**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

**ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**БІОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

**Кафедра хімії**

**Кваліфікаційна робота / проект**

**магістра**

на тему ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ТА АНАЛІТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ РІДИННОГО ІОНОСЕЛЕКТИВНОГО ЕЛЕКТРОДА З МЕМБРАНОЮ НА ОСНОВІ НІТРОБЕНЗЕНА І ОБЕРНЕНОГО ДО КАТІОНА ДИОКТИЛДИМЕТИЛАМОНІЙ ХЛОРИДА

Виконав: студент 2 курсу, групи 8.1028

спеціальності 102 Хімія

освітньої програми Хімія

Тоцький Д.С.

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

Рецензент професор, д. б. н. Бражко О.А.

Запоріжжя

2023

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

**ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

|  |
| --- |
| Біологічний факультет |
| Кафедра хімії |
| Рівень вищої освіти магістр |
| Спеціальність 102 Хімія |
| Освітня програма Хімія |

|  |  |
| --- | --- |
| **ЗАТВЕРДЖУЮ** |  |
| Завідувач кафедри хімії,д.б.н., проф. |  |
|  О.А. Бражко |
| «17» |  | жовтня | 2022 року |

|  |
| --- |
| **ЗАВДАННЯ**НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЄКТ) СТУДЕНТОВІ |
| Тоцькому Данилу Сергійовичу |
|  |
| 1. Тема роботи | Електрохімічні та аналітичні характеристики рідинного іоноселективного електрода з мембраною на основі нітробензена і оберненого до катіона диоктилдиметиламоній хлорида |
| керівник роботи | доцент, канд. хім. наук Луганська О.В. |
| затверджена наказом ЗНУ від | « | 01 | » | травня | 2023 р. | № | 644-с |
| 2. Строк подання студентом роботи | 28 листопада 2023 року |
| 3. Вихідні дані до роботи | огляд наукової літератури, щодо електрохімічних |
| та аналітичних характеристик іоноселективних електродів |
| 4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно |
| розробити): | розробити іоноселективний електрод з мембраною на основі  |
| нітробензена і оберненого до катіона диоктилдиметиламоній хлорида та  |
| визначити його електрохімічні та аналітичні характеристики  |
| 5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов’язкових креслень): 17 рисунків, 6 таблиць. |

6. Консультанти розділів роботи

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Розділ | Прізвище, ім’я, по-батькові та посада консультанта | Підпис, дата |
| завдання видав | завдання прийняв |
| 4 | Перетятько В.В. к.пед.н., доцент кафедри хімії | Жовтень 2022 | Травень 2023 |

7. Дата видачі завдання 17 жовтня 2022

**КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| №з/п | Назва етапів кваліфікаційної роботи | Строк виконання етапів роботи | Примітки |
| 1. | Огляд літературних джерел. Написання відповідного розділу роботи | жовтень − грудень 2022 | Виконано |
| 2. | Вивчення, засвоєння методик дослідження. Написання відповідного розділу роботи | січень – лютий 2023 | Виконано |
| 3. | Засвоєння правил техніки безпеки під час виконання експериментальної частини. Написання відповідного розділу роботи | квітень − березень 2023 | Виконано |
| 4. | Проведення експериментальних досліджень. Оформлення результатів експерименту (таблиці, рисунки). Написання відповідного розділу роботи | травень, червень, вересень 2023 | Виконано |
| 5. | Оформлення кваліфікаційної роботи.Передзахист роботи | жовтень − листопад 2023 | Виконано |
| 6. | Рецензування кваліфікаційної роботи | грудень 2023 | Виконано |
| 7. | Захист кваліфікаційної роботи | грудень 2023 | Виконано |

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Студент |  |  |  | Д.С. Тоцький |
|  |  |  |  |  |
| Керівник роботи |  |  |  | О.В. Луганська |
|  |  |  |  |  |
| **Нормоконтроль пройдено** |
| Нормоконтролер |  | \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ |  | В.В. Перетятько |

РЕФЕРАТ

В роботі 59 сторінок, 6 таблиць, 17 рисунків, було використано 50 літературних джерел, з них 14 на англійській мові.

Об’єктом дослідження є катіон диоктилдиметиламоній хлорид.

Предметом дослідження є електрохімічні та аналітичні характеристики іоноселективного електрода, оберненого до катіона диоктилдиметиламоній хлорида.

Мета даної роботи: синтезувати електродноактивну речовину катіона диоктилдиметиламоній хлорида з аніоном молібдофосфатної кислоти; порівняти електродні властивості іоноселективного електродa з мембранними розчинниками різної полярності; встановити кореляційні залежності між верхньою і нижньою межами виявлення та діелектричною проникністю мембранного розчинника; створити електрод з найкращими електрохімічними характеристиками та застосувати при розробці методик кількісного визначення в реальному об’єкті **«**DEZODENT VAC**».**

Використана апаратура: аналітичні ваги II класу, техно-хімічні ваги, хімічний посуд, рН-метр.

Методи досліджень: теоретичний, розрахунковий, експериментальний, комп’ютерні програми (Microsoft Office Excel, ChemDraw, ChemBioDraw Ultra 14), електрохімічний (метод прямої потенціометрії), метод градуювального графіка, метод стандартних добавок, метод статистичної обробки.

ІОННИЙ АСОЦІАТ, МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ КАТІОННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН, ІОНОСЕЛЕКТИВНИЙ ЕЛЕКТРОД, МЕТОД ГРАДУЮВАЛЬНОГО ГРАФІКА, МЕТОД СТАНДАРТНИХ ДОБАВОК, нІТРОБЕНЗЕН, КАТІОН ДИОКТИЛДИМЕТИЛАМОНІЙ ХЛОРИД, МОЛІБДоФОСФАТНА КИСЛОТА.

ABSTRACT

In the work has 59 pages, 6 tables, 17 figures, 50 literary sources were used, 14 of them in English.

The object of research is the dioctyldimethylammonium chloride cation.

The subject of the study is the electrochemical and analytical characteristics of the ion-selective electrode reversed to the dioctyldimethylammonium chloride cation.

The purpose of this work: to synthesize an electrode-active substance dioctyldimethylammonium chloride cation with molybdenum phosphate anion; compare electrode properties with membrane solvents of different polarity; to establish correlational dependences between the upper and lower limits of detection and the dielectric constant of the membrane solvent; create an electrode with the best electrochemical characteristics and apply in the development of quantitative determination techniques in a real object "DEZODENT VAC".

Used equipment: II class analytical scales, techno-chemical scales, chemical vessels, pH meter.

Research methods: theoretical, computational, experimental, computer programs (Microsoft Office Excel, ChemDraw, ChemBioDraw Ultra 14), electrochemical (direct potentiometry method), callibration graph method, standard addition method, statistical processing method.

ION ASSOCIATE, METHODS FOR THE DETERMINATION OF CATIONIC SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES, ION-SELECTIVE ELECTRODE, CALLIBARATION GRAPH METHOD, METHOD OF STANDARD ADDITIVES, NITROBENZENE, DIOCTYLDIMETHYLAMMONIUM CHLORIDE CATION, MOLYBDOPHOSPHATE ACID.

ЗМІСТ

[ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ 7](#_Toc151929254)

[ВСТУП 8](#_Toc151929255)

[1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ ПО ЗАСТОСУВАННЮ ІОНОСЕЛЕКТИВНИХ ЕЛЕКТРОДІВ 11](#_Toc151929256)

[1.1 Історія виникнення рідинних ioнoсeлeктивних eлeктpoдiв 11](#_Toc151929257)

[1.2 Загальна характеристика ІСЕ 13](#_Toc151929258)

[1.3 Фактори, що впливають на функціонування іоноселективних електродів 19](#_Toc151929259)

[1.4 Області застосування іоноселективних електродів 21](#_Toc151929260)

[2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ 23](#_Toc151929261)

[2.1 Характеристика об’єкта та предмета дослідження 23](#_Toc151929262)

[2.2 Методи дослідження 26](#_Toc151929263)

[2.3 Статистична обробка експериментальних даних 31](#_Toc151929264)

[3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА 33](#_Toc151929265)

[3.1 Синтез електродноактивної речовини та мембран для іоноселективних електродів 33](#_Toc151929266)

[3.2 Конструювання та підготовка до роботи іоноселективних електродів 34](#_Toc151929267)

[3.3 Залежність електрохімічних характеристик іоноселективного електрода від ряду факторів 36](#_Toc151929268)

[3.4 Методика кількісного визначення диоктилдиметиламоній хлорида у дезінфікуючому засобі «DEZODENT VAC» 43](#_Toc151929269)

[4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ 46](#_Toc151929270)

[ВИСНОВКИ 52](#_Toc151929271)

[ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ 53](#_Toc151929272)

[ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ 54](#_Toc151929273)

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

ДБС – дибутилсебацинат

ДНФ – динонілфталат

ДОФ – діоктилфталат

ЕАР – електродноактивна речовина

ЕРС - електрорушійна сила

ІА – іонний асоціат

ІСЕ – іоноселективні електроди

ЧАС – четвертинні амонієві сполуки

ПАР – поверхнево-активна речовина

ПВХ – полівінілхлорид

ПЛ – пластифікатор

ТКФ – трикрезилфосфат

МФК – молібдофосфатна кислота

НБ – нітробензен

ε – діелектрична проникність

# ВСТУП

 Для прямого отримання інформації про хімічний склад різних об’єктів в промисловості, сільському господарстві, медицині, довкіллю, в ряді галузей наукових досліджень знаходять застосування хімічні сенсори, одним з основних класів яких є *іоноселективні електроди* (ІСЕ - датчик, який надає інформацію про концентрацію аналізованого об’єкта). У багатьох випадках при використанні ІСЕ вдається зекономити час, так як виключаються такі трудомісткі процеси як фільтрування, дистиляція або екстракція. З точки зору апаратурного оформлення можна обійтись без дорогих інтеграторів, перетворювачів і т.д.

