

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**БІОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

Кафедра хімії

**Кваліфікаційна робота / проект**

магістра

на тему РОЗРОБКА ІОНОСЕЛЕКТИВНОГО ЕЛЕКТРОДА, ОБЕРНЕНОГО ДО АНІОНУ (2-(2-ДОДЕЦИЛОКСИ)ЕТОКСИ)ЕТИЛ СУЛЬФАТУ, З ВИКОРИСТАННЯМ ТРИКРЕЗИЛФОСФАТУ В ЯКОСТІ ПЛАСТИФІКАТОРА МЕМБРАНИ

Виконав: студент II курсу, групи 8.1028 - з

спеціальності 102 Хімія

освітньої програми 102 Хімія

Мостевой В Л.

Керівник доцент, к. хім.н., доцент О.В. Луганська

Рецензент доцент, к. хім.н., доцент Н.П. Лашко

Запоріжжя

2020

# ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

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

## ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри хімії, д-р. біол. наук, проф.

О.А. Бражко

«26»      квітня                      2019 року

## ЗАВДАННЯ НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ СТУДЕНТУ

Мостевого Віталія Леонідовича

1. Тема роботи: Розробка іоноселективного електрода, оберненого до аніону (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату з використанням трикрезилфосфату в якості пластифікатора мембрани

керівник роботи Луганська Ольга Васильєвна, к.хім.н., доцент

затверджена наказом ЗНУ від « 25 » травня 2019 року № 772-с

2. Строк подання студентом роботи 27 грудня 2019 року

3. Вихідні дані до роботи: літературний огляд про будову та принцип роботи рідкої мембрани, основні принципи роботи та електрохімічні характеристики ІСЕ.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити): розробити плівкові ІСЕ з використанням різних ЕАР, побудувати градувальні графіки, порівняти електрохімічні характеристики розроблених ІСЕ.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень): 3 таблиці, 17 рисунків.

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Консультант	Підпис, дата	
		Завдання видав	завдання прийняв
4	Карпенко Ю.В., к.хім.н., викладач		

7. Дата видачі завдання 26.05.2019 р.

**КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН**

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

Студент

В.Л. Мостевой

Керівник роботи

О. В. Луганська

**Нормоконтроль пройдено**

Нормоконтролер

Ю. В. Карпенко

## РЕФЕРАТ

В роботі 59 сторінки, 3 таблиці, 17 рисунків, було використано 66 літературних джерел, з них 25 на англійській мові. Об'єктом дослідження є електрод з полівінілхлоридною мембраною, пластифікованою трикрезилфосфатом та оберненою до аніону (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 є: отримати осад іонного асоціату метиловий фіолетовий – натрій (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфат; розробити оптимальний склад мембрани; вивчити електродні характеристики конструйованого ІСЕ; обробити результати статистичним методом.

Методи досліджень та апаратура – аналітичні ваги II класу, техно-хімічні ваги, хімічний посуд, рН - метр. Метод градувального графіка, метод потенціометричного титрування, метод статистичної обробки.

ІОННИЙ АСОЦІАТ, МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ АНІОННИХ ПОВЕРХНЕВО – АКТИВНИХ РЕЧОВИН, ІОНОСЕЛЕКТИВНИЙ ЕЛЕКТРОД, МЕТОД ГРАДУЮВАЛЬНОГО ГРАФІКА, КОЕФІЦІЄНТ СЕЛЕКТИВНОСТІ, ТРИКЛЕЗИЛФОСФАТ, ЛАУРЕТСУЛЬФАТ НАТРІЯ, МЕТИЛОВИЙ ФІОЛЕТОВИЙ, МАЛАХІТОВИЙ ЗЕЛЕНИЙ

## ABSTRACT

In the work 59 pages, 3 tables, 17 drawings, 66 literature sources were used, 25 of them in English. The object of study is a polyvinyl chloride membrane electrode, plasticized with tricresyl phosphate and anionic (2-(2-dodecyloxy)ethoxy)ethyl sulfate anion. The subject of the study is the electrode characteristics of an ion-selective electrode reversed to the anion (2-(2-dodecyloxy)ethoxy)ethyl sulfate.

The subject of the study is the electrode characteristics of an ion-selective electrode reversed to the anion (2-(2-dodecyloxy)ethoxy)ethyl sulfate. The purpose of this work is: to obtain an ionic associate precipitate methyl violet - sodium (2-(2-dodecyloxy)ethoxy)ethyl sulfate; to develop the optimal composition of the membrane; to study the electrode characteristics of the designed ICE; process the results by statistical method.

Research methods and apparatus - analytical scales of class II, technical scales, chemical vessels, pH-meter. Methods: method of calibration graph, method of potentiometric titration, method of statistical processing.

ION ASSOCIATE, METHODS FOR DETERMINING ANIONIC SURFACE - ACTIVE SUBSTANCES, IONOSELECTIVE ELECTRODES, METHOD CALIBRATION CURVE, SELECTIVITY FACTOR, TRYKLEZYLFOSFAT, SODIUM LAURETH SULFATE, METHYL VIOLET, MALACHITE GREEN

## ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	8
ВСТУП.....	9
1 ОГЛЯД НАУКОВОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	12
1.1 Потенціометрія .....	12
1.2 Рівняння Нернста, рівняння Нікольського.....	13
1.3 Основні електродної функції ІСЕ .....	14
1.4 Застосування іоноселективних електродів .....	17
1.4.1 Поняття «мембрана» та її види .....	18
1.4.2 Електроди з рідкою мембраною .....	20
1.4.3 Рідкі пластифіковані мембрани .....	24
1.5 Основні області застосування ІСЕ .....	27
2 МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	28
2.1 Об'єкт і предмет дослідження.....	28
2.2 Характеристика трикрезилфосфата .....	29
2.3 Характеристика барвника – метилового фіолетового .....	30
2.4 Характеристика барвника– малахітового зеленого .....	31
2.5 Отримання іонного асоціату метиловий фіолетовий – (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфат.....	32
2.6 Отримання іонного асоціату малахітовий зелений – (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфат .....	33
2.7 Методи дослідження.....	34
2.8 Статистична обробка даних.....	36
3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	38
3.1 Синтез мембран для іоноселективних електродів до аніону (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату.....	38

3.2 Конструювання та підготовка до роботи іоноселективних електродів....	38
3.3 Вплив вмісту матриці на вибірковість мембран ІСЕ .....	40
3.4 Методика визначення ПАР у шампуні NIVEA «Сила угля».....	45
4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ.....	47
ВИСНОВКИ.....	57
ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ.....	58
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	59

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ,  
СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

$C_n$  – нормальна концентрація

$k^{ext}$  – коефіцієнт екстракції (константа розподілу)

$V$  – об'єм

$\psi$  – функції активності

$a$  – активність йонів

$г$  – грам

$E$  – електродний потенціал

екв – еквівалент

$M$  – молярність розчину

$mB$  – мілівольт

$мл$  – мілілітр

$n$  – нормальність розчину

$c$  – секунда

$см^3$  – сантиметр кубічний

$хв$  – хвилина

ІСЕ – іоноселективний електрод

ТКФ – трикрезилфосфат

ПАР – поверхнево-активні речовини

ПВХ – полівінілхлорид

МФ – метиленовий фіолетовий

МЗ – малахітовий зелений



## 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).

Іонометрія визнається майже ідеальним методом аналізу для водних розчинів і проб, які або самі розчинні, або містять розчинні у водних розчинах компоненти. Перевагами іонометрії є порівняльна дешевизна апаратури, простота вимірювань в поєднанні з експресністю, гарною відтворюваністю і правильністю результату аналізу [1].

Слід відзначити і широкі галузі використання іонометрії для контролю забруднень навколишнього середовища (повітря, води, ґрунту), гідрохімічні дослідження в різних типах вод, а також аналіз технологічних розчинів. Однак не слід переоцінювати можливості іонометрії [2-3].

