 2∙10-3 | 64,8±2,0 | 726,2±7,4 | 2,51 | 35,73 | 0,9977 |
| 4∙10-3 | 64,8±2,1 | 676,2±7,4 | 2,73 | 35,33 | 0,9973 |
| 6∙10-3 | 64,9±2,1 | 626,2±7,3 | 2,78 | 34,28 | 0,9974 |
| ДБС | 2∙10-3 | 64,3±1,9 | 574,2±6,7 | 2,28 | 29,04 | 0,9985 |
| 4∙10-3 | 64,3±1,7 | 524,2±6,8 | 1,92 | 29,45 | 0,9983 |
| 6∙10-3 | 64,3±1,9 | 474,2±6,8 | 2,33 | 29,72 | 0,9986 |
| ТКФ | 2∙10-3 | 64,1±1,3 | 423,5±6,7 | 1,11 | 28,59 | 0,9991 |
| 4∙10-3 | 64,1±1,4 | 373,5±6,1 | 1,21 | 23,93 | 0,9992 |
| 6∙10-3 | 64,1±1,3 | 323,4±6,3 | 1,16 | 25,75 | 0,9991 |

З отриманих даних видно, що кращі електрохімічні характеристики, а саме межі виявлення та діапазон лінійності відгуку, встановлені для іоноселективного електроду, пластифікованого трикрезилфосфатом, незалежно від концентрації електродноактивної речовини у діапазоні 2∙10-3-6∙10-3, що обумовлено найнижчою полярністю. Тому для визначення аніону лаурет сульфату натрію рекомендовано використовувати іоноселективний електрод, пластифікований трикрезилфосфатом.

## 3.5 Склад та опис шампуню

Шампунь «Чиста лінія»

Склад : Aqua; Sodium Laureth Sulfate; Cocamide DEA; Sodium Chloride; Achillea Millefolium Extract; Chamomilla Recutita (Matricaria) Flower Extract; Chelidonium Majus Extract; Hydrolyzed Wheat Protein; Hypericum Perforatum Flower/Leaf/Stem Extract; Laurdimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein; Urtica Dioica (Nettle) Leaf Extract; Urtica Dioica (Nettle) Leaf Powder; Citric Acid; Cocamidopropyl Betaine; Disodium EDTA; Glycerin; Methylchloroisothiazolinone; Methylisothiazolinone; Parfum; PEG-7 Glyceryl Coconate; Phenoxyethanol; Polyquaternium-10; Sodium Benzoate; Benzyl Salicylate; Butylphenyl Methylpropional; Hexyl Cinnamal; Limonene; Linalool; CI 14720; CI 19140; CI 42090.

Прозора рідина зеленого кольору з характерним запахом.

Фасування :250 або 400 мл.

Виробник : ТОВ «Інтерфіл» Україна, 88000, м. Ужгород, вул. О. Кошового, буд. 6 на замовлення ТОВ «Юнілівер Україна», 04119, Україна, м. Київ, вул. Дегтярівська, 28-Т, літера А.

Умови зберігання : при температурі від +5 °Сдо +25 °С.

ТУ У 20.4-34022671-011:2017.

## 3.6 Розробка методики кількісного визначення аналізованого аніону у розчині миючого засобу та визначення аналітичних характеристик розробленого електроду

Для визначення концентрації аніону лаурет сульфату наважку миючого засобу масою 2,5000 г відважують на аналітичних вагах, кількісно переносять у мірну колбу об’ємом 1000,0 мл додають приблизно 900 мл дистильованої води, перемішують до повного розчинення миючого засобу та доводять дистильованою водою до мітки. Відбирають аліквоту об’ємом 100,0 мл у хімічний стакан, у який помішають іоноселективний електрод з найкращими електрохімічними показниками (пластифікований трикрезилфосфатом), хлоросрібний електрод порівняннята датчик температури, підключені до іономіру.

Визначають концентрації в десяти паралельних розчинах миючого засобу трьома методами : методом градуювального графіку, методом стандартних добавок та методом подвійних стандартних добавок.

За методом градуювального графіку спочатку будують калібрувальну криву для іоноселективного електроду. Визначають потенціал ІСЕ у розчині, на графіку проводять пряму, паралельну осі х до перетину з графіком, від точки перетину опускають перпендикуляр на вісь х (рис. 3.9) та зі знайденого значення рС розраховують концентрацію.