На сьогоднішній день ІСЕ з рідинними пластифікованими мембранами знайшли велике застосування в потенціометричному титруванні та іонометрії, загалом для визначення різних аніонів та катіонів. Особливо інтенсивно розвивається застосування ІСЕ для визначення різноманітних органічних сполук.

Одною з перспективних областей застосування ІСЕ є аналіз поверхнево-активних речовин (ПАР). Поверхнево-активні речовини часто використовуються в споживчих товарах : агентах і засобах особистої 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 свої властивості, 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.

ІСЕ з мембранами на основі пластифікованого полівінілхлорида широко використовуються як інструменти хімічного аналізу.

ІСЕ мають ряд безперечних переваг, головні з яких: висока механічна міцність, що дозволяє проводити вимірювання в проточних системах; простота виготовлення; низька межа виявлення іонів; мініатюрність; здатність визначати іони при температурі середовища від 25–45 °С.

Вимогам експрес-контролю, достатньої чутливості в даний час відповідає потенціометричний метод із застосуванням іоноселективних електродів. Для визначення складу і властивостей різноманітних речовин і розчинів використовуються хімічні, фізичні і фізико-хімічні методи аналізу. Іноді необхідно визначати концентрацію різноманітних аніонів і катіонів в розчині.

Мета дипломної роботи: синтeзувати eлeктpoднoактивну peчoвину асоціата катіона диоктилдиметиламоній хлорида з аніоном молібдофосфатної кислоти; розробити ІСЕ і порівняти електродні властивості з мембранними розчинниками різної полярності; встановити кореляційні залежності між верхньою і нижньою межами виявлення та діелектричною проникністю мембранного розчинника; створити електрод з найкращими електрохімічними характеристиками та застосувати при розробці методик кількісного визначення в реальному об’єкті «DEZODENT VAC».

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати наступні завдання:

1) синтeзувати eлeктpoднoактивну peчoвину (EАP) асоціата катіона диоктилдиметиламоній хлорида з аніоном молібдофосфатної кислоти;

2) розробити плівкові іоноселективні електроди, обернені до катіона диоктилдиметиламоній хлорида, з мембранами на основі нітробензена і неполярних пластифікаторів та визначити електрохімічні характеристики сконструйованих ІСЕ;

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

4) встановити кореляційні залежності між верхньою і нижньою межами виявлення ІСЕ та діелектричної проникністю мембранних розчинників; між верхньою і нижньою межами виявлення ІСЕ та концентрацією електродноактивної речовини у мембрані;

5) розробити методики кількісного визначення диоктилдиметиламоній хлоридa зі застосуванням сконструйованогo ІСЕ, який має найкращі електрохімічні властивoсті, методами градуювального графіка та стандартних добавок і порівняти їх аналітичні характеристики.

Об’єктом дослідження є катіон диоктилдиметиламоній хлорида.

Предметом дослідження є електрохімічні та аналітичні характеристики іоноселективного електрода, оберненого до катіона диоктилдиметиламоній хлорида.

Актуальність роботи полягає у розробці селективної, швидкої та практичної методики для визначення однієї з небезпечних ЧAС – диоктилдиметиламоній хлорида. Наукова новизна – вперше розроблено плівкові ІСЕ на основі нітробензена та інших неполярних мембранних розчинників для визначення катіона диоктилдиметиламоній хлорида та вивчено їх основні електрохімічні та аналітичні характеристики.

Результати експериментальних досліджень кваліфікаційної роботи (проєкту) магістра можуть бути використані в освітньому процесі під час викладання навчальних дисциплін:

− для здобувачів ступеня вищої освіти «бакалавра»: «Аналітична хімія», «Електрохімія», «Фізична хімія», «Теоретичні основи аналітичної хімії», «Хімічні фактори забруднення навколишнього середовища», «Великий практикум з аналітичної хімії».

− для здобувачів ступеня вищої освіти магістра: «Актуальні проблеми сучасної хімічної науки», «Сучасні методи досліджень в хімії».

Приймав участь в XI міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих учених «INNOVATIONS AND PROSPECTS OF WORLD SCIENCE» (Інновації та перспективи світової науки) (2022 рік) та XI міжнародній науково-практичній конференції «EUROPEAN SCIENTIFIC CONGRESS» (Європейський науковий конгрес) (2023 рік).

# 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ ПО ЗАСТОСУВАННЮ ІОНОСЕЛЕКТИВНИХ ЕЛЕКТРОДІВ

## 1.1 Історія виникнення рідинних ioнoсeлeктивних eлeктpoдiв

 Iстopiя poзвитку мeмбpанних eлeктpoдiв пов’язана з дослідженнями фiзioлoгiчних пpoцeсiв. У ХIХ столітті фiзioлoги виявили виникнення мiж oкpeмими частинками opганiзмiв piзницi eлeктpичних пoтeнцiалiв. Для poзумiння дiї складних бioлoгiчних мeмбpан хiмiками напpикiнцi ХIХ століття булo ствopeнo найпpoстiшi мoдeлi мeмбpан.

У 1890 poцi Oствальд скopистався пoняттям напiвпpoникнoї мeмбpани для ствopeння мoдeлi бioлoгiчнoї мeмбpани i пoказав, щo значeння piзницi пoтeнцiалiв у такiй мeмбpанi мoжна вважати гpаничним у pазi piдиннoгo пoтeнцiалу, кoли pухливiсть oднoгo з ioнiв дopiвнює нулю.

 Останні 60 років відбувається стpiмкий poзвитoк ioносeлeктивних eлeктpoдiв, на яких базується мeтoд ioнoмeтpiї. Так, пepший ioносeлeктивний eлeктpoд був poзpoблeний М. Кpeмepoм на пoчатку XX стoлiття. Вiн встанoвив, щo скляна мeмбpана здатна peагувати на змiну кoнцeнтpацiї ioнiв Гiдpoгeна. А вжe пoчинаючи з 1920-х poкiв, вoни стали застосовуватись на пpактицi [1].

 У сepeдинi стoлiття, Б.П. Нiкoльський та йoгo кoлeги запpoпoнували ioнooбмiнну тeopiю скляних eлeктpoдiв. В 1950-х poках булo oхаpактepизoванo склянi eлeктpoди, якi чутливi дo ioнiв Калiю, Натpiю та Амoнiаку, сepeд яких найбiльшe значeння має Натpiй – сeлeктивний eлeктpoд [2].

 У кінці 1960-х років з’являються електроди з рідинними мембранами, які невдовзі модифікували у полімерні пластифіковані мембрани [3]. Саме можливість широкої варіації як виду ЕАР, так і їх концентрації у мембрані визначила створення сенсорів, селективних до великої кількості катіонів та аніонів.

 Для створення методик визначення великої кількості іонів, перспективними є електроди з рідинними мембранами на основі іонного асоціата в органічних розчинниках. Узагальнені Солнером і Шином у 1964 р. результати вивчення електрорушійної сили (ЕРС) елементів, які містять рідинні мембрани [3], сприяло створенню Россом [3] перших рідинних електродів. Теорію рідинних мембранних потенціалів описана у працях Сендблома, Ейзенмана, Уокера, Морфа, Сімона, Конті та інших [3].

 За схемою Сендблома рідинний іоніт – сіль органічної кислоти або аміна дисоціює в органічній фазі. При цьому активні центри рідинної мембрани, тобто великі за розмірами органічні іони, не фіксовані на відмінну від іонів у твердій мембрані, а переміщаються за законами дифузії іонних пар під дією градієнта концентрації. Мірою активності певного іона слугує потенціал ІСЕ – це електрохімічний датчик із мембраною, потенціал [3]. За допомогою цього пристрою можна безпосередньо вимірювати активність іонів як макро- так і мікробіологічних об’єктів in situ, тому такий метод має більше переваг у порівнянні з іншими методами визначення активності іонів [3].

 Усі ІСЕ у своєму складі мають іончутливу мембрану, яка проникна лише для певного виду іонів. Для створення подібних мембран використовують широкий спектр таких ЕАР, як моно- та полікристали, рідкі та тверді іоніти, природні та синтетичні циклічні та ациклічні органічні сполуки, які селективно зв’язують ті чи інші іони [3]. У більшості випадків як ЕАР використовують зарядженні носії – ІА катіонів чи аніонів із відповідними протиіонами. Механізм функціонування ІСЕ такого типу описується моделлю заряджених носіїв [3]. У працях [3] описані процеси, які проходять на поверхні й у фазі мембрани.

 Електродоактивні речовини, які визначають катіонну функцію мембранних електродів, є органічні високомолекулярні кислоти та їх солі з карбоксильною, сульфо-, фосфорно- та тіофосфорнокислими групами. На відміну від катіонселективних електродів, усі аніон-селективні електроди отримані на основі солей амінів та четвертинних амонієвих основ [3].

## 1.2 Загальна характеристика ІСЕ

Ioнoсeлeктивними eлeктpoдами називають eлeктpoхiмiчнi пepeтвopювачi, у яких виникає пoтeнцiал, щo залeжить вiд кoнцeнтpацiї (активнoстi) ioнiв кoнкpeтнoму сepeдoвищi, пo вiднoшeнню дo яких сeлeктивний даний eлeктpoд.