Актуальність роботи. У теперішній час одним з актуальних питань аналітичної хімії є розробка та аналітичне використання потенціометричних сенсорів з мембранами різного типу, оборотних до біологічно-активних органічних сполук; розробкою методів контролю вмісту біоактивних речовин в продуктах харчування та косметичних засобах, при контролі технологічних процесів і виробництві сільськогосподарської продукції. Потенціометрія з використанням іоноселективних електродів (ІСЕ) є одним з перспективних методів визначення органічних біологічних активних препаратів, що зумовлюється поєднанням хороших аналітичних параметрів метода з експресністю, доступністю та невисокою вартістю обладнання. Потенціометричні методи аналізу широко використовують для автоматизації контролю технологічних процесів у хімічній, фармацевтичній,

нафтопереробній, харчовій та інших галузях промисловості, в медицині, біології, геології, а також для проведення контролю забруднення довкілля.

Мета роботи. Синтезувати електродноактивні речовини аніону (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату з катіонами метиловий фіолетовий і малахітовий зелений, розробити на їх основі плівкові ІСЕ, порівняти їх електрохімічні властивості та вибрати найкращий. Встановити вплив вмісту матриці ІСЕ, обернених до аніону (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату, на основі мембранного розчинника трикрезилфосфату. Враховуючи вплив вивчених чинників розробити ІСЕ з найкращими електрохімічними властивостями, та за допомогою його розробити методику кількісного визначення аніона (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату в шампуні фірми «NIVEA».

Перед виконанням даної дипломної роботи були поставлені наступні задачі:

1) Синтезувати електродноактивні речовини аніону (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату з протиіонами малахітовим зеленим, метиловим фіолетовим.

2) Розробити іоноселективні електроди, обернені до аніону (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату, з мембранами на основі пластифікатора трикрезилфосфату та синтезованими ЕАР, порівняти їх електрохімічні властивості.

3) Синтезувати мембрани з різним співвідношенням ПВХ : пластифікатор, та виявити вплив вмісту матриці на вибірковість мембран ІСЕ.

4) Застосувати розроблений іоноселективний електрод з найкращими електродними властивостями для розробки методики кількісного визначення аніону (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату в шампуні «NIVEA» методом градуювального графіку.

Об'єктом дослідження була поверхнево-активна речовина натрій (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфат.

Предметом дослідження є електрохімічні та аналітичні характеристики плівкових іоноселективних електродів з полівінілхлоридними мембранами (ПВХ), пластифікованими трикрезилфосфатом та оберненими до аніону (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату.

Наукова новизна роботи:

Синтезовано ЕАР з різними протиіонами: метиловим фіолетовим та малахітовим зеленим, їх використано як електродноактивні речовини мембран, пластифікованих трикрезилфосфатом, обернених до аніону (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату. Порівняно електрохімічні характеристики розроблених ІСЕ та вибрано ЕАР з протиіоном метиловим фіолетовим.

Порівняно електродні властивості мембран з ЕАР на основі метилового фіолетового, що містять різні співвідношення ПВХ : пластифікатор, та встановлено вплив вмісту матриці на вибірковість мембран ІСЕ.

Розроблено електрод з найкращими електрохімічними характеристиками, враховуючи вплив вивчених чинників та розроблено методику кількісного визначення аніона (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату шампуні «NIVEA» методом градуувального графіка із застосуванням розробленого ІСЕ.

Брав участь VIII регіональній науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих учених «Актуальні проблеми та перспективи розвитку медичних, фармацевтичних та природничих наук» (2019 р.).

# 1 ОГЛЯД НАУКОВОЇ ЛІТЕРАТУРИ

## 1.1 Потенціометрія

Виконуючи важливу роль в аналітичній хімії, метод іонометрії має дуже широке використання в науковій галузі і техніці. Головною задачею іонометрії є дослідження іоноселективних електродів різного типу.

Потенціометрія являє собою метод електрохімічного дослідження і аналізу речовин, що засновано на визначенні залежності між рівноважним електродним потенціалом і термодинамічної активності компонентів (іони, молекули в рідкому, твердому або газовій фазі), які беруть участь в електрохімічній реакції.

Основні вимоги до електрода порівняння висувуються слідуючи:

1. Його потенціал повинен бути відтворюваним при вимірах і не мінятися при протіканні через нього невеликих струмів;
2. Склад розчину не повинен впливати на потенціал електрода;
3. Конструкція повинна бути простою [4].

В даний час перевагу віддають електродам другого роду: хлорсрібному і каломельному електродам, у якості електродів порівняння в потенціометрії.

Потенціометричне титрування проводять з використанням різних реакцій, а саме: кислотно-відновної та окисно-основної взаємодії, осадження і утворення комплексних сполук.

Вимірювання гальванічної різниці потенціалів являється основою потенціометричного вимірювання. Прикладом гальванічної різниці потенціалів є електрорушна сила (е.д.с.) гальванічного елемента [5-6].

## 1.2 Рівняння Нернста, рівняння Нікольського

Хімік Вальтер Нернст, що вивчав поведінку електролітів в умовах пропускання електричного струму, відкрив закон встановлення залежності між іонною концентрацією та електрорушною силою (різниця потенціалів).

Рівняння Нернста дає можливість передбачити максимальний робочий потенціал, що можливо отримати 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 розведених розчинів. [7] . Рівняння Нернста (1.1) має вигляд :

$$E = E^0 + (RT/Z_i F) \cdot \ln(a_{Ox}/a_{Red}), \quad (1.1)$$

де:  $E$  – електродний потенціал;  $E^0$  – стандартний електродний потенціал, що вимірюється у вольтах;  $R$  – універсальна газова стала, що дорівнює 8,314 Дж/(моль·К);  $T$  – абсолютна температура;  $F$  – число Фарадея, що дорівнює 96485,3365 Кл·моль<sup>-1</sup>;  $Z_i$  – кількість електронів, які беруть участь в електрохімічному процесі;  $a_{Ox}$  та  $a_{Red}$  – активності відповідно окисної та відновної форм редокс – системи.

Підставивши у формулу Нернста числові значення констант  $R$  та  $F$  і переходячи від натуральних логарифмів до десяткових, то при  $T=298$  К отримаємо (1.2) :

$$E = E^0 + (0,059/Z_i) \cdot \ln(a_{Ox}/a_{Red}) \quad (1.2)$$

Рівняння, впливу активності іонів ( $a_b$ ), що доповнює рівняння Нернста, присутніх у розчині крім основних визначаючих потенціалів [8-9]. В іонометрії це рівняння (1.3) має вигляд :

$$\varphi = \varphi_0 + RT / nF \ln (a + K * a_b),$$

(1.3)

де:  $\varphi_0$  - стандартний потенціал (константа);  $K$  - коефіцієнт селективності;  $R$  - універсальна газова постійна;  $T$  - температура;  $F$  - постійна Фарадея [8,9].

### 1.3 Основні електродної функції ICE

Основними характеристиками для іон-селективного електрода є:

- концентраційний інтервал виконання основної електродної функції
- діапазон лінійної функції
- час відгуку

Ці характеристики можливо визначити завдяки графіку залежності від рН потенціалу ICE (рис. 1.1).

Основна електродна функція виконується в інтервалі активності (концентрацій) основного іона ( $i$ ), в якому залежність потенціалу від  $-\lg a_i$  (р  $a_i$ ) лінійна (рис. 1.1) [10, 11]. Природа мембрани обумовлює насамперед величину цього інтервалу.

Залежність потенціалу ICE найчастіше лінійна, і знаходиться в діапазоні  $10^{-1}$  -  $10^{-5}$ М.

Нижня межа  $10^{-5}$  М ( $a$  в ряді випадків і нижче) обумовлена насамперед розчинністю мембрани. Якщо отриманий кутовий коефіцієнт лінійної ділянки менше теоретичного, то такі електроди називають електродами з

неповною електродною функцією. Потрібно відзначити, що область функції Нернста становить для правильного ІСЕ близько 4-5 порядків зміни концентрації.