Рисунок 3.9 – Знаходження концентрації аніону лаурет сульфату за градуювальним графіком

За методами стандартних та подвійних стандартнихдобавоквимірюють потенціал (Е1) аліквотирозчину миючого засобу (Vа = 50 мл), піпеткою вводять добавки (Сд = 8∙10-3 М) стандартного розчину лаурет сульфату по 2 мл (Vд), після кожної добавки вимірюють електродний потенціал (Е2, Е3). Концентрацію аніону Сі в аналізованій пробі визначають методом стандартних добавок при відомій крутизні електродної функції, а також методом подвійних стандартних добавок, використовуючи дані, які пов’язують параметр R [3.2, 3.3] зі співвідношенням Сі/С :

$R=\frac{E\_{3}-E\_{2}}{E\_{2}-E\_{1}}$, [3.2]

$R=\frac{lg\frac{V\_{а}C\_{і}+2V\_{д}C\_{д}}{\left(V\_{а}+2V\_{д}\right)C\_{і}}}{lg\frac{V\_{а}C\_{і}+V\_{д}C\_{д}}{\left(V\_{а}+V\_{д}\right)C\_{і}}}$ [3.3]

Розраховані трьома методами концентрації представлені у табл. 3.5.

Таблиця 3.5 – Концентрації аналізованого аніону у розчині миючого засобу(P = 0,95; n = 10)

|  |  |
| --- | --- |
| № | Сі, моль/л за методом |
| Градуювального графіка | Стандартних добавок | Подвійних стандартних добавок |
| 1 | 8,8∙10-4 | 8,4∙10-4 | 7,5∙10-4 |
| 2 | 9,0∙10-4 | 7,9∙10-4 | 7,3∙10-4 |
| 3 | 9,1∙10-4 | 8,3∙10-4 | 8,1∙10-4 |
| 4 | 8,5∙10-4 | 7,8∙10-4 | 8,0∙10-4 |
| 5 | 8,7∙10-4 | 8,7∙10-4 | 7,7∙10-4 |
| 6 | 8,6∙10-4 | 8,1∙10-4 | 8,3∙10-4 |
| 7 | 8,1∙10-4 | 7,7∙10-4 | 8,5∙10-4 |
| 8 | 7,5∙10-4 | 8,6∙10-4 | 8,6∙10-4 |
| 9 | 7,3∙10-4 | 8,5∙10-4 | 8,4∙10-4 |
| 10 | 7,8∙10-4 | 8,3∙10-4 | 8,9∙10-4 |

Близькість середніх результатів (табл. 3.6), розрахованих за даними (табл. 3.5), визначення аніону лаурет сульфату дозволяють зробити висновок про правильність даних, одержаних при аналізі за допомогою розроблених методик.

Таблиця 3.6 – Аналітичні характеристики іоноселективного електрода, отримані трьома методами у миючому засобі

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Метод | $\overbar{С}$, М | S2 | S | Sr | $$\overbar{С}\pm ΔС$$ |
| Градуювального графіка | 8,3∙10-4 | 4,0∙10-9 | 6,3∙10-5 | 7,6∙10-2 | 8,3∙10-4±5∙10-5 |
| Стандартних добавок | 8,2∙10-4 | 1,2∙10-9 | 3,4∙10-5 | 4,2∙10-2 | 8,2∙10-4±2∙10-5 |
| Подвійних стандартних добавок | 8,1∙10-4 | 2,6∙10-9 | 5,1∙10-5 | 6,3∙10-2 | 8,1∙10-4±4∙10-5 |

Величини довірчих інтервалів для методу стандартних добавок менші, ніж величина довірчого інтервалу результатів для методу градуювального графіка та подвійних стандартних добавок, отже, одержані більш надійні результати.

Метрологічні характеристики розроблених методик визначення натрій лаурет сульфату в шампуні «Чиста лінія» свідчать про високу відтворюваність і правильність результатів аналізу. Запропоновані методики характеризуються високою чутливістю та точністю, експресністю і можуть бути рекомендовані для апробації в лабораторіях.