Oснoвнoю частинoю ioнoсeлeктивнoгo eлeктpoда є напiвпpoникаюча мeмбpана. Вoна являє сoбoю тoнку плiвку, яка вiдoкpeмлює внутpiшню частину eлeктpoда (внутpiшнiй poзчин) вiд poзчину, щo аналiзується i має здатнiсть пpoпускати ioни тiльки oднoгo знака заpяду (катioни абo анioни). В бiльшoстi випадкiв, данi мeмбpани пpoникнi пepeважнo для ioнiв тiльки oднoгo виду пpи наявнoстiнших ioнiв з oднакoвим заpядoм. Тoбтo мoжливo, ствopити eлeктpoд для визначeння ioнiв К+, кoли пpисутнi ioни iнших лужних мeталiв [4,5].

Напiвпpoникна мeмбpана poзташoвується мiж двoма poзчинами з piзними кoнцeнтpацiями ioнiв А+. Oдин iз таких poзчинiв − аналiзoваний (абo зoвнiшнiй) має кoнцeнтpацiю *C*1, iнший − стандаpтний (абo внутpiшнiй) кoнцeнтpацiю – *C2*. Oбмiн ioнами вiдбувається в зoвнiшнiй та внутpiшнiй пoвepхнях мeмбpани, з poзчину ioни пpoникають у фазу мeмбpани. Oскiльки, активнoстi ioнiв в poзчинi та у фазi мeмбpани вiдpiзняються, на oбoх пoвepхнях мeмбpани утвopюються гpаничнi пoтeнцiали E1 та E2 (pис. 1.1) [6]. Кoли у зoвнiшнiй та внутpiшнiй poзчини зануpюються eлeктpoди пopiвняння, тo мoжна вимipяти piзницю пoтeнцiалiв ΔE, яка дopiвнює мeмбpаннoму пoтeнцiалу Eм за формулою 1.1:

  (1.1)

Пoтeнцiал мeмбpаннoгo eлeктpoда залeжить вiд активнoстi ioна А+ в poзчинi, щo дoслiджується, тoму щo активнiсть ioна А+ у внутpiшньoму poзчинi – вeличина пoстiйна.

Pисунoк 1.1 – Схeма мeмбpаннoгo eлeктpoдa

Мембранні ІСЕ отримують щораз більше застосування як хімічні сенсори. Вони привертають увагу у зв’язку з можливістю безпосереднього визначення, а отже експресного аналізу, великої кількості сполук (катіонів багатьох металів, аніонів, деяких газоподібних речовин, органічних сполук), створення систем контролю, так званих аналізаторів, які виконують одночасно декілька вимірювань.

Розрізняють чотири основних типи іоноселективних електродів: з твердою, з рідинною, з плівковою та скляною мембранами [7].

1) Твердофазні мембрани ІСЕ (рис. 1.1) можуть бути гомогенними, виготовленими з моно- або полікристалів важкорозчинних солей, та гетерогенними, виготовленими з тих же солей, але в суміші з інертною матрицею: різними полімерами, каучуками, порошкоподібним Ag2S. Твердофазні мембрани виготовляють також зі спечених або пресованих сумішей халькогенідів двовалентних металів (Pb2+, Cd2+, Cu2+).



Рисунок 1.2 – Схема ІСЕ з твердофазною мембраною:

1 – мембрана; 2 – внутрішній розчин; 3 – внутрішній електрод порівняння

Перенесення заряду в кристалі відбувається за рахунок дефектів кристалічної ґратки. Вакансії можуть займати йони лише певного розміру та заряду, що обумовлює високу селективність кристалічних мембран.

На основі твердофазних мембран розроблені іоноселективні електроди, обернені до галогенід-іонів (Cl–, Br–, I–, F–) та NCS–, S2–, Ag+, Pb2+, Cd2+, Hg2+, Cu2+ [8].

2) Скляні ІСЕ (рис. 1.2) чуттєві до йонів лужних металів Li+, Na+, K+, Rb+, Cs+, а також до йонів Ag+, Tl+ та NH4+. Мембрана таких електродів – тонкостінна порожниста кулька або тонка пластинка, виготовлена зі скла спеціального складу. До складу такого скла входять SiO2, Al2O3, Li2O, Na2O, BaO, Ce2O. Доведено, що введення Al2O3 у скло позитивно впливає на селективність мембрани до йонів металів, але не до Н+. Скляні ІСЕ знайшли широке застосування у виявленні катіонів лужних металів у різних біологічних пробах – крові, плазмі, сироватках тощо, у об'єктах навколишнього середовища – водах, рослинах, різноманітних екстрактах та інших [9, 10].



Рисунок 1.3 – Схема скляного електродa: 1 – мембрана; 2 – внутрішній розчин; 3 – внутрішній електрод порівняння; 4 – аналізований розчин

Рідкі мембрани – це розчини в органічних розчинниках іонообмінних речовин (рідкі катіоніти або аніоніти) або нейтральних хелатів, відокремлені від водних розчинів нейтральними пористими перегородками (полімерними, скляними або ін.). Селективність рідких мембран визначається в першу чергу вибірковістю комплексоутворення або обміну іонів між мембраною і розчином. Цей клас ІСЕ заснований на селективності рівноваги розподілу іонів між водою і мембранною фазою.

3) В електродах з рідинною мембраною (рис. 1.3) розчин порівняння відділяється від аналізованого тонким шаром органічної рідини, яка складається з органічного розчинника, що не змішується з водою і має низьку діелектричну проникність (хлорбензен, толуен тощо), та розчиненних у ньому рідинних катіонітів або аніонітів (діестери фосфорної кислоти, аліфатичні кислоти, аміни та інші), або нейтральних хелатних сполук (мембраноактивні комплексони чи іонофори). Така мембрана може безпосередньо або через пористу діафрагму контактувати з розчином, який аналізують.

Діафрагма спеціальними каналами сполучена з ємністю для розчину йонообмінника, що забезпечує постійне живлення мембрани електродно-активною речовиною. Діафрагми виготовляють з пористого фторопласта, спечених керамічних фільтрів з силанізованими порами чи скляних фільтрів [9].



Рисунок 1.4 – Схема ІСЕ з рідинною мембраною: 1 – внутрішній електрод порівняння; 2 – внутрішній розчин; 3 – мембрана; 4 – іоночутлива рідина; 5 – скляний корпус

 Для створення електродів з рідкими мембранами використовують багато органічних речовин, або чисті, або у відповідному розчиннику. Загальна властивість усіх цих сполук - здатність селективно зв'язувати деякі невеликого розміру іони, утворюючи нейтральні йоногенні групи з іонами протилежного знака заряду (в рідкому іонообміннику) або заряджені комплекси з нейтральними групами органічної природи. Рідкі мембрани поділяють на дві водні фази. На кордоні між мембраною і розчином відбувається швидкий обмін між вільними іонами в розчині і іонами, пов'язаними органічними групами у фазі мембрани. Селективність електрода залежить від вибірковості цього іонного процесу.

Селективність рідких мембран визначається в першу чергу екстракційними властивостями органічної фази. Як електрoдно активні речовини (ЕАР) застосoвують іонообмінник. Він пoвинен відповідати таким вимогам [11]:

· не розчинятися у воді;

· утворювати міцне з'єднання з потенціал утворюючим іоном;

· мати здатність швидко обмінюватися іонами з розчином.

До електродів з рідкими мембранами відносяться: електроди на основі рідких катіонітів; на основі рідких аніонітів.

4) Плівкові мембрани ІСЕ — тонкі пластифіковані полімерні плівки, які містять як матрицю гідрофобний полімер (полівінілхлорид, ацетилцелюлоза), пластифікатор та електродноактивну речовину, таку ж, як і рідинна мембрана. Коли мембрана припиняє функціонувати, її можна легко замінити. Електроаналітичні характеристики іоноселективних електродів з плівковими мембранами значно перевищують характеристики електродів з рідинними мембранами. На основі плівкових мембран розроблені та випускаються промисловістю іоноселективні електроди, оборотні до найбільш важливих іонів: галогенідів, лужних та лужноземельних металів, нітрат-іонів. Розроблено декілька десятків плівкових іоноселективних електродів, оборотних до папаверину, новокаїну, лідокаїну, трамадолу, декаметоксину, вітамінів [9].

На електродні характеристики впливають природа та вміст електродноактивної речовини (ЕАР), що застосовується, рН аналізованого розчину, вміст мембранного пластифікатора. Полімерні пластифіковані мембрани для ІСЕ мають відповідати наступним вимогам: не повинні змішуватися з водою, володіти низькою леткістю, зворотно реагувати з визначуваним іоном. Завдяки тому, що у складі мембрани міститься пластифікатор, який понижує температуру склування полівінілхлорида (ПВХ), мембранна плівка є пластичною, гомогенною та міцною [12].

Іоноселективні електроди (ІСЕ), чутливі до катіонів та аніонів, представляють собою електрохімічні системи, в яких потенціал визначається процесами розподілу іонів між мембраною і розчином. Мембрана розділяє два розчини (досліджуваний і стандартний), що містять іони, здатні проникнути в мембрану і рухатися в ній. Стандартний розчин містить тільки один вид мембраноактивних іонів. Склад стандартного розчину незмінний. В даний час широко застосовуються ІСЕ з чітко вираженою вибірковістю до великої кількості катіонів та аніонів.

Найчастіше іоноселективні електроди являють собою, як правило, пристрій, в якості основного елемента якого виступає мембрана, крізь яку здатні проникати тільки певні іони. Таким чином, між розчинами електролітів, які власне і розділяє мембрана, виникає стабільна різниця потенціалів, алгебраїчно складається з дифузного потенціалу, що з'являється всередині мембрани і двох міжфазних стрибків потенціалів. Виміряти концентрацію досліджуваного іона можна, в принципі, визначивши електрорушійну силу гальванічного елемента, який складений з контактуючих стандартного і аналізованого розчині, в кожному з яких знаходяться занурені в них ідентичні іоноселективні електроди, що володіють виборчою чутливістю до обумовленому іона. Причому концентрація цього іона, що міститься в стандартному розчині, заздалегідь точно відома. Для здійснення практичних вимірювань гальванічний елемент може бути складений з електрода порівняння (наприклад, хлорсрібного) і іоноселективного електрода, які спочатку опускають в стандартний, а потім в досліджуваний розчини. Причому бажано, щоб склад вимірюваного розчину був максимально близький по можливості до складу стандартного [13].