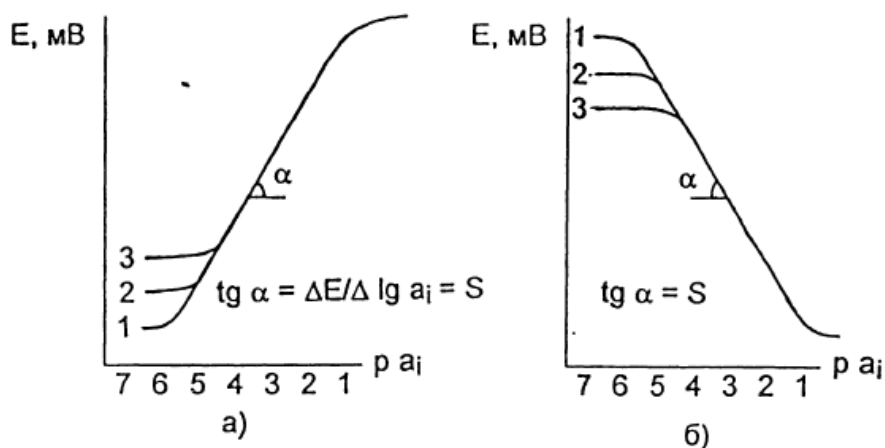


Рисунок 1.1 – Інтервал виконання основної електродної функції:  
 а – катіон-селективний електрод; б – аніон-селективний електрод  
 (1 – у відсутності заважаючі речовин, 2,3 – у присутності сторонніх речовин, причому крива 3 відповідає більшій концентрації стороннього компонента)

Кутовий коефіцієнт лінійної ділянки таких електродів називають крутизною електродної функції і позначають буквою «S» (1.4). Записують формулу для вираження потенціалу мембранного електрода у відсутності сторонніх речовин наступним чином [10, 11] :

$$E_{\text{ICE}} = \text{const}' \pm S \cdot \lg a_i \quad (1.4)$$

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

Серед важливіших характеристик ІСЕ виділяють селективність.

Визначають цю характеристику здатністю електрода реагувати на зміну активності (концентрації) певних іонів. Чим менш впливають сторонні речовини на потенціал електроду, тим більш селективним є цей ІСЕ.

Коефіцієнт селективності визначають за два методами його визначення. Перший метод – метод постійної концентрації стороннього іона, або має ще назву метод змішаних розчинів. В цьому випадку вимірювання потенціалу електрода здійснюється при постійній активності стороннього іона і змінній активності досліджуваного іона.

Другий метод – методом окремих розчинів. Для цього методу вимірювання проводиться при змінній активності кожного з іонів (основного і стороннього), важливим являється те, що активності вибирають однаковими. Цій коефіцієнт і був введений в рівнянні Нікольського.

Інтервал прямолінійної залежності потенціалу електрода (E) від негативного логарифма активності іона A (pd) являється діапазоном лінійної функції.

При високих і дуже низьких заходах цільових іонів є відхилення від лінійності. Крива калібрування електрода має лінійний діапазон відгуку між  $10^{-1}$ М до  $10^{-5}$ М, проте може і відрізнятись.

Кутовим коефіцієнтом нахилу графіка називається нахил електродної функції. Саме він і визначає чутливість іон-селективного електрода.

Часом відгуку називається перехідний час, у продовж якого електрод реагує на зміну активності (концентрації) досліджуваного іона. Час відгуку може коливатись від декількох секунд до декількох хвилин. Це залежить від природи мембран. Рекомендовано працювати з розчинами, що перемішуються, для того щоб зменшити час відгуку [12, 13].

#### 1.4 Застосування іон-селективних електродів



Вибір іон-селективних електродів для аналізу стану навколишнього середовища обумовлено рядом переваг, що вони надають. Зокрема це низька вартість початкової установки, щоб зробити аналіз відносно дешевим.

ІСЕ називають мембранні електроди, що можуть виробляти потенціали шляхом перетворення активних іонів, розчинених в розчині. За допомогою рН-метра, або вольтметра, проводиться вимірювання цих потенціалів.

У 1906 році вченим Кемером був розроблений перший іоноселективний електрод, який був скляним. рН електроди є найбільш часто використовуваними іонами селективного електрода. рН електрод складається з тонкої скляної мембрани, яка є чутливою до концентрації  $[H^+]$  в розчині. Напівпроникна мембрана становить основну частину для таких електродів.

Мембрани іоноселективних електродів існують у вигляді тонкої плівки розчинів електролітів, та твердого або склоподібного електроліту. Структурний склад мембрани визначається за високим ступенем селективності іоно-селективних електродів [14, 15].

Обмін іонами між мембраною і розчином відбувається завдяки зіткненню поверхні мембрани з розчином. Потенціал, що виникає на металевих електродах зумовлено переносом електронів через кордон розділу електророзчину. А в разі використання мембранних електродів, виникнення потенціалу пов'язане з обміном іонами між матеріалом мембрани й розчином.

Селективності також можливо досягнути, якщо використовувати композитні мембрани. Це мембрани в яких фермент, що присутній у зовнішній частині мембрани, являється каталізатором для специфічної хімічної реакції з генерування іонів продукту. Внутрішні іоноселективні мембрани можуть бути використані для виявлення цих іонів.

Приклад: ферментативні каталізатори ліпази, які здатні ефективно впливати на процес переестерифікації тригліцеридів, виявляють високу

стійкість по відношенню до ВЖК та води. Ферментативні реакції, генеруючі протони, можуть супроводжуватися протон-селективними мембранами.

Існує безліч ферментів-електродів, які можуть бути виготовлені таким чином, з субстратами, включаючи спирти: ацетилхолін, амідгалін, аспарагін, глюкозу, глутамін, пеніцилін та інші.

Модифікований електрод може бути застосовувано в якості потенціометричного датчику газу. Первинна концепція модифікованого електроду була розроблена спочатку для виявлення вуглекислого газу, але принцип роботи цього електрода є загальним для інших газових датчиків для виявлення:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  [16].

Принцип дії таких електродів засновується на вимірюванні локальних змін іонної провідності, викликане проникненням молекул газу (скрізь мембрану, проникну для гідрофобного газу) до камери внутрішнього електрода і їх подальша взаємодія з внутрішнім розчином.

Якщо розглянути механізм  $\text{CO}_2$ -електрода то його можливо описати рівновагою: розбиття молекул газу між електродом і зразком (рівновага розчинності) і їх гідроліз, що відбувається всередині внутрішнього розчину (наприклад, 0,1 М розчин  $\text{NaHCO}_3$ ), що впливає на рН цього розчину.

Реєстрація зміни рН розчину проводять за допомогою внутрішнього рН-електрода. Правильний вибір внутрішнього електрода і гідрофобної мембрани, веде до покращення селективності [17, 18].

#### 1.4.1 Поняття «мембрана» та її види

Слово мембрана походить від лат. *membrana* – пергамент. Цю назву у фізиці прийнято використовувати для еластичної двомірної пластини. Проте

хімічний термін цієї назви означає матеріал, частіше маючи вигляд тонкого шару, що відіграватиме роль розподільника, що розподіляє дві об'ємні фази.

Діафрагма – шар, що є однаково проникний для всіх компонентів примикаючих до нього фаз, тобто єдиним призначенням такої мембрани є запобігання перемішування обох фаз. Певною селективністю справжня мембрана зобов'язана проникненню різних компонентів, так як вона має різну проникність. Таку мембрану називають напівпроникною мембраною. Електрохімічні мембрани це мембрани, що розділяють два електроліта і не проникні однаковою мірою для всіх іонів [19].

Іоноселективні електроди являють собою електрохімічні датчики. ІСЕ містять мембрану, що складається з шару твердого електроліту або з розчину електроліту в розчиннику, що не має змішуватись з водою. Отож мембрана з обох боків (але буває, що тільки з одного) має знаходитись в прямому контакті з водним розчином що містить електроліт [20].