# 4ОХОРОНА ПРАЦІ

Експериментальна частина проводилась в університеті, в хімічних лабораторіях № 302. Перед початком роботи науковим керівником було проведено інструктаж з охорони праці та пожежної безпеки за інструкцією № 156 з Охорони праці та пожежної безпеки № 62.

Основні шкідливі та небезпечні фактори : електроприлади та комп’ютер, пожежо- та вибухонебезпечні речовини, органічні сполуки (кислоти, луги, розчинники), скляний посуд.

Правила техніки безпеки під час знаходження в лабораторії.

На робочому столі повинні знаходитися лише предмети, необхідні для проведення роботи. Портфелі, сумки, одяг й інші речі необхідно залишати 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 з отруйними і летючими речовинами, в тому числі випарювання, необхідно проводити тільки у витяжній шафі. При цьому голова працюючого повинна знаходитися поза шафою. Роботу з легкозаймистими речовинами треба проводити подалі від вогню, а їдкими лугами і концентрованими кислотами користуватися з великою обережністю, щоб уникнути хімічних опіків і ушкодження одягу [42].

Працювати необхідно тільки на працюючому устаткуванні. Не можна лишати працюючі прилади без догляду.

Правила техніки безпеки при роботі з електроприладами

Перед включенням електроприладу необхідно перевірити шнур на наявність механічних порушень [43]. Електроприлади мають бути надійно заземлені. Не можна працювати з електроприладами вологими руками, а також залишати електроприлад без нагляду. Після завершення роботи треба перевірити, чи всі прилади вимкнені. При виявленні чи виникненні несправності в електроприладі потрібно негайно повідомити викладача та викликати електрика, що обслуговує прилад. Категорично забороняється виконувати будь-які ремонтні роботи самостійно [44].

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.

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 [45].

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 відключити 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 до систем запобігання пожежі, пожежного захисту, а також до попередження вибуху і захисту від нього [46].

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 по можливості повинно бути установлене в ізольованих приміщеннях чи на відкритих майданчиках;
6. використовувати герметичне устаткування і тари для спалимих речовин;
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 [47].

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

У випадку виникнення пожежі для її гасіння необхідно застосовувати вогнегасники, пісок, ковдру (грубошерстий або азбестовий рушник), мокру ганчірку тощо. При спалаху розчинних у воді пальних рідин (спирт, ацетон) для гасіння можна використовувати велику кількість води; при горінні нерозчинних у воді рідин (бензин, петролейний ефір) для гасіння не можна застосовувати воду, а треба використовувати азбест, пісок, грубошерсті ковдри. Не можна бігти в одязі, що горить [45, 47].

Перша домедична допомога

1) При ураженні електричним струмом, що діє на постраждалого, необхідно загасити спиртовий пальник; якщо зайнявся одяг, то потрібно накрити ділянку, яка горить, підручним предметом (рушник, халат, піджак) або постраждалий має лягти на підлогу і перекочуватися, намагаючись загасити вогонь. Після цього постраждалому надати медичну допомогу [48, 49].

2) При відсутності після електротравми у постраждалого пульсу і дихання, терміново здійснюють 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, встановленій 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 промити постраждале місце спочатку проточною водою, а потім обробити розчином натрій гідрокарбонату.

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

8) Якщо кислоти або луги потраплять у очі, слід миттєво їх промити дистильованою водою, а потім обробити 1 %-им розчином натрій гідрокарбонату у випадку потрапляння кислоти. При потраплянні лугу обробляти потрібно 1 %-им розчином борної кислоти, після чого знову старанно промити дистильованою водою.

9) При порізах склом видалити його уламки з рани, змазати 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 [50].

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 електродноактивну речовинуаніону лаурет сульфатуз катіоном метилового фіолетового.

2. Розроблено плівкові іоноселективні електроди, обернені до аніону лауретсульфату,з мембранами на основі нітробензену і неполярних пластифікаторів та визначено електрохімічні характеристикисконструйованихІСЕ;

3. Виконано порівняльне дослідження функціонування іоноселективних електродівз мембранними розчинниками різної полярності та створено електрод з найкращими електрохімічними характеристиками.

4. Встановлено кореляційні залежності : між верхньою і нижньою межамивиявлення тадіелектричною проникністюмембранних розчинників; між верхньою і нижньою межамивиявлення та концентрацією електродноактивної речовини у мембрані.