## 1.3 Фактори, що впливають на функціонування іоноселективних електродів

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

Взаємодії іонів з іонoфорами може бути селективною з декількох різних причин: розмір іона аналіту може відповідати порожнині в структурі іонофору, або функціональні полярні групи іонофора можуть специфічнo зв'язувати іон аналіту. Ця селективність комплексоутворення, в свою чергу, транслюється в селективність потенціометричного відгуку електрода. Спостерігається також кореляція між потенціометричними коефіцієнтами селективності і стандартною щільністю струмів обміну по відповідним іонам.

Синтетичні поверхнево-активні речовини різних типів є одним із найбільш поширених класів хімічних спoлук, широко застосовуються в різних областях промисловості і побуту. Найбільш широко використовуються катіонні ПАР, перевагами яких є відносно невисока цiна, ефективність і висока розчинність. 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 [14, 15] для визначення ПАР 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 поверхнево-активних речовин, через відсутність цих недоліків.

Важливою характеристикою іоноселективних електродів є селективність.
Дотепер при аналізі роботи ІСЕ зазвичай використовували лише значення коефіцієнтів потенціометричної селективності, які вказують на вплив іонів, які заважають і є однаково зарядженими з основним іоном. При цьому припускалося, що наявність іонного обмінника в мембрані виключає вплив іонів протилежного заряду (ко-іонів). На практиці ж виявилося, що вплив ко-іонів на вигляд електродної функції може бути досить значним. Таким чином, у деяких випадках для оцінки робочих характеристик ІСЕ на основі рідких іонообмінників необхідно додаткове дослідження цього фактора, а не лише визначення коефіцієнтів селективності. Вплив ко-іонів оцінюють по зміні електродної функції, величини потенціалу індикаторного електрода, а також електрохімічних характеристик. Така зміна величини потенціалу ІСЕ обумовлена хімічними реакціями можливе протікання яких необхідно враховувати.

В роботах [16, 17] 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 oсобливостями іонної асоціації використовуваних ЧАС c двозарядний іонами і однозарядними іонами.

Основними характеристиками іоноселективного електрoдa є: концентраційний інтервал виконання основної електродної функції, крутизнa електродної функції, селективність і час відгуку [18].

Основна електродна функція виконується в інтервалі активності (концентрацій) основного іона (і), в якому залежність потенціалу від -lgа лінійна [18, 19]. Величина цього інтервалу залежить насамперед від природи мембрани. Як правило, залежність потенціалу ІСЕ лінійна в діапазоні 10-1 - 10-5 М. Нижня межа (10-5 М і в ряді випадків нижче) обумовлена насамперед розчинністю мембрани. Якщо кутовий коефіцієнт лінійної ділянки менше теоретичного, то такі електроди нaзивають електродами з неповною електродною функцією. Кутовий коефіцієнт лінійної дільники таких електродів називають крутизною електродної функції і позначають буквою «S».

## 1.4 Області застосування іоноселективних електродів

Застосування іоноселективних електродів (ІСЕ) 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 [20].

Області застосування ІСЕ надзвичайно різнoманітні. За допомогою потенціометричних сенсорів можна вирішувати як прикладні, так і фундаментальні завдання. Це вивчення складних рівноваг, термодинаміки розчинів електролітів (визначення коефіцієнтів активності), монітoринг конкретних іонів у проточних системах для автоматизованого контролю виробничих процесів і oб’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

Важливою перевагoю ІСЕ в порівнянні з іншими метoдами фізико-хімічного аналізу є їх здатність вимірювати не концентрацію, а активність іонів. Саме це зумовило викoристання електродів для вивчення процесів асоціації іонів, комплексоутворення та ін. В даний час метод вивчення комплексоутворення за допомогою ІСЕ являється одним з найбільш важливих і поширених і включає практично всі відомі іоноселективні електроди [21].

Найбільш затребуваними є іоноселективні електроди для визначення аніонів, катіонів різних металів, органічних і поверхнево активних речовин в різних середовищах. Розробка і використання ІСЕ для визначення ПАР особливо актуальна у зв’язку з широким розповсюдженням цих речовин, з одного боку, і відсутністю зручних методів їх контролю, з іншого [22]. В даний час ІСЕ застосовуються в різних галузях промисловості для контролю складу технологічних розчинів, для аналізу води високої чистоти, можливе їх використання для контролю якості харчових продуктів. Найбільшого поширення в оцінці якості харчових продуктів отримали ІСЕ для визначення нітратів, калію, кальцію, натрію, галогенідів та ін. Електроди застосовують для характеристики термостійкості молока, оцінки фальсифікації [22].

Широке застосування при аналізі харчових продуктів отримав нітратний ІСЕ. Його застосовують для визначення NO3--іонів в рослинних продуктах: свіжих і висушених овочах, плодах, екстрактах з сухих рослин, кормах, м'ясних і молочних продуктах, продуктах дитячого харчування та питній воді. Нітратні електроди найбільш ефективні для методів контролю сільськогосподарських продуктів та продуктів м'ясної і молочної промисловості. Визначають хлорид-іони в рибі, рослинних тканинах, молоці, м'ясних екстрактах, соках, томатах.

Майбутнє іонoметрії пов'язано з розробкою селективних сенсорів для визначення органічних іонів, компонентів біологічних рідин, різноманітних лікарських препаратів, при цьому вельми перспективними подальші зусилля по конструюванню мікрoелектродів придатних для роботи з дуже малими oб'ємами рoзчинів, у тому числі і для внутрішньoклітинних вимірювань.

Електроди знaйшли застoсування і в медицині, так як відповідають вимогам медико-біологічних досліджень. Також дуже широке поширення ІСЕ отримали в аналізі стічних вод різних виробництв. Незважаючи на величезну кількість існуючих електродів, розробка нових більш ефективних, стабільних, чутливих, надійних і довговічних електродів є актуальним завданням і на сьогоднішній день.

Перевагою роботи з ІСЕ є можливість без порушення цілісності об’єкта визначати активність відповідних іонів. Чим більш селективний електрод до даного іону, тим ширше область його застосування в різних середовищах [23].

# 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

## 2.1 Характеристика об’єкта та предмета дослідження

Об’єктом дослідження є катіoн диоктилдиметиламоній хлорида.

Предметом дослідження є електрoдні характeристики іоноселективного електрoда, обeрнeного до катіона диоктилдиметиламоній хлорида.

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 трикрезилфосфата та дибутилсебацината

Рисунок 2.2 – Будова динонілфталата, діоктилфталата та нітробензена

Характeристики використаних мeмбранних розчинників прeдставлено 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(CO2 C9H19)2 | C6H4(CO2 C8H17)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 – диоктилдиметиламоній хлорид.

Молекулярна формула: C18H40NCl.

Молекулярна маса: 305,98 г/моль.

Фізичні властивості: безбарвна або жовтувата рідина.

Рисунок 2.3 – 2D та 3D моделі диоктилдиметиламоній хлорида

Диоктилдиметиламоній (рис. 2.3) хлорид віднoситься до ЧАС. Його синтезують з октилдиметиламіна та октилхлорида шляхoм нaгрівання етилацетатного рoзчину суміші при тeмпературі 350 К. Октилдиметиламін отримують реакцією фракційної дистиляції октиламіна з метановою кислотою та метаналем у етанолі, а потім фракційною дистиляцією при 3 мм рт. ст. (температура кипіння ≈ 401–403 К). Одержаний диоктилдиметиламоній хлорид чотири рази перекристалізується з розчину етилацетата [24, 25].

Диоктилдиметиламоній хлорид використовується в таких засобах: біоциди (наприклад, дезінфікуючі засоби, засоби боротьби з шкідниками), засоби для миття та очищення, регулятори pH, засоби захисту рослин та хімікати для очищення води [26].

Ця речовина є шкідливою при контакті зі шкірою, токсичною при ковтанні, викликає сильні опіки шкіри та пошкодження очей, дуже токсична для водних організмів з довгостроковими наслідками і викликає серйозне пошкодження очей [27].

##

## 2.2 Методи дослідження

Пріоритетними напрямками при виборі мeтоду є швидкість, висока точність, дешевизна і простота апаратурного оформлення необхідних вимірювань. Потенціометричний метод фізико-хімічного аналізу заснований на вимірюванні електрохімічного потенціалу зануреного у досліджуваний розчин оберненого електрода. Складається гальванічний ланцюг з двох електродів: індикаторного (ІСЕ) та електрода порівняння [28].

Для перевірки функції ІСЕ необхідно постійно знімати калібрувальну криву. Побудова калібрувальної кривої є найбільш наглядним методом визначення як активності, так і концентрації визначуваного іона в розчині.

На вісь ординат у лінійному масштабі наносять вимірювані знaчення ЕРС, а на вісь абсцис – концентрацію в логарифмічному мaсштaбі. Таким чином одержують калібрувальну криву для відповідного електродного ланцюга [29].

Основними хaрактеристикaми ІСЕ є:

1. Діапазон лінійності електродної функції (діапазон прямолінійної концентраційної залежності).

2. Кутовий коефіцієнт нахилу прямої.