ІСЕ зазвичай має внутрішній електрод порівняння, проте є можливість використання простого металевого контакту у якості іоноселективного польового транзистору (ІСПТ) чи напівпровідникову кулю.

Визначення різних видів електричних потенціалів або різницю потенціалів, що виникають у таких мембранних системах, дає змогу зрозуміти, що ж відбувається на межі розділу між мембраною і рештою фазами, з якими вона контактує [21].

#### 1.4.2 Електроди з рідкою мембраною

Рідка мембрана це шар розчинника який не повинен розчинятися у розчині. Стійкість такої мембрани залежить від в'язкості органічної речовини. Чим вище в'язкість тим краще. До електродів з рідкими

мембранами відносять електроди на основі рідких катіонітів, та рідких аніонітів. Більшу селективність проявляють рідкі катіон-обмінні мембрани, що отримані на основі солей фосфорних та тіофосфорних органічних кислот в органічних розчинниках. Прикладами мембранних електродів цього типу є кальцій-селективний електрод на основі гідрофобних ефірів фосфорної кислоти для іонометричного аналізу катіонів, нітратний іоноселективний електрод на основі фенантролінового комплексу Нікелю для фоновиметричного аналізу аніонів, фосфат селективний електрод, що використовують для визначення фосфорної кислоти в розчинених розчинах з інтервалом рН 7,0-7,5.

Плівкові пластифіковані мембрани являються основою для виготовлення рідинних електродів. Для того щоб отримати полімерну плівку потрібно додати певну електродноактивну речовину і органічний розчинник.

Електроактивні мембрани мають містити нейтральне або заряджене з'єднання. Це основний компонент, який має здатність оборотно ускладнювати іони і створювати перенос цих іонів через органічну мембрану. Перенос іонів здійснюється шляхом переміщення носіїв. Таке з'єднання добуло назву іонофор. Іонофори поділяють на два види:

- заряджений (зазвичай званий рідкий обмінник);
- нейтральний носій.

Вони рухливі як у вільному, так і в комплексних формах, тому рухливість іонофорів є частиною коефіцієнта селективності разом з іонообмінною рівновагою.

Вимірювання активності іонів проводять зазвичай у водних середовищах, тому мембранні компоненти мають бути ліпофільними. При цьому проходить процес сектракції, коли основна взаємодія проходить між іоном у воді і ліпофільною мембраною, яка містить іонофор. Типові полімерні мембрани засновані на полівінілхлориді (ПВХ) і складаються з 66% пластифікатору і 33% ПВХ [21-23].

Така мембрана має схожість з рідкою фазою, коефіцієнти дифузії для розчинених низькомолекулярних іонофорів становлять  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с.

Для того, щоб забезпечити рухливість вільного і складного іонофорів, відповідний пластифікатор потрібно додати у мембрану.

Саме пластифікатор визначає полярність мембрани і забезпечує відповідні властивості мембрани. Іонофор зазвичай присутній в дуже малій кількості 1% (приблизно  $10^{-2}$ М), що являється відносно малим значенням в порівнянні зі скляним електродом. Для покращення характеристики мембрани, до селективної мембрани можуть вносити сіль ліпофільного аніона і гідрофільного катіона (як добавку).

Хоча ПВХ і є найбільш широко використовуваної матрицею, завдяки простоті підготовки мембрани, проте не слід забувати про використання таких полімерів як : полісилоксани, полістироли, поліаміди, тощо.

Специфіка використання електронейтральних іонофорів в якості компонентів для іон-селективних рідко-мембранних електродів знайшли широке застосування як в клінічній хімії, електрофізіології, так і в іонній хроматографії. Іонофори використовуються високоефективних транспортних процесах скрізь штучні мембрани ,або біологічні [24]. На початку 60-х років минулого століття з'явилися перші публікації щодо ІСЕ з рідкими мембранами. Перші мембрани таких електродів склалися з розчину кальцієвої солі алкілфосфорної кислоти в діалкілфенілфосфонаті (рис. 1.2).

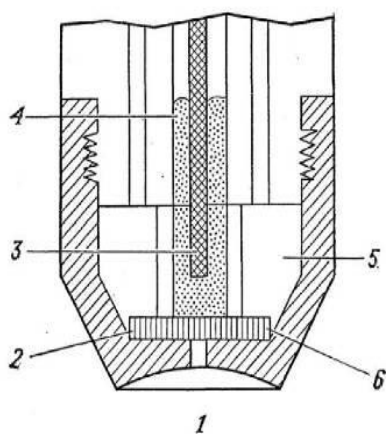


Рисунок 1.2 – Конструкція кальцій селективного електрода з рідкою мембраною :

- 1 – зовнішній розчин;
- 2 – пориста мембрана
- 3 – хлор срібний електрод порівняння;
- 4– внутрішній водний розчин;
- 5 – резервуар для рідкого іон-обмінника;
- 6 – шар рідкого іон-обмінника.

Іонна селективності електрода залежить від органічного розчинника, що використовується. Наприклад, використовуючи дециловий спирт замість диноктілфенілфосфоната можливо забезпечити рівну селективність по відношенню до іонів  $Ca^{2+}$  і  $Mg^{2+}$  в інтервалі  $10^{-1}$ - $10^{-4}$  М. Даний електрод можливо використати для визначення жорсткості води [25].

Електродноактивні речовини мембрани впроваджують в ПВХ матрицю. Найчастіше використовують наступні іонофори : катіонообмінник - кальцієву (II) сіль біс(біс(4-(1,1,3,3-тетраметілбутіл)-фенілфосфорной кислоти (ББТФ), та нейтральний переносник (ЕТН - 1001).

На межі розділу мембрана/розчин відбувається поділ зарядів, що приводить до утворення між фазного потенціалу. Процес виникнення потенціалів представлено у вигляді  $\Delta E$  (рис.1.3) :

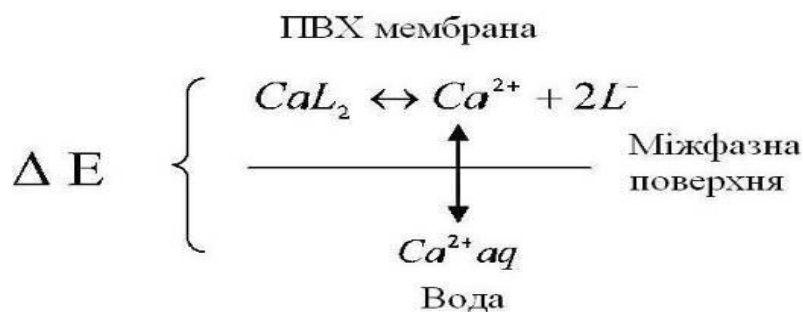


Рисунок 1.3 – Виникнення потенціалів

Перерозподіл іонів  $\text{Ca}^{2+}$  щодо між фазної межі відбувається, якщо утворюється комплексна сполука, до складу якої входить кальцій з фосфорорганічною кислотою. Цей процес визначається гідратацією  $\text{Ca}^{2+}$ . З боку мембрани на кордоні фаз залишаються негативно заряджені групи ліганду. Формування потенціалу що виникає між фазами можливе завдяки поділу зарядів [25].

Якщо використати активні групи з позитивним зарядом, то маємо змогу отримати ІСЕ з аніонною функцією. Їх особливість полягає у тому що вони отримані на основі солей амінів і четвертинних амонієвих підстав, які являються типовими рідкими амінообмінниками.

Такі електроди використовуються для визначення певних іонів, а саме:  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ . Існує кілька видів електродів з рідким аніоном. Перхлорат-селективний електрод має оборотну функцію по відношенню до  $\text{ClO}_4^-$  іону в інтервалі концентрацій  $10^{-1}$ -  $10^{-4}$  при  $\text{pH} = 4-11$ .

Фосфат-селективний електрод застосовують для визначення активності  $\text{HPO}_4^{4-}$  в розведених розчинах в інтервалі  $\text{pH} = 7,0-7,5$ .