5. Розроблено методики кількісного визначення лаурет сульфату зі застосуванням сконструйованого ІСЕ, який має найкращі електрохімічні властивості, в шампуні «Чиста лінія» методами градуювального графіка (довірчімежі : 8,3∙10-4±5∙10-5, Sr = 7,6∙10-2), стандартних добавок (8,2∙10-4±2∙10-5, Sr = 4,2∙10-2) і подвійних стандартних добавок (8,1∙10-4±4∙10-5, Sr = 6,3∙10-2) та порівняно їх аналітичні характеристики.

# ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

Розроблені методики потенціометричного визначення та сконструйованііоноселективні електродирекомендуються для визначення концентрації аніону (2-(2-додецилокси)етокси)етилсульфату в шампунях,миючих засобах та стічних водах.

Запропоновані методики кількісного визначення аніону лаурет сульфату відрізняються відтворюваністю результатів, відсутністю величин, які випадають, можливістю визначення у розбавлених водних розчинах шампунів, миючих засобів, характеризуються достатньою чутливістю і точністю.

Вивчені закономірності можна застосовувати при розробці ІСЕ, обернених до інших біологічно-активних речовин і поверхнево-активних речовин, та використовувати для їх визначення у реальних об’єктах.

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

# ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Шевчук И. А., Симонова Т. Н. Ионоселективные электроды в анализе природных и промышленных объектов : учебное пособие. Донецк : Норд-компьютер, 2017. 271 с.

2. Новиков Г. И. Общая и экспериментальная химия : учебное пособие для вузов. Минск : Современная школа, 2007. 360 с.

3. Луганська О. В., Омельянчик Л. О. Фізико-хімічніметодианалізу :навчальний посібник.Запоріжжя :ЗНУ, 2008. 235 с.

4. Malon A. Improving the detection limit of anion-selective electrodes. USA : *AnalyticalChemistry*, 2017. Vol. 75.№ 3. P. 365-371.

5. Чистяков В. П., Алексеева Е. И. Применение ионоселективных электродов для количественного определения ионов в растворах. Санкт-Петербург :*ВестникФГБОУ*, 2017. Т. 15.№ 5. C. 140-143.

6. Bereczki R. How to assess the limits of ion-selective electrodes : method for the determination of the ultimate span, response range, and selectivity coefficients of neutral carrier-based cation selective electrodes.USA :*AnalyticalChemistry*, 2016. Vol. 78.№ 3. P. 942-950.

7. Чернова С. П. Определение содержания нитрат-ионов в воде, фруктах и овощах с помощью потенциометрического метода. Москва :*ВестникВИЭСХ*, 2018. Т. 96.№ 1. C. 107-108.

8. Peshkova M. A. Obtaining Nernstian response of Ca-selective electrode in a broad concentration range by tuned Galvanostatic polarization.USA :*AnalyticalChemistry*, 2018. Vol. 80.№ 5. P. 181-187.

9. Михельеон К. Н. Ионоселективные электроды с чувствительностью в сильно разбавленных растворах.Москва :*Журналаналитическойхимии*, 2017. Т. 65.№ 2. C. 116-120.

10. Bedlechowicz-Sliwakowska I. Optimal external current for compensating zero-current ion fluxes through polymeric membrane ion-selective electrodes.Chicago : PittconTechnicalProgram, 2017. 1710 p.

11. Химическиесенсоры /заред. Ю. Г. Власов. Москва : Наука, 2011. 399 с.

12. Михельсон К. Н. Электрохимические сенсоры на основе ионофоров : современное состояние, тенденции, перспективы.Москва :*Российский Химический Журнал*, 2008. Т. 52.№ 2. C. 30-36.

13. Печенкина И. А., Михельсон К. Н. Материалы мембран ионоселективных электродов на основе ионофоров : проблемы и достижения. Москва : *Электрохимия*, 2015. Т. 51.№ 2. C. 115-126.

14. Данилова Е. А., Ольшанская Л. Н. Влияние состава полимерной электродной мембраны на работу никель-селективного электрода в процессе анализа экотоксикантов.Москва :*ЖурналАналитическойХимии*, 2016. Т. 65. C. 20-27.