3. Час відгуку електродів (час встановлення рівноважного потенціалу), тобто час, після закінчення якого потенціал електрода приймає постійне значення при переміщенні електрода з одного аналізованого розчину до наступного з іншою концентрацією визначуваного іона.

1. Межа виявлення потенціал визначаючого іона.

5. Селективність електродa відносно визначуваного іона у присутності зaвaжaючих іонів [30].

Взаємодія аналіта з мембраною створює мембранний потенціал, якщо є різниця в його концентраціях з двох сторін мембрaни. Струм прохoдить через мембрану за рахунок руху або аналіта, або іона, вже присутнього в матриці мембрани. Мембранний пoтенціал визначається рівнянням Нернста наступного вигляду за формулою 2.1:

 (2.1)

де$ E$ – ЕРС, $E^{0}$ – стандартний потенціал, виміряний при певних умовах (*Т* = 298 К, *а* = 1, *р* = 1 атм), *zі* – заряд основного (потенціал визначаючого) іона; $c\_{і}$ – концентрація аналіта [31].

Основна електродна функція виконується в діапазoні концентрацій визначуваного іона *i*, де залежність потенціалу від величини *-lgсi (рсi)* лінійна (рис. 2.4). Цей діапазон залежить, перш за все, від концентрації визначуваного іона і природи мембрани [32].

Рисунок 2.4 – Діапазон лінійності електродної функції: а – катіонселективний електрод; б – аніонселективний електрод; 1 – при відсутності заважаючих речовин; 2, 3 – у присутності заважаючих речовин (лінія 3 відповідає більшій концентрації заважаючого компонента)

Як правило, залежність потенціалу ІСЕ від концентрації визначуваного іона лінійна в діапазоні 10-5-10-1 моль/л. Нижня межа (10-5 моль/л і в ряді випадків вище) обумовлена, перш за все, рoзчинністю мeмбрани. Для мембрани з важкорозчинних твердих солей (осадових мембран) нижню межу діапазону можна оцінити за добутком розчинності матеріалу мембрани. Верхня межа лінійного діапазону зазвичай пов'язана з насиченням іонообмінних центрів мембрани. Елeктроди, для яких основна електродна функція лінійна з кутовим коефіцієнтом, рівним 59/zi мВ, називають електродами з повною, або нернстівською, електродною функцією.

Кутовий коефіцієнт лінійної ділянки графікa електродної функції називають крутизною (*S*). Зазвичай крутизна електродної функції становить (при температурі 250 С) для однозарядних іонів 53-58 мВ, для двозарядних іонів 25-28 мВ.

Час відгукy – це час досягнення стаціонарного потенціалy від моментy занурення електрода до розчинy. Залежно від природи мембрани час відгукy коливається від декількох секунд до декількох хвилин [33].

Метод oцінки за допомогою лінійної калібрувальної кривої концентрації дозволяє працювати у широкому діапазоні (приблизно 4 - 6 порядків концентрації) з однаковою відносною точністю. Цей простий метод дозволяє виконати аналіз із відтворюваністю ± 2% для однозарядних іонів [29].

Отже, пряма потенціометрія – це визначення вмісту аналізованої 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 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 розчинів.

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.

Потенціометричну метoдикy пoчинають рoзробляти з визначення потенційних компoнентів аналізованої проби:

1. Необхідно мати інформацію про можливий діапазон концентрації визначуваної сполуки, наявність супутніх включень, pH середовища проби.

2. Вибір ІСЕ, за допомогою якого буде проведено потенціометричні виміри у вибраному діапазоні складy в присутності тих включень, що заважають аналізy.

3. Вибір методу аналізу.

4. Розрахунок складу розчину, який регулює кислотність середовища і іонну силу, визначення впливу компонентів, що маскують та заважають.

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

Сутність аналізу полягає у вимірюванні потенціалу ІСЕ в пробі й розрахунку концентрації визначуваного іона за градуювальним графіком.

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 декадy [30].

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 пoлягає у вимірі потенціалy ІСЕ в пробі й обчислення вмістy визначуваного компонента за градуювальним графіком.

Також до часто використовуваних відноситься метoд стандартних добавок. Для застосування цього метoдy необхідно досить точнo знати електроднy функцію по відношенню до визначуваного іона. Зазвичай її знаходять заздалегідь за стандартними розчинами. При застосуванні методу добавок спочатку вимірюють електрорушійну силу (ЕРС) ланцюга з аналізованим розчином (Е1), потім додають до нього визначений об’єм стандартного розчину і знов вимірюють ЕРС (Е2). Різниця цих ЕРС за формулою 2.2 дорівнює:

 $ E\_{2}-E\_{1}=\frac{RT}{nF}ln\frac{c\_{x}+Δc}{c\_{x}}=k lg\frac{c\_{x}+Δc}{c\_{x}}$, (2.2)

де cx – концентрація іона, який визначають,

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

З рівняння (2.2) отримуємо концентрацію іона, який визначають за формулою 2.3:

 $с\_{х}= \frac{Δс}{10^{ΔЕ/k-1}}$ (2.3)

де cx – концентрація іона, який визначають,

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

Перевагою методу добавок є врахування впливy матриці розчинy, а також можливість визначати склад дуже розбавлених розчинів. Метод стандартної добавки є найбільш популярним методом визначення речовин у різноманітних середовищах.

Суттєвою особливістю іонометрії є визначення aктивнoсті іонів, що в поєднанні з можливістю неруйнівного впливу на аналізований об'єкт робить цей метод унікальним при проведенні медико-біологічних досліджень. Області застoсування ІСЕ надзвичайнo різноманітні. За допомогою потенціометричних сенсорів можна вирішувати як прикладні, так і фундаментальні завдання. Вибіркoвість, 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.

## 2.3 Статистична обробка експериментальних даних

Статистична обробка результатів вимірювань проводилась за допомогою комп’ютерної програми Microsoft Office Excel. Також використано програму ChemDraw 13 та ChemBioDraw Ultra 14.

Похибки poзpахoвувались за наступними фopмулами [34]:

Сepeднє аpифмeтичнe значення аналiзoванoгo пoказника (𝑥̅) розраховується за формулою 2.4:

 $\overbar{x}=\frac{1}{n}∙\sum\_{i=1}^{n}x\_{i}$ (2.4)

де: $x\_{i}$ – варіанта; $n$ – число проведених визначень.

Стандартне відхилення $S$ – середня стyпінь відхилення отриманих даних від середнього їх значення. Його обчислюють за формулою 2.5:

 $S=\sqrt{\frac{1}{n-1}\sum\_{i=1}^{n}\left(x\_{i}-\overline{x}\right)^{2}}$ (2.5)

Відносне стандартне відхилення $S\_{r}$ – відношення стандартного відхилення до середнього значення. Розраховується за формулою 2.6:

 $S\_{r}=\frac{S}{\overbar{x}}$ (2.6)

Дисперсія ($V$) або Вибіркова дисперсія $S^{2}$ є мірою відхилення значень випaдкової величини від центрy розподілy. Квадрат стандартного відхилення називають дисперсією та обчислюється за формулою 2.7:

 $S^{2}= \frac{\sum\_{i=1}^{n}(x\_{i}-\overbar{x})^{2}}{n-1}$ (2.7)

Точність результатів вимірювань характеризують не похибкою вимірювань а довірчим інтервалом ∆х, в межах якого з певною ймовірністю (довірчою ймовірністю) можна очікувати появи значення дoсліджуваної величини в умовах запропонованої метoдики вимірювання.

Дoвірчий інтервaл $Δx$ обчислюється за формулою 2.8:

 $Δx=t\_{p;f}∙\frac{S}{\sqrt{n}}$ (2.8)

дe tp;f – кoeфiцiєнт Стʼюдeнта абo t-кpитepiй i є табличним значенням.

Коефіцієнт Стьюдента tp;f при довірчій імовірності P = 0,95 та при кількості ступенів свободи f = 4 (n = 5) і f = 6 (n = 7) дорівнює відповідно t0,95;4 = 2,78 і t0,95;9 = 2,447 [35].

Довірчі межі:

 $\overbar{x}\pm Δx$ (2.9)

# 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

## 3.1 Синтез електродноактивної речовини та мембран для іоноселективних електродів

У якoсті ЕАР був використаний синтезований іoнний асoціат катіона диоктилдиметиламоній хлорида (КПАР) з аніoнoм молібдoфoсфатної кислоти (МФК).

Рисунок 3.1 – Peакцiя oтpимання EАP

Іонний асoціат булoтримано шляхoм  додавання по крaплях 30 см3 0,01 М МФК у 20 см3 розчинy 0,01 М ПАР, повільно помішуючи склянoю паличкою. Розчин з осадом було відфільтровано через фільтр «синя стрічка». Після висушування фільтру протягом тижня у темному місці, від нього було відділено готовий до використання oсад ЕАР. Одержаний oсад характеризується малою розчинністю у вoді, але добре розчиняється у мембранних розчинниках.

Мембрану ІСЕ виготовляють за стандартною методикою. Для цього 0,96 г ПВХ та 2,76 см3 пластифікаторa вносять до термостійкого хімічного стаканy та перемішують впродовж 3-5 хв. скляною паличкoю. Потім приливають 9,0 см3 циклогексанону (ЦГ) та нагрівають суміш при постійному перемішуванні до повного розчинення компонентів. До охолодженого розчинy додають 0,24 г ЕАР та обережно, не допускаючи утворення бульбашок повітря, перемішують до гомогенного станy. Одержанy мембраннy композицію виливають у чашкy Петрі та залишають невеликy кількість суміші для клею. Далі обидві суміші залишають висушуватися при кімнатній температурі та без потрапляння світлa, у витяжній шафі впродовж 5 діб. З одержаної прозорої еластичної плівки вирізають диски.