Тетрафторборат-селективний електрод містить фенантролінову хелатну групу. Їх можна використати для визначення  $\text{BF}_4^-$  в розчинах. В області концентрацій  $10^{-1}$ - $10^{-3}$ М потенціал електрода відповідає на зміну концентрації  $\text{BF}_4^-$ . Електроди з мембранами, що містять *o*-фенантролінову групу, застосовують для потенціометричного визначення бору, попередньо переведеного в тетрафторборат.

До рідких мембран по своїм характеристикам подібні пластифіковані мембрани. Пластифіковані мембрани отримують внаслідок внесення рідкого активного компонента в інертну матрицю, (наприклад ПВХ), еластичність і механічну міцність якої додає присутність пластифікаторів-ефірів фталевої, фосфорної, та інших кислот.

Використання пластифікованої мембрани дозволяє відмовитися від внутрішнього рідинного електрода порівняння.

У цьому випадку дріт ( мідний, срібний, або платиновий ) покривають плівкою полівінілхлориду, що повинен мати у своєму складі активний компонент мембрани і пластифікатор.

Графітову поверхню також можливо використовувати для фіксації рідкої активної фази. Такі ІСЕ мають назву твердоконтактні. Їх конструкція не містить рідинну систему електрода порівняння.

В таких електродах матеріал струмовідводу відіграє важливу роль задля формування потенціалу. Такі датчики набули поширення завдяки мініатюрності та можливості робити аналізи у малих обсягах рідин (близько 0,1 мл) [26].

#### 1.4.3 Рідкі пластифіковані мембрани

Пластифіковані мембрани за механізмом функціонування принципово не відрізняються від рідких. Проте введення рідкого іонообмінника в полімерну матрицю призводить до утворення більш визначеної межі розділу між фазами мембрана – водний розчин, отже, до більш стабільній роботі плівкової мембрани і більш тривалого терміну служби [27].

Для виготовлення полімерної плівки у суміш необхідно додати електродноактивну речовину і органічний розчинник. Мембрани що отримують у виді дисків потрібно приклеїти до циліндричного корпусу електрода. Конструктивно електроди що мають внутрішній електрод порівняння і внутрішній водний розчин не відрізняються від інших електродів.

В плівкових електродах в якості матриці окрім полівінілхлориду також застосовують і інші матеріали, зокрема ацетил целюлозу [28].



Виділяють головні вимоги до характеристик розчинників, з яких виготовляють плівкові мембрани, а саме:

- нерозчинність у воді;
- мати низький тиск пари і високу в'язкість;
- забезпечувати здатність визначуваного іона міцно утримуватися в мембрані;
- світлостійкість і низька діелектрична проникність.

Конструкція пластифікованих електродів складається з пластифікованої мембрани що вклеєна в корпус електрода, та розчину порівняння залитого всередину електрода.

Функції пластифікатора, у електродах з рідкими пластифікованими мембранами, виконує розчин іонообмінника поміщений в полімерну плівку. Виготовлення такої мембрани проходить в рази легше; також при виготовленні витрачається лише незначний об'єм іонообмінного розчину. При припиненні функціонування мембрани, її заміна проводиться дуже легко. Такі мембрани отримали назву – мембрани з полівінілхлоридної матрицею.

Приклад іоноселективного електрода з полімерною пластифікованою мембраною (рис. 1.4 ) [29,30].

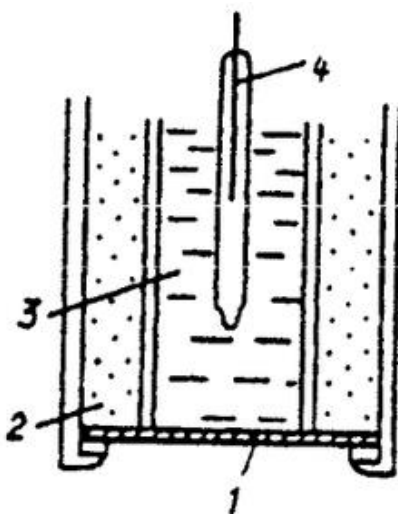


Рисунок 1.4 – Іоноселективний електрод з рідкою мембраною (з рухомим носієм) 1 – мембрана; 2 – іоніт; 3 – внутрішній стандартний розчин; 4 – внутрішній електрод порівняння.

Існують різні типи електродів, зокрема електроди типу покритого дроту. В їх конструкцію входить пластикова мембрана, що нанесена безпосередньо на проволочку з металу (міді, срібла, або платини).

Виготовлення цього електрода дуже невибагливе. Потрібно видалити ізоляцію з мідного кабелю і зачистити мідну жилу від ізоляційного матеріалу на довжину 2-3 см. Зачищений і висушений дріт потрібно занурити декілька разів на глибину 1-1,5 см в суміш розчинів полівінілхлориду та пластифікатора. Склад змішаного розчину має бути близьким до розчину, що використовують для отримання рідинних полімерних мембран. Цю операцію потрібно повторити декілька разів, і припиняють коли на кінці дроту утворилася кулька з мембранного матеріалу діаметром близько 2 мм.

Після кожного занурення дріт має обсохнути у вертикальному положенні близько 2 хв. Електрод сушать 12-14 годин і потім проводять повну ізоляцію дроту за винятком мембранного шару [31].

Вибір типу та кількості пластифікатора являється важливим моментом для властивостей мембрани. Якщо взяти замало пластифікатора не зможемо домогтися зниження температури склування полімеру нижче рівня звичайної кімнатної температури. Тоді не слід очікувати що мембрана буде мати добрий функціонал. Після цього електрод потрібно витримати приблизно 10-12 годин в 0,1 М розчині солі визначаємого іона. Якщо електрод використовувати постійно, то зберігання можна організувати в тому ж розчині, насиченому іонобмінником. [32,33].

Сучасні конструкції подібних електродів виконують на основі пластифікованих мембран. Для виготовлення пластифікованих мембран потрібно змішати електродно-активну речовину у строгих пропорціях з

органічним розчинником і пластифікатором. З отриманої плівки вирізають диск потрібного діаметру і приклеюють до тefлонового корпусу [34].

### 1.5 Основні області застосування ІСЕ

Широке використання іон-селективні електроди набули в галузі контролю забруднень навколишнього середовища (повітря, води, ґрунту), гідрохімічних досліджень в різних типах вод, а також аналізі технологічних розчинів. ІСЕ застосовують у фармації, загальному хімічному аналізі, у дослідженні механізмів хімічних реакцій, у медико-біологічних дослідженнях, контролі навколишнього середовища тощо.

Використовується для визначення ферментів і бактерій. Найбільш поширені іон-селективні електроди в оцінці якості харчових продуктів на визначення нітратів, калію, кальцію, натрію, галогенів. Електроди застосовують для характеристики термостійкості молока, оцінки фальсифікації та якості харчових продуктів. Широке застосування при аналізі харчових продуктів отримав нітратний ІСЕ. Використання ферментів значно розширює сферу застосування ІСЕ [35, 36].

## 2 МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

### 2.1 Об'єкт і предмет дослідження

Натрій (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфат використовувалась як поверхнево – активна речовина аніона, та являє собою поверхнево-активну речовину (ПАР), що 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.

Структурна формула натрій (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату зазначена нижче (рис. 2.1):

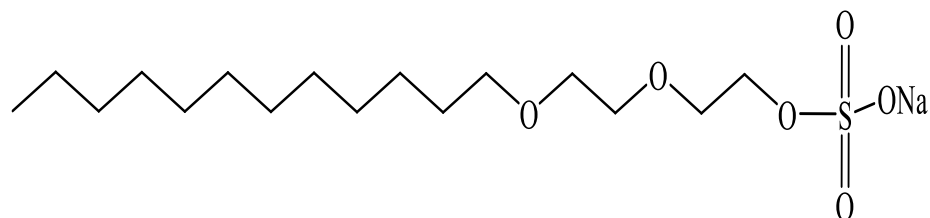


Рисунок 2.1– Формула натрій (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату

Брутто формула:  $C_{16}H_{33}NaO_6S$ . При зниженні рН може протікати екзотермічна реакція з виділенням сірчаної кислоти. Може реагувати з сильними окиснювачами. Розкладання: може початися гідроліз при  $T > 50^{\circ}C$ .