15. Kharitonov S. V. Ion selective electrodes in medicinal drug determination.Brazil :*Successchemistry*, 2017. Vol. 76.№ 4. P. 398-432.

16. НемиловаМ. Ю., ШведенеН. В., МихалёвО. В. Новые металлокомплексные системы как электродноактивные компоненты мембран ионоселективных электродов.Москва :*Координационная Химия*, 2017. Т. 43.№ 11. C. 668-675.

17. Данилова Е. А., Хомутова Т. Ю. Влияние температуры на работу никельселективного электрода в разбавленных растворах.Санкт-Петербург : *ВестникФГБОУ*, 2017. Т. 21.№ 2. C. 664-666.

18. ChebotarevV. K., PasekaA. E., TerentyevR. A. Forecast to choose indicate electrodes in potentiometric titrations. New York : *Chemistry*, 2018. Vol. 78.№ 3. P. 190-193.

19. Bayandin V., Shaglaeva N. New ion-exchange materials based on copolymers of divinylsulfide.Sochy :*Ion transport in organic and inorganic membranes*, 2019. Vol. 10.№ 3. P. 35-38.

20. Kulapina E. G. Practical using potentiometric sensors for detergents. USA : *Materialdiagnostic*, 2016. Vol. 82.№ 12. P. 8-15.

21. Шабарин А. А., Матюшкина Ю. И. Ионометрическое определение кадмия в виде анионных комплексов. Москва : *Журнал Аналитической Химии*, 2017. Т. 75.№ 9. C. 210-216.

22. Решетняк Е. А., Чернышёва О. С., Мчедлов-Петросян Н. О. Предмицеллярная агрегация в водно-солевых растворах алкилсульфонатов и додецилсульфата натрия.Москва :*Коллоидныйжурнал*, 2016. Т. 78.№ 5. C. 602-606.

23. Golubenko D. Development of anionexchange membrane based on grafted copylimer of polystyrene and uvirradiatedpolymethylpentene.Sochy : *Iontransportinorganicandinorganicmembrane*s, 2019. Vol. 10.№ 3. P. 83-87.

24. РахманькоЕ. М., МатвейчукЮ. В. Влияниестерическойдоступностиобменногоцентравысшихчетвертичныхаммониевых солей и природы пластификатора на характеристики электродов, обратимых к двухзарядным анионам. Иваново :*Химияихимическаятехнология*, 2016. Т. 59.№ 1. C. 9-13.

25. Matveichuk Y. V. Direct potentiometric determination of cobalt and zinc in foods and natural objects using ion-selective electrodes based on higher quaternary ammonium salts. USA :*Analytical Chemistry*, 2016. Vol. 83.№ 1. P. 33-38.

26. Szigeti Z. Approaches to improving the lower detection limit of polymeric membrane ion-selective electrodes.Weinheim :*Electroanalysis*, 2018. Vol. 18.№ 6. P. 257-265.

27. КристианГ. Аналитическаяхимия.Москва :БИНОМ, 2009. 510 с.

28. Kayumov R., Sanginov E. Physico-chemical properties of protonated and salt forms of the Nafion membranes plasticized with aprotic solvents.Sochy : *Iontransportinorganicandinorganicmembranes*, 2019. Vol. 10.№ 3. P. 109-113.

29. Аронбаев С. Д. Модификация прямого потенциометрического метода определения ионов натрия в технологических и сбросных растворах гидрометаллургических производств. Новосибирск :*Научный журнал Менделеев*, 2019. Т. 2.№ 2. C. 114-117.

30. Коваганко В. Н. Физико-химические методы анализа. Минск :БГТУ, 2018. 104 с.

31. Chumbimuni-Torres K. Y. Solid contact potentiometric sensors for trace level measurements.USA :*Analytical Chemistry*, 2016. Vol. 78.№ 9. P. 318-322.

32. Bedlechowicz I. Calcium ion-selective electrodes under galvanostatic current control.USA :*Analytical Chemistry*, 2017. Vol. 108.№ 4. P. 836-839.

33. Butylskii D., Chuprynina D. Membrane specific permselectivity in mixed solutions.Sochy :*Ion transport in organic and inorganic membranes*, 2019. Vol. 10.№ 3. P. 58-61.