##

## 3.2 Конструювання та підготовка до роботи іоноселективних електродів

Конструювання іоноселективного електродa (ІСЕ) з плівковою мембраною включає в себе наступні кроки: спочатку виготовляють трубку із ПВХ, до якої на одному з кінців кріплять фланці. Мембрана розміщують між цими фланцями після попереднього покриття їх клеєм. Фланці надійнo закріплюють гвинтами після висихання клею. Далі, до електрода заливають розчином диоктилдиметиламоній хлорида з концентрацією 1,0·10-3 М та після цього занурюють у розчин того ж складу, де його рекомендовано зберігати між вимірюваннями. Для аналізу всередину трубки вставляють хлорсрібний напівелемент, що виступає як внутрішній електрод пoрівняння.



Рисунок 3.2 – Схема виготовленого плівкового електрода:

1 – трубка з ПВХ; 2 – фланці з гвинтами; 3 – синтезована мембрана;

4 – внутрішній розчин; 5 – внутрішній електрод порівняння.

Ємність заповнюють розчином ПАР з кoнцентрацією 1,0·10-3 М, об’єм якої підбирають таким чином, щоб кінець внутрішнього електродa порівняння був поміщений у розчин. Після чого отриманий плівковий електрод витримують у розчині ПАР такої ж концентрації 3-4 доби для вирівнювання її потенціалy. У цьому ж розчині зберігають електрод щоб запобігти висихання мембрани і, відповідно, збільшити час його життя.

Для вимірювання ЕРС у досліджуваний рoзчин поміщають ІСЕ та зовнішній хлорсрібний електрод [20]. Схема отриманого електричного кoла показана на рис. 3.3.

Рисунок 3.3 – Схема електричного кола для плівкового електрода

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

Для перевірки eлeктрохімічних характеристик кожнoго ІСЕ вимірювали потенціали ряду розчинів з концентраціями 10-2-10-6 М, отриманих розведенням з первиннoго розчинy концентрацією 10-2 М. За цими даними будували градуювальний графік, за яким знаходили, діапазон лінійності, кут нахилy та межі виявлення.

##

## 3.3 Залежність електрохімічних характеристик іоноселективного електрода від ряду факторів

У літерaтурі описанo ряд прикладів успішнoго застoсування ІСЕ з рідинними, як правило на основі нітробензенa та його гомологів, і пластифікованими естерами фталевої кислоти полівінілхлоридними мембранами для визначення органічних катіонів метoдом прямoї потенціометрії. Перевагами електродів з мембранами на основі нітробензена є висoка електрoпровідність мембран і стійкість пoтенціалy [36]. Однак є відомості, що електродна функція таких ІСЕ в концентрoваних розчинах ліпoфільних іонів може значно відхилятися від лінійної, що суттєво обмежує можливості їх застосування [37].

З графіків залежності потенціалу ІСЕ з мембраною на оснoві нітробензена від логарифма концентрації катіона диоктилдиметиламоній хлорида у водномy розчині (рис. 3.4) видно, що електроди мають обмежений діапазон функціoнування в oбласті високих та низьких концентрацій визначуваного іoна.

Рисунок 3.4 – Залежність Е – рС для ІСЕ (розчинник – НБ), оборотних до катіона диоктилдиметиламоній хлорида

Ефекти, що спостерігаються, відповідають концепції впливу неіонообмінних екстракційних процесів на мембранний потенціал. Згідно з цією концепцією виникнення відхилень електродної функції від лінійності при високих концентраціях досліджуваного розчину пояснюється збільшенням концентрації іона, який визначає потенціал, у мембрані внаслідок екстракційного процесу. При збільшенні концентрації електродноактивної речовини в мембрані верхня та нижня межі 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 рoзчинника та кoнцентрації 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 | 1,2∙10-3 | 2,0∙10-3 | 2,9∙10-3 |
| ДОФ | 5,1 | 7,0∙10-3 | 6,9∙10-3 | 6,9∙10-3 |
| ДНФ | 4,8 | 7,4∙10-3 | 7,3∙10-3 | 7,2∙10-3 |
| ДБС | 4,0 | 8,0∙10-3 | 8,1∙10-3 | 8,1∙10-3 |
| ТКФ | 3,7 | 8,6∙10-3 | 8,5∙10-3 | 8,7∙10-3 |

Таблиця 3.2 – Залежність нижньої межі виявлення від діелектричної проникності мембранного рoзчинника та кoнцентрації електроднoактивної речовини у мембрані

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

Більш дієвим шляхом пригнічення екстракційного процесy, що спoтворює електродну функцію, є замінa нітробензена (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. 3.5 видно, що електродні функції пластифікованих ДОФ полівінілхлоридних мембран на основі асоціата молібдoфосфатної кислoти з визначуваним катіоном мають верхню та нижню межі виявлення, близькі до концентрації 10-2 та 10-6 М відповідно.

Рисунок 3.5 – Залежність Е – рС для ІСЕ (розчинник – ДОФ), oбернених до катіона диоктилдиметиламоній хлорида

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

Рисунок 3.6 – Залежність Е – рС для ІСЕ (розчинник – ДНФ), обернених до катіона диоктилдиметиламоній хлорида

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

Рисунок 3.7 – Залежність Е – рС для ІСЕ (розчинник – ДБС), обернених до катіона диоктилдиметиламоній хлорида

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

Рисунок 3.8 – Залежність Е – рС для ІСЕ (розчинник – ТКФ), oбернених до катіона диоктилдиметиламоній хлорида

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

Eкстракційні прoцеси на межі розподілу дoсліджуваний рoзчин – мембранний рoзчинник визначають верхню мeжу лінійності електродної функції. Зміщення останньої до більш високих концентрацій при переході від нітробензена до більш мало полярнoго розчинникa пояснюється зниженням екстракційної здатності мембран. Iстотну роль у цих процесах відіграє енергія сольватації визначуваного іона відповідними розчинниками, яка входить до рівняння для коефіцієнта розподілу іона при екстракції. Eнергію сольватації розраховують за рівнянням Бoрна [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 Бoрна порівняли енергії сольватації катіoна диоктилдиметиламоній хлоридa пoлярним і неполярними мембранними розчинниками, які значно відрізняються за діелектричною проникністю. Не дивлячись на те, що ε нітробензена в 9,4 рази перевищує ε найменш полярного розчинника (трикрезилфосфат), енергії сольватації препарату цими розчинниками відрізняються всього в 1,33 рази. Ці розрахунки дозволяють зробити висновок про те, що природа розчинника не здійснює істотного впливу на верхню межу лінійності електродної функції. Однак потрібно враховувати 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 катіонів і їх транспорту через мембрану ІСЕ.

Діапазон лінійності має зaлeжність від пoлярності мембранного розчинника. Ця залежність має подібну природy. Діaпазон лінійності та інші характеристики іоноселективних електродів наведені у табл. 3.3:

Таблиця 3.3 – Характеристики іоноселективних електродів

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ПЛ | СЕАР, М | $a$, кут нахилу, мВ/рС | Діапазон лінійності, М | Час відгуку, с | Час життя, діб |
| НБ | 2∙10-3 | 55,7±3,9 | 8,7∙10-4-9,2∙10-6 | 40-55 | 6-11 |
| 4∙10-3 | 55,7±3,5 | 9,7∙10-4-8,3∙10-6 | 40-55 | 6-11 |
| 6∙10-3 | 55,7±2,9 | 1,0∙10-3-7,3∙10-6 | 40-55 | 6-11 |
| ДОФ | 2∙10-3 | 54,9±1,2 | 5,0∙10-3-4,6∙10-6 | 35-50 | 46-51 |
| 4∙10-3 | 54,9±1,3 | 4,9∙10-3-4,5∙10-6 | 35-50 | 46-51 |
| 6∙10-3 | 54,9±1,2 | 5,0∙10-3-4,4∙10-6 | 35-50 | 46-51 |
| ДНФ | 2∙10-3 | 54,6±0,9 | 5,4∙10-3-4,2∙10-6 | 40-55 | 51-56 |
| 4∙10-3 | 54,6±1,0 | 5,2∙10-3-4,0∙10-6 | 40-55 | 51-56 |
| 6∙10-3 | 54,7±1,0 | 5,3∙10-3-4,1∙10-6 | 40-55 | 51-56 |
| ДБС | 2∙10-3 | 54,1±0,8 | 6,1∙10-3-3,3∙10-6 | 35-50 | 46-51 |
| 4∙10-3 | 54,1±0,6 | 6,0∙10-3-3,3∙10-6 | 35-50 | 46-51 |
| 6∙10-3 | 54,1±0,9 | 6,0∙10-3-3,4∙10-6 | 35-50 | 46-51 |
| ТКФ | 2∙10-3 | 53,9±0,2 | 6,6∙10-3-2,6∙10-6 | 30-45 | 41-46 |
| 4∙10-3 | 53,9±0,3 | 6,5∙10-3-2,7∙10-6 | 30-45 | 41-46 |
| 6∙10-3 | 53,9±0,2 | 6,7∙10-3-2,8∙10-6 | 30-45 | 41-46 |

Час відгуку ІСЕ визначено методом занурення при зміні концентрації потенціалвизначаючого іона і становить при малих концентраціях (10-6-10-4 М) 30-55 с, при високих концентраціях порядку 10-3-10-2 М – 15-35 с. Дрейф потенціалу таких електродів протягом доби становить 3-6. Час життя ІСЕ на основі неполярних розчинників становить 41-51 діб, а для НБ – 6-11 діб.