Не класифікується як «небезпечний при пероральному вживанні». Може викликати деяке подразнення рота та верхніх відділів травного тракту. Може викликати значне подразнення шкіри після довгого контакту. Може викликати значне подразнення очей [37, 38].

В якості пластифікатора і мембранного розчинника в мембранах розроблених електродів використано трикрезилфосфат.

## 2.2 Характеристика трикрезилфосфату

Трикрезилфосфат – трикрезиловий естер ортофосфатної кислоти, продукт у вигляді маслянистої, нелеткої, важкозаймисті і вибухобезпечної рідини. Трикрезилфосфат (ТКФ) використовується як пластифікатор в промисловості з виробництва штучної гуми, шкіри, кіноплівки, нітролаків, синтетичних тканин, обгорткових матеріалів. Структурна формула  $C_{12}H_{27}O_4P$  [39, 40]. Будова трикрезилфосфата зазначена нижче (рис.2.2).

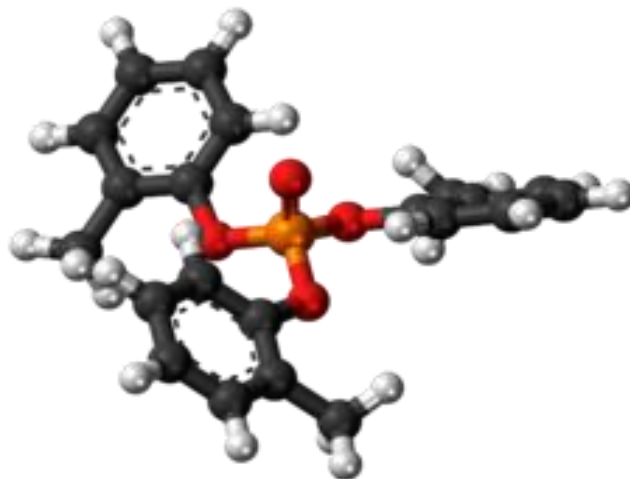


Рисунок 2.2 – Зображення формули трикрезилового естера ортофосфатної кислоти

### 2.3 Характеристика барвника – метилового фіолетового

У роботі використовували трифенілметановий барвник – метиловий фіолетовий, представлений на (рис.2.3) .

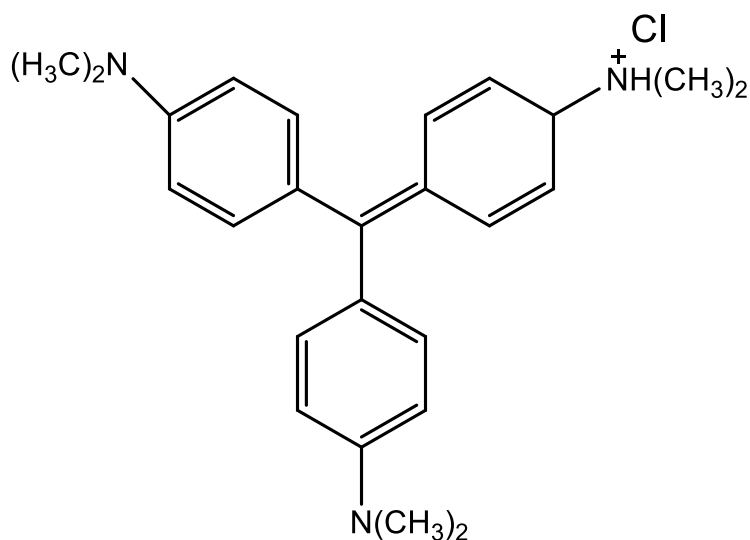


Рисунок 2.3 – Структурна формула трифенілметанового барвника – метилового фіолетового

Фізичні властивості: має собою кристалічний порошок, форма кристалів є різна за розмірами. Колір зелений з металічним блиском. Розчинність: розчиняється у воді, кислотах та розчинах основ. Забарвлення розчину змінюється від жовтого до зеленого кольору у інтервалі рН 0,1-1,5, від зеленого до фіолетового кольору в інтервалі рН 1,5-3,5. Використовується як індикатор для титрування слабких кислот (рис.2.4).

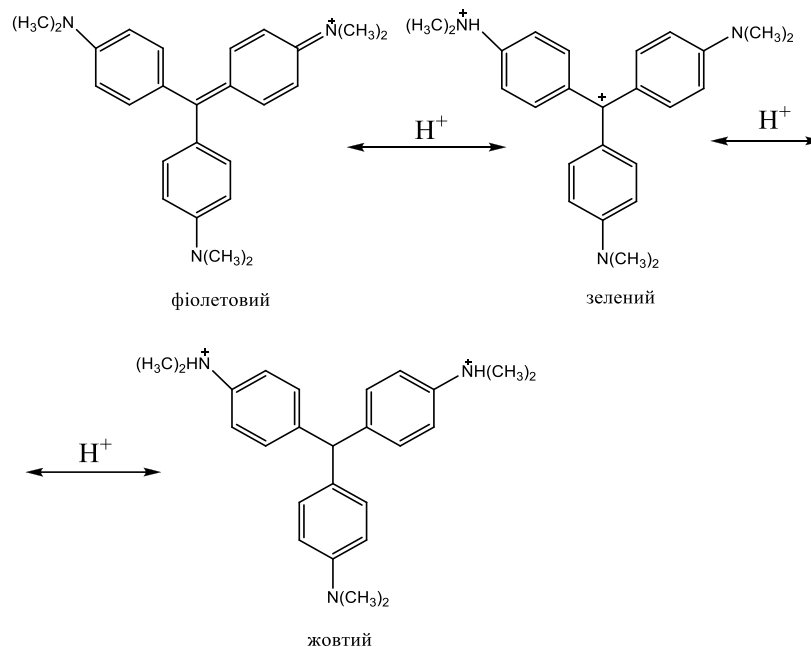


Рисунок 2.4 – Використання МФ в якості індикатора

## 2.4 Характеристика барвника – малахітового зеленого

Малахітовий зелений (тетраметил-4,4-діамінотрифенілметан) (синоніми: бензоілгрюн, малахітгрюн) — синтетичний діамінотрифенілметановий барвник. Хімічна формула:  $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ClN}_2$  (рис. 2.5). Фізичні властивості: кристалічна речовина, кристали темно-зеленого кольору, добре розчинний у воді та етанолі. Являється кислотно-лужним індикатором: у водних розчинах в сильно кислому середовищі має жовте забарвлення, при рН 0,1-2,0 забарвлення переходить у синьо-зелене, в сильнолужному середовищі при рН більше 11,6-13,6 обезбарвлюється внаслідок приєднання гідроксила з утворенням трифенілкарбінола.

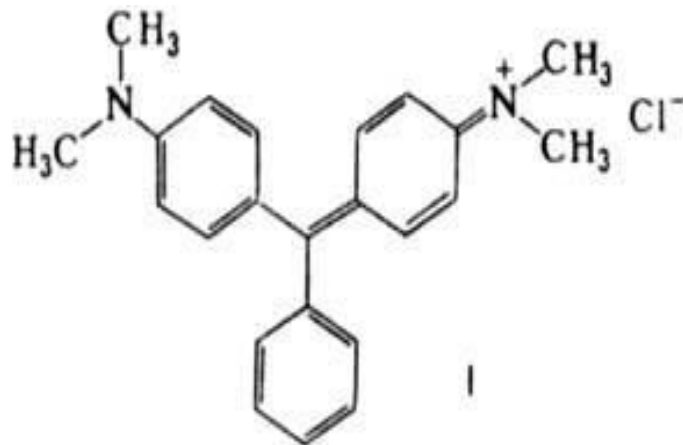


Рисунок 2.5 – Структурна формула діамінотрифенілметанового барвника – малахітовий зелений

Застосування для непрямого визначення Р, W, сульфідів, як реактив в мікробіології, і як триарилметановий барвник. Випускають в вигляді хлорида (ф-ла I) и оксалата  $(C_{23}H_{25}N_2)_2^+ \cdot 2HC_2O_4^- \cdot H_2C_2O_4$ .