34. Lingenfelter P. Time-dependent phenomena in the potential response of ion-selective electrodes treated.USA :*Analytical Chemistry*, 2018. Vol. 78.№ 5. P. 783-791.

35. Kucza W. EIS simulations for ion-selective site-based membranes by a numerical solution of the coupled Nernst-Planck-Poisson equations.Leicester :*Electrochimica Acta*, 2016. Vol. 8.№ 8. P. 416-420.

36. Москвичев Ю. А., Фельдблюм В. Ш. Химия в нашей жизни, продукты органического синтеза и их применение.Ярославль : ЯГТУ, 2007. 411 с.

37. Байулеску Г., Кошофрец В. Применение ионоселективных мембранних электродов в органическом анализе.Москва :Мир, 1980. 230 с.

38. Hassan S., Elsayes M. Liquid membrane electrode for direct and potentiometric titration of strychnine.USA :*Analytical chemistry*, 1979. Vol. 51.№ 11. P. 1651-1654.

39. Mitsana-Popazoglou A., Christopoulos T. K., Diamandis E. P. Construction of ion-selective electrodes for chlorpromazine, amitriptyline, propantheline and meperidine : analyticalstudy and application to pharmaceutical analysis.Strathclyde :*Analyst*, 1985. Vol. 110.№ 9. P. 1091-1094.

40. Репин В. А., Егоров В. В., Старобинец Г. Д. Прямое потенциометрическое определение некоторых физеологически активных аминов в фармацевтических рецептурах с помощью ионоселективных электродов. Москва :*Журнал аналитической химии*, 1988. Т. 43.№ 7. C. 1318-1322.

41. Ткач В. И., Глухова О. И., Цыганок Л. П. Ионоселективный электрод на аминазин и его электродные характеристики.Москва :*Журнал аналитической химии*, 1991. Т. 46.№ 7. C. 1330-1334.

42. Минкина М. М., Локтионова Е. Г. Охрана труда в химической лаборатории. Москва :*Экология России : на пути к инновациям*, 2015. № 11. C. 27-30.

43. Графкина М. В. Охрана труда в непроизводственной сфере : учебное пособие. Москва : Форум, 2013. 320 с.

44. Халин Е. В. История и результаты исследований по электробезопасности.Москва :*Вестник ВИЭСХ*, 2015. № 1. C. 24-28.

45. Лазаренков А. М., Калиниченко В. А. Охрана труда : учебное пособие для вузов.Минск : ИВЦ Минфин, 2015. 464 с.

46. Радченко С. А. Охрана труда в образовательных учреждениях : учебно-методическое пособие.Тула : ФГБОУ ВПО «Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого», 2012. 113 с.

47. Зеркалов Д. В. Охоронапраці в галузі :навчальний посібник.Київ : Основа, 2011. 551 с.

48. Гетьман В. В. Первая доврачебная помощь в экстремальных ситуациях.Минск : Охрана труда, 2014. 28-32 с.

49. Быстров В. П. Сборник нормативных документов и актов по охране труда предприятия, учреждения, организации, учебного заведения.Симферополь : НАТА, 2014. 176 с.

50. Желібо Е. Н., Заверуха Н. В., Зацерний В. В. Безпекажиттєдіяльності :навчальний посібник / за ред. Е. П. Желібо, В. М. Пічі. Київ :Каравела, 2016. 320 с.

**Декларація**

 **академічної доброчесності**

 **здобувача ступеня вищої освіти ЗНУ**

Я, Мелещенко Володимир Олександрович, студент 2 курсу,
форми навчання денна, факультету біологічного,
спеціальність 102 «Хімія», адреса електронної поштиvovchik357@gmail.com,підтверджую, що написана мною кваліфікаційна робота на тему «Електрохімічні та аналітичні характеристики рідинного електрода з мембраною на основі нітробензену та оберненого до аніону
(2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату»

відповідає вимогам академічної доброчесності та не містить порушень, що визначені у ст. 42 Закону України «Про освіту», зі змістом якихознайомлений;

* заявляю, що надана мною для перевірки електронна версія роботи є ідентичною її друкованій версії;

 згоден/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 27.12.19 Підпис\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ ПІБ МелещенкоВ.О.

Дата 27.12.19 Підпис\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ ПІБЛуганськаО.В.