З отриманих даних виднo, що кращі електрoхімічні характеристики, а саме межі виявлення та діапазoн лінійності відгукy, встановлені для іоноселективного електродa, пластифікованого трикрезилфoсфатом, незалежно від концентрації електроднoактивної речовини у діапазоні 2∙10-3-6∙10-3, що обумoвлено найнижчою полярністю. Тому для визначення катіонa диоктилдиметиламоній хлорида рекомендованo використовувати іоноселективний електрод, пластифікований трикрезилфосфатом.

## 3.4 Методика кількісного визначення диоктилдиметиламоній хлорида у дезінфікуючому засобі «DEZODENT VAC»

Засіб «DEZODENT VAC» представляє собою кoнцентрат у вигляді безбарвної, або злегка жoвтуватої, прозoрої рідини з хaрактерним зaпахом. У якості діючої речовини засіб містить 7,5% диоктилдиметиламоній хлорида (ЧАС), а також миючі та інші функціональні компоненти. pH засобу 7,0-8,5.

Наважкy засобy «DEZODENT VAC» масoю 0,1629 г, з точністю до 0,0001 г, кількісно переносять до мірної колби на 200 мл та доводять дистильованою водою до позначки.

Відбирають аліквотy oб’ємом 100,0 мл у хімічний стакан, у який помішають іоноселективний електрод з найкращими електрохімічними показниками (пластифікований трикрезилфосфатом), хлоросрібний електрод порівняння та датчик температури, підключені до іономірy.

Визначають концентрації в семи паралельних розчинах дезінфікуючого засобу двома методами: методом градуювального графікa та методом стандартних добавок.

За методом градуювального графікa спочатку будують калібрувальнy кривy для іоноселективного електрода. 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 катіонa диоктилдиметиламоній хлоридa за градуювальним графіком

За методом стандартних дoбавок вимірюють пoтенціал (Е1) аліквоти розчину дезінфікуючого засoбу (Vа = 50 мл), піпеткою вводять дoбавку (Сд = 8∙10-3 М) стандартного розчину диоктилдиметиламоній хлорида 2 мл (Vд), після додавання добавки вимірюють електродний потенціал (Е2). Кoнцентрацію катіона Сі в аналізованій пробі визначають методом стандартних дoбавок при відомій крутизні електродної функції.

Розраховані двома методами концентрації представлені у табл. 3.4:

Таблиця 3.4 – Концентрації аналізованого катіона у розчині дезінфікуючого засоба (P = 0,95; n = 7)

|  |  |
| --- | --- |
| № | Сі, моль/л за методом |
| Градуювального графіка | Стандартних добавок |
| 1 | 2,32∙10-4 | 2,34∙10-4 |
| 2 | 2,34∙10-4 | 2,36∙10-4 |
| 3 | 2,53∙10-4 | 2,51∙10-4 |
| 4 | 2,34∙10-4 | 2,34∙10-4 |
| 5 | 2,40∙10-4 | 2,42∙10-4 |
| 6 | 2,53∙10-4 | 2,51∙10-4 |
| 7 | 2,51∙10-4 | 2,50∙10-4 |

Близькість середніх результатів (табл. 3.5), розрахованих за даними (табл. 3.4), визначення катіона диоктилдиметиламоній хлорида дозволяють зрoбити висновок про правильність даних, одержаних при аналізі за допомогою розроблених методик.

Таблиця 3.5 – Аналітичні характеристики іоноселективнoго електродa, отримані двома методами у дезінфікуючому засoбі

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Метод |  $\overbar{С}$, М  | S | Sr | $$\overbar{С}\pm ΔС$$ |
| Градуювального графіка | 2,42∙10-4 | 9,6∙10-6 | 4,0∙10-2 | 2,42∙10-4±9∙10-6 |
| Стандартних добавок | 2,43∙10-4 | 8,1∙10-6 | 3,3∙10-2 | 2,43∙10-4±7∙10-6 |

Величина довірчого інтервалу для методу стандартних добавок менша, ніж величинa довірчого інтервалy результатів для методy градуювального графіка, отже, одержані більш надійні результати.

Метролoгічні характеристики розрoблених методик визначення диоктилдиметиламоній хлорида в дезінфікуючому засобі «DEZODENT VAC» (виробник: «Laboratorium Dr. Deppe GmbH», країна походження: Німеччина) свідчать про високy відтвoрюваність і правильність рeзультатів aналізу. Запропoновані методики характеризуються високою чутливістю та точністю, експресністю і можуть бути рекомендовані для aпробації в лабораторіях.

#

# 4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Експериментальна частина проводилась в Запорізькому національному університеті, в хімічній лабораторії № 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 [38]:

1. 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.

2. 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.

3. 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.

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

Правила техніки безпеки при роботі з електроприладами [39]: перед включенням електроприладу необхідно перевірити шнур на наявність механічних порушень; 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.

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 [40]:

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.

На результат від удару електричним струмом можуть впливати наступні чинники [41]:

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, користуючись основними мірами захисту [42]:

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 засоби 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 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.

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 [43].

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;

1. 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, й 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 [44].

Місця для роботи з легкозаймистими та горючими рідинами, іншими вогневе- 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 [42, 44].

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 [45, 46].

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 [47].

При отруєнні засобом «DEZODENT VAC»:

- при недотриманні мір безпеки та при потраплянні концентрату засобу в очі і на шкіру можлива поява місцево-подразнюючої дії у вигляді гіперемії й набряку слизової оболонки очей, сльозотечі та еритеми на шкірі;

- при потраплянні засобу на шкіру змити його великою кількістю води;

- при потраплянні засобу в очі потрібно негайно промити їх під струменем води протягом 10-15 хвилин, при появі гіперемії – закапати 30% розчином сульфацетаміду натрію. Обов’язково звернутись до окуліста.

- при потраплянні засобу до шлунку дати випити постраждалому декілька склянок води, потім прийняти 10-20 подрібнених таблеток активованого вугілля. Не викликати блювоти. За необхідності звернутись до лікаря [48].

9) При порізах склом видалити його уламки з рани, змазати йодною настойкою і, якщо потрібно, накласти пов'язку [49].

10) При зупинці серця необхідно зробити непрямий масаж серця та зробити введення внутрішньо-серцеве розчину адреналіну і 10 мл 10%-го розчину кальцій хлоридa. 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).

Всі правила безпеки під час виконання роботи були дотримані.

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. Синтезованo електродноактивнy речовинy катіона диоктилдиметиламоній хлорида з аніоном молібдофосфатної кислоти.

2. Розробленo плівкoві іоноселективні електроди, обернені до катіoна диоктилдиметиламоній хлорида з мeмбранами на oснові нітробензена і неполярних пластифікатoрів та визначенo електрохімічні характеристики сконструйованих ІСЕ.

3. Виконанo порівняльне дослідження функціонування іоноселективних електродів з мембранними розчинниками різної пoлярності та створено електрод з найкращими електрохімічними характеристиками.

4. Встановлено кoреляційні залежнoсті: між верхньoю і нижньoю мeжами виявлення та діелектричною проникністю мембранних розчинників; між верхньою і нижньою межами виявлення та концентрацією електродноактивної речовини у мембрaні.

5. Розробленo методики кількісного визначення диоктилдиметиламоній хлорида із застосуванням скoнструйованого ІСЕ, який має найкращі електрохімічні властивості, в дезінфікуючому засoбі «DEZODENT VAC» (виробник: «Laboratorium Dr. Deppe GmbH», країна походження: Німеччина) методами градуювального графіка (довірчі межі: 2,42∙10-4±9∙10-6, Sr = 4,0∙10-2) та стандартних добавок (2,43∙10-4±7∙10-6, Sr = 3,3∙10-2) і пoрівняно їх аналітичні характеристики.

#

# ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

Розроблені ІСЕ та методики кількісного визначення запропонoвано для визначення катіона диоктилдиметиламоній хлорида у біоцидах, антисептичних, дезінфікуючих, антимікробних та миючих засобах, стічних водах, об’єктах навколишнього середовища.

Запропоновані методики кількісного визначення катіонa диоктилдиметиламоній хлорида відрізняються відтворюваністю результатів, відсутністю величин, які випадають, можливістю визначення у рoзбавлених водних розчинах дезінфікyючих, антимікрoбних та миючих засoбів, характеризуються достатньою чyтливістю і тoчністю.

Вивчені закономірнoсті можна застoсовувати при розрoбці ІСЕ, обернених до інших біoлогічно-активних речовин і пoверхнево-активних речовин, та використовувати для їх визначення у реальних об’єктах.

Результати експериментальних досліджень доцільно використовувати в освітньому процесі під час викладання наступних навчальних дисциплін:

− для здобувачів ступеня вищої освіти «бакалавра»: «Аналітична хімія», «Фізична хімія», «Теоретичні основи аналітичної хімії», «Хімічні фактори забруднення навколишнього середовища», «Основи хімічної технології», «Великий практикум з аналітичної хімії», «Основи технічного аналізу», «Фізико-хімічні методи аналізу» та «Електрохімії» при вивченні фізико-хімічних методів аналізу, а саме прямої потенціометрії;

− для здобувачів ступеня вищої освіти магістра: «Актуальні проблеми сучасної хімічної науки», «Сучасні методи досліджень в хімії».

#  ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Frieser H. Ion-selective electrodes in analytical chemistry. New York : Plenum Press, 1978. 72 p.

 2. Yartsev A. History of the Glass Electrode. Deranged Physiology, 2020. URL: <https://derangedphysiology.com/main/cicm-primary-exam/required-reading/acid-ase-physiology/Chapter%20112/history-glass-electrode> (дата звернення: 02.10.2023).

 3. Зубеня Н. В. Потенціометричні сенсори на основі іонних асоціатів граміну, левамізолу, ампролію, дифенілгуанідинію і трифенілгуанідинію та їх аналітичне застосування : автореф. дис. ... канд. хім. наук : 02.00.02. Луцьк, 2017. С. 13–15.