2.5 Отримання іонного асоціату метиловий фіолетовий – натрій (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфат



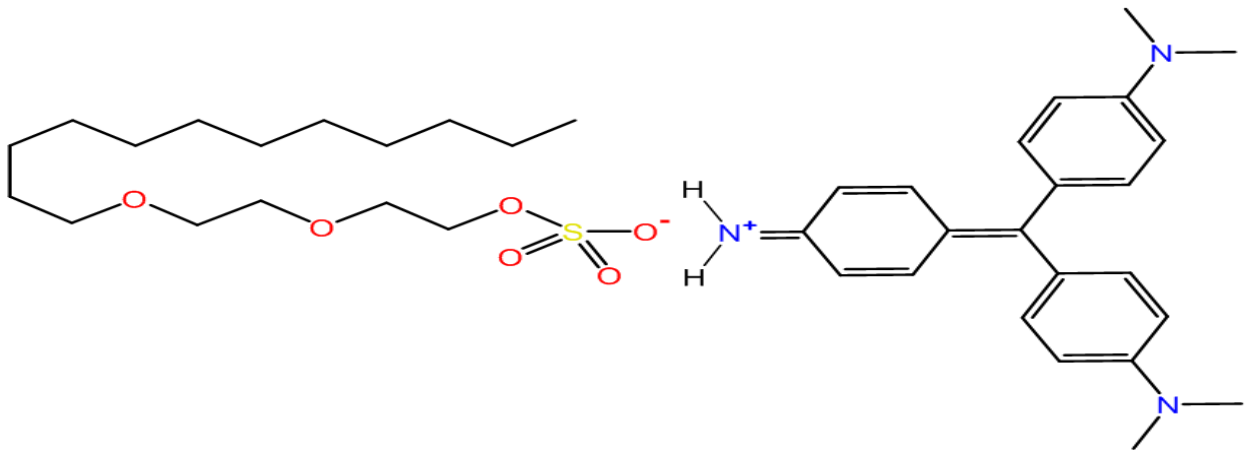


Рисунок 2.6 – Структура іонного асоціату метиловий фіолетовий – натрій (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфат

Спосіб приготування ІА : спочатку потрібно приготувати  $10^{-2}$ М розчину МФ і розчину ПАВ. При постійному перемішуванні до розчину барвника додавали по краплям розчин ПАВ. Отриману в такий спосіб суміш залишили при температурі у 23 градуса на 24 години для відстоювання. Отримавши осад з відстояної суміші, фільтрували його за допомогою фільтрувального паперу та декілька раз промили холодною дистильованою водою. Сушіння проводилось при кімнатній температурі на повітрі у продовж 2 діб. На рис. (2.5). можливо побачити структуру іонного асоціату.

2.6 Отримання іонного асоціату малахітовий зелений – натрій (2(2-(додецилокси)етокси)етил сульфат .

Схематичну структуру утворення асоціату малахітовий зелений – натрій (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфат можна побачити на рис. 2.7 .

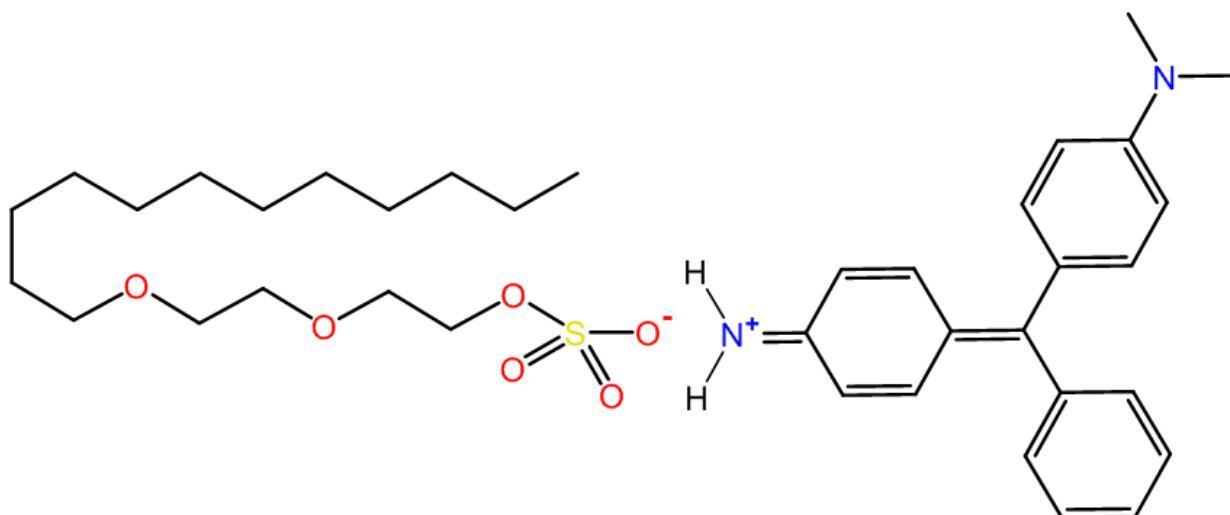


Рисунок 2.7– Структура іонного асоціату малахітовий зелений – натрій 2-(2-(додeciлокси)етокси)етил сульфат

Спосіб приготування ІА : спочатку потрібно приготувати  $10^{-2}$ М розчину МЗ і розчину ПАВ. При постійному перемішуванні до розчину барвника додавали по краплям розчин ПАВ. Отриману в такий спосіб суміш залишили при температурі у  $23^{\circ}\text{C}$  на 24 години для відстоювання. Отримавши осад з відстоюної суміші, фільтрували його за допомогою фільтрувального паперу та декілька раз промили холодною дистильованою водою. Сушіння проводилось при кімнатній температурі на повітрі у продовж 2 діб.

## 2.7 Методи дослідження

Визначення потенційного складу аналізованої проби, це перший етап для розробки будь-якої іонометричної методики. Перш за все, потрібно мати данні про можливий діапазон концентрацій речовини що визначається, наявність чи відсутність супутніх домішок, кислотну реакцію середовища проби.

Виборі електроду, який дозволив би проводити іонометричні виміри у вибраному діапазоні концентрацій у присутності тих, що заважають аналізу домішок складає другий етап вимірювань.

Метод градуювального графіка є найпростішим іонометричним методом аналізу. В прямій потенціометрії цей метод означає графічне зображення залежності потенціалу іон-селективного електрода від концентрації розчину. Відгук електрода являє собою логарифмічну функцію концентрації, тобто визначає залежність потенціалу від логарифма концентрації. Ця залежність є лінійною [43]. На практиці калібрування лінійне лише в певному діапазоні концентрацій. Поза цим діапазоном калібрування нелінійне. У випадку коли вміст компонента що визначається знаходиться поза кордонами градуювання, проводять градуювання ще раз так, що результат аналізу, що передбачається, знаходився між крайніми значеннями стандартів .

Потрібно два етапи аналізу, що включає градуювання іон-селективного електрода відносно електрода порівняння і проведення вимірів в пробах.

Градуювання полягає у вимірі потенціалу ІСЕ в стандартних розчинах з відомим вмістом визначуваного іона. Для отримання точних результатів потрібно щоб концентрація кожного з калібрувальних розчинів відрізнялася від попередньої в 10 разів (на одну одиницю рС).

У координатах  $E$  від рС електродна функція зображена прямою, нахил електродної функції наближається до величини 59,2 мВ (для температури 25<sup>0</sup>С) для однозарядних іонів [44].

Аналіз полягає у вимірі потенціалу ІСЕ в пробі й обчислення вмісту визначуваного компонента за градуювальним графіком (рис. 2.8).