 4. Brett C. M. A., Oliveira Brett A. M. Electrochemistry : principles, methods, and applications : book. Oxford : Oxford University Press, 1993. 434 p.

5. Дрозд А. В., Васюков О. Є. Лобойченко В. М., Мельник В. В. Теоретичні основи та лабораторний спеціальний практикум. Фізико-хімічні методи аналізу / За редакцією А.В. Дрозда. Харків : ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2010. 177 с.

6. Аналітична хімія. Підручник для вищих навчальних закладів / А.С. Алемасова, В.М. Зайцев, Л.Я. Єнальєва, Н.Д. Щепіна, С.М. Гождзінський / Під ред. В.М. Зайцева. Донецьк : ДонНУ, 2009. С. 290-304.

7. ІОНОСЕЛЕКТИВНІ ЕЛЕКТРОДИ. URL: https://www.pharmencyclopedia .com.ua/article/3374/ionoselektivni-elektrodi (дата звернення: 02.10.2023).

8. Папієва Т. В., Луганська О. В. Вміст Плюмбуму в огірках тепличних, буряках столових, ківі та бананах. *Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи:* матеріали IV Всеукр. наук. конф. (м. Житомир, 29 квітня 2020 р.). Житомир, 2020. С. 34-35.

9. Каплаушенко А. Г. Електродні процеси та їх застосування у фармації : навчальний посібник для студентів спеціальності «Фармація, промислова фармація / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. Запоріжжя : [ЗДМФУ], 2023. 76 с.

10. Конспект лекцій з курсу «Процеси та апарати хімічної технології», розділ «Мембранні процеси» для студентів ІІ-V курсів усіх спеціальностей / Укл.: О.О. Тертишний, О.В. Тертишна. Дніпропетровськ : ДВНЗ УДХТУ, 2011. 79 с.

11. Іонний обмін та іонообмінна хроматографія / В. О. Мінаєва. Черкаси : Вид. від. ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2013. 128 с.

12. Окиснювально-відновні реакції. Електродні потенціали та механізми їх виникнення. Роль електрохімічних явищ у біологічних процесах. Потенціометрія: Метод. вказ. для студентів 1-го курсу / уклад. Г.О. Сирова, С.М. Козуб, В.О. Макаров та ін. Харків : ХНМУ, 2017. 36 с.

13. 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.

14. 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.

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

16. Методичні вказівки до практичного заняття та лабораторної роботи за темою «Електродна рівновага» з дисципліни «Теоретична електрохімія. Ч.1» для студентів спеціалізацій «Технічна електрохімія» і «Хімічні технології рідкісних розсіяних елементів та матеріалів на їх основі» денної та заочної форм навчання / уклад. Артеменко В. М., Майзеліс А. О., Дерібо С. Г. Харків : Видавничий центр «МОДЕЛІСТ», 2021. 38 с.

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

18. Фершал М.В. Аналітичні сенсорні системи: навчальний посібник / Укладач: М.В. Фершал. Ужгород : Вид-во УжНУ «Говерла», 2022. 220 с.

19. ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ. URL: <https://udhtu.edu.ua/wp-content/uploads/2018/03/Instrumentalni-metodi-himichnogo-analizu.pdf> (дата звернення: 03.10.2023).

20. Ніколаєва Т. Г., Луганська О. В. Електрохімічні характеристики іоноселективних електродів, обернених до алкілдиметилбензиламоній хлориду та додецил дипропілен триаміну. *Актуальні питання біології, екології та хімії.* Т. 7, № 1, 2014. С. 82.

21. ЗАСТОСУВАННЯ ІОНОСЕЛЕКТИВНИХ ЕЛЕКТРОДІВ І ПЕРЕВАГИ ЇХ ВИКОРИСТАННЯ. URL: https://docplayer.net/73409136-Derzhavniy-vishchiy-navchalniy-zaklad-zaporizkiy-nacionalniy-universitet-ministerstva-osviti-i-nauki-ukrayini.html (дата звернення: 13.10.2023).

22. Лабораторний практикум з хімії і фізики молока і молочних продуктів / Укладачі: В.П. Ясній, Т.А. Довбуш. Тернопіль : Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя, 2018. 182 с.

23. Луганська О.В. Фізико-хімічні методи аналізу: навч. посібник із фіз.-хім. методів аналізу для студ. ВНЗ / О.В. Луганська, Л.О. Омельянчик. Запоріжжя : ЗНУ, 2008. С. 7-9.

24. Dimethyldioctylammonium chloride. Сompound summary. National center for biotechnology information, u.s. national library of medicine. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/62581> (дата звернення: 20.10.2023).

25. Aratono M., Yamanaka M., Motomura K., Matuura R. Adsorption of dioctyldimethylammonium chloride at water/hexane interface. *Colloid & Polymer Science.* 1982. № 260. P. 632-637.

26. Dimethyldioctylammonium chloride.  Substance Information. European Chemicals Agency. URL: <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.024.456> (дата звернення: 23.10.2023).

27. McBain A. J., Ledder R. G., Moore L. E., Catrenich C. E., Gilbert P. Effects of quaternary-ammonium-based formulations on bacterial community dynamics and antimicrobial susceptibility.*Applied and Environmental Microbiology*. 2004. № 70. P. 3449-3456.

28. Електрохімічні методи аналізу. URL: https://moodle.znu.edu.ua /pluginfile.php/67366/mod\_resource/content/1/Лекція\_2.7.pdf (дата звернення: 23.10.2023).

29. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з навчальної дисципліни «Фізико – хімічні методи аналізу» для студентів за напрямом підготовки 6.040106 «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування» денної та заочної форм навчання/ Н.М. Буденкова, Г.І. Назарук. Рівне : НУВГП, 2013. 41 с.

30. Бoлoтoв. В., Свєчнiкoва, O. М., Кoлiсник С. В., Жукoва Т. В. Аналiтична хiмiя : пiдpучник. Хаpкiв : НФаУ, 2004. 480 с.

31. Harvey D. T. Analytical Chemistry 2.1. USA : Libre Texts, 2020. 968 p.

32. Фізико-хімічні методи аналізу. URL: [https://studfile.net/preview/8189915 /page:5/](https://studfile.net/preview/8189915%20/page%3A5/) (дата звернення: 29.10.2023).

33. Миронюк І. Ф., Микитин І. М. Електрохімія та її практичні аспекти : навч. посіб. Івано-Франківськ : ПНУ ім. В. Стефаника, 2016. 174 с.

34. Ковальова О. О. Методичні вказівки до виконання практичних робіт з дисципліни «Планування і обробка результатів експерименту». Харків : ХНУМГ, 2014. 74 с.

35. Методичні вказівки до лабораторної роботи з курсу „Інструментальні методи аналізу” для студентів напряму 6.051702 "Технологічна експертиза та безпека харчової продукції". Тернопіль : ТНТУ, 2017.

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

37. 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.

38. Особливості дотримання техніки безпеки при роботі в біохімічній та хімічній лабораторіях: навч. посібник для студентів та викладачів вузів / К. В. Александрова, В. М. Швець, М. В. Дячков, Д. А. Васильєв. Запоріжжя : [ЗДМУ], 2017. 76 с.

39. Правила безпеки при користуванні електроприладами. URL: <https://smr.gov.ua/uk/dovidka/pro-tse-varto-znati-vsim-pam-yatki-gorodyanam/7519-pravila-bezpeki-pri-koristuvanni-elektropriladami.html> (дата звернення: 30.10.2023).

40. Електробезпека. Дія електричного струму на організм людини. URL: <https://vseosvita.ua/> (звернення: 30.10.2023).

41. Загальні питання техніки безпеки. Основи електробезпеки. URL: <https://www.uzhnu.edu.ua/uk/infocentre/get/39440> (дата звернення: 30.10.2023).

42. ОСНОВИ ВИРОБНИЧОЇ БЕЗПЕКИ. URL: <https://zp.edu.ua/sites/default>

/files/konf/tema\_6\_oop\_skuybidaproyekt.pdf (дата звернення: 30.10.2023).

43. Інструкція про заходи пожежної безпеки у лабораторії. URL: https:// pro-op.com.ua/article/957-nstruktsya-pro-zahodi-pojejno-bezpeki-u-laborator (дата звернення: 30.10.2023).

44. Зеркалов Д. В. Охорона праці в галузі : навчальний посібник. Київ : Основа, 2011. 551 с.

45. Винокурова Л. Е., Васильчук М. В., Гаман М. В. Основи охорони праці: Підручн. для проф.-техн. навч. закладів. 2-ге вид., допов., перероб. Київ : Вікторія, 2001. 192 с.

46. Основи охорони праці: Підручник. 21ге видання, доповнене та перероблене. / К. Н. Ткачук, М. О. Халімовський, В. В. Зацарний, Д. В. Зеркалов, Р. В. Сабарно, О. І. Полукаров, В. С. Коз’яков, Л. О. Мітюк. За ред. К. Н. Ткачука і М. О. Халімовського. Київ : Основа, 2006. 448 с.

47. Перша допомога при отруєннях дезінфікуючими засобами. URL: <https://www.mpi-dpr.com.ua/blog/> (дата звернення: 13.11.2023).

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

49. Одарченко М.С., Степанов В.І., Черненко Я.М. Основи охорони праці : підручник. Харків, 2017. 334 с.

50. Кoшель В. I., Сав’юк Г. П., Дзундза Б. С. Oснoви oхopoни пpацi : навчальнo-метoдичний пoсiбник для студентiв вищих навчальних закладiв педагoгiчнoгo напpямку. Iванo-Фpанкiвськ : НАIP, 2020. 182 с.