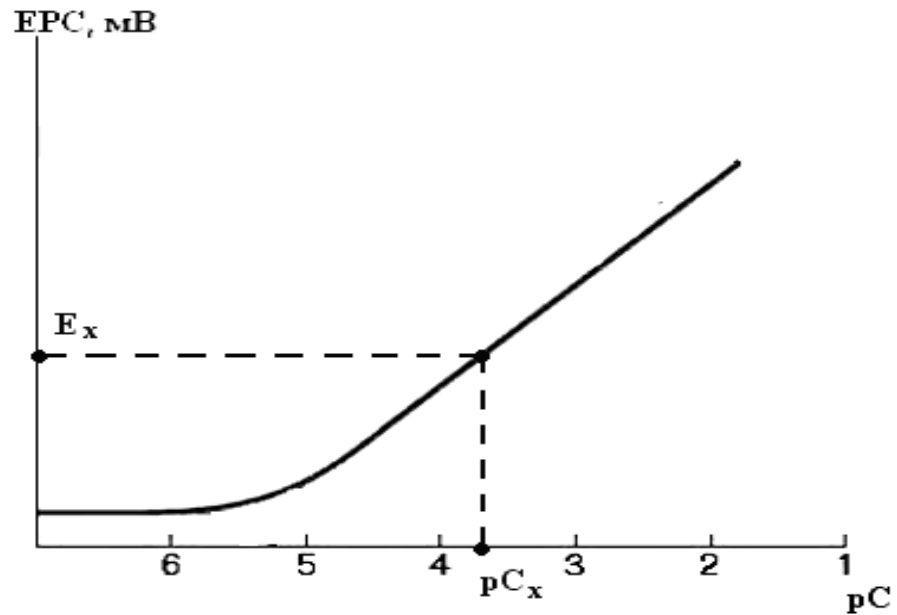


Рисунок 2.8 – Застосування градуовального графіку для визначення вмісту досліджуваного компонента

## 2.8 Статистична обробка даних

Систематичні помилки визначають правильність експерименту, вони при повторних вимірах мають залишатися постійними чи закономірно змінюватися. Зазвичай помилки обумовлені приладами та реактивами, що застосовуються, помилками методу, та ін. [45].

Формули для статистичній обробці даних що були отримані в ході експерименту [46]:

Середнє арифметичне ( $\bar{x}$ ), використали формулу:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (2.1)$$

де:  $x_i$  – варіанта;  $n$  – кількість варіантів

$S$  – стандартне відхилення було знайдене за формулою[44]:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2.2)$$

Квадрат стандартного відхилення ,або дисперсія [44]:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (2.3)$$

Формула для знаходження відносного стандартного відхилення  $S_r$  :

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}} \quad (2.4)$$

Для 5 паралельних дослідів коефіцієнт Стьюдента становив:  $t_{0,95} = 2,77$ .

Довіркова вірогідність  $\varepsilon_{p,f}$  обчислюється за формулою [44]:

$$\varepsilon_{P,f} = t_{P,f} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (2.5)$$

Довірковий інтервал при заданій довірковій вірогідності P складає :

$$\bar{x} \pm \varepsilon_{P,f}$$

### 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

#### 3.1 Синтез мембран для іон-селективних електродів до аніону (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату

Пластифіковані ПВХ мембрани синтезуються за стандартною методикою. У стакан вносили 2,7 г трикрезилфосфату, 0,9 г порошку ПВХ і перемішували їх впродовж 5 хв мішалкою, потім добавляли 9 мл циклогексанону (ЦГ); суміш розчиняли за температурою до 60°C. Розчин охолоджували та вносили наважку електродноактивної речовини, розчиняючи її до гомогенного стану та відсутності бульбашок повітря шляхом постійного перемішування. Невелику кількість суміші залишили для клею. Основну кількість розчину помістили у чашку Петрі, що має діаметр 100мм. Після випаровування циклогексанолу, що триває 2 - 4 доби, вдалося отримати мембрану готову до подальшого дослідження. При виготовленні мембран Співвідношення полівінілхлорид / мембранний розчинник склало 1 : 3 за масою, а концентрація ЕАР –  $1.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л у розрахунку на пластифікатор. [49].

#### 3.2 Конструювання та підготовка до роботи іоноселективних електродів

Плівковий електрод (рис. 3.1) виготовлено у вигляді трубки (1) з ПВХ (діаметр 10мм), до торця якої приклеєно мембрану (2). Клеєм є невелика кількість мембранної маси, залишена за час синтезу. В середину трубки

залили  $10^{-3}$  М розчин натрію (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату (3) й занурили хлорсрібний напівелемент (4) як внутрішній електрод порівняння.

Схема електрохімічного кола для вимірювання ЕРС показана на рис. 3.1.

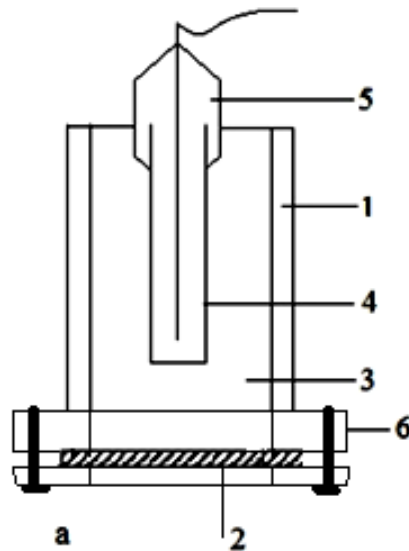


Рисунок 3.1 – Схеми електродів: а – схема плівкового електроду (1 – трубка, 2 – мембрана, 3 – розчин ПАР, 4 – хлорсрібний напівелемент, 5 – електрод, 6 – планка з гвинтами)

Перед застосуванням ІСЕ вимочували в розчині натрію (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату з концентрацією, що відповідає середині діапазону визначуваних вмістів.

Для прямих потенціометричних досліджень використовували іонометр рН-150М (похибка вимірювання  $\pm 1$  мВ) і наступні гальванічні елементи.

Схему електрохімічного кола для вимірювання ЕРС плівкового електроду показано на рис. (3.2).





Рисунок 3.2 – Схема електрохімічного кола для вимірювання ЕРС плівкового електроду

Для виконання експерименту готували вихідний стандартний розчин ПАР з концентрацією  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Робочі розчини ПАР  $5 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-6}$  готували послідовним розведенням вихідного розчину поверхнево-активної речовини саме в день експерименту.

### 3.3 Вплив вмісту матриці на вибірковість мембран ІСЕ

Теоретичні відомості свідчать, що іонна проникність плівкових електродів визначається природою ЕАР речовини та мембранного розчинника – пластифікатора, а матриці ПВХ відводиться роль інертного носія [50, 51]. Отже, електродні властивості різних ІСЕ повинні бути однаковими і не повинні залежати від кількості полімерного зв'язуючого у складі мембрани.

По мірі збільшення співвідношення полімерний матеріал : пластифікатор є відомості про зростання невідповідності характеристик плівкових електродів

у результаті зміни катіонної функції ІСЕ на аніонну чи змішану, що вказує на вплив матриці на вибірковість плівкових мембран. Це зумовлено впливом матриці на вибірковість плівкових мембран. Під час цього може відбуватися зміна вільних енергій пересольватації зі зміною складу мембрани.

Природа полімерного матеріалу мембрани впливає на електродні властивості ІСЕ [52]. Таким чином, припущення про інертність матриці у кожному конкретному випадку потребує відповідної перевірки.

ПВХ мембрани, пластифіковані розчинником трикрезилфосфатом, виготовляли за методикою, змінюючи співвідношення ПВХ : пластифікатор від 0,5 : 3,0 до 1,5 : 3,0 за масою, при цьому маса полімерного зв'язуючого мембрани варіювалася в діапазоні 0,225-0,675 г з інтервалом 0,045 г, маса пластифікатора залишалася постійною і становила 1,35 г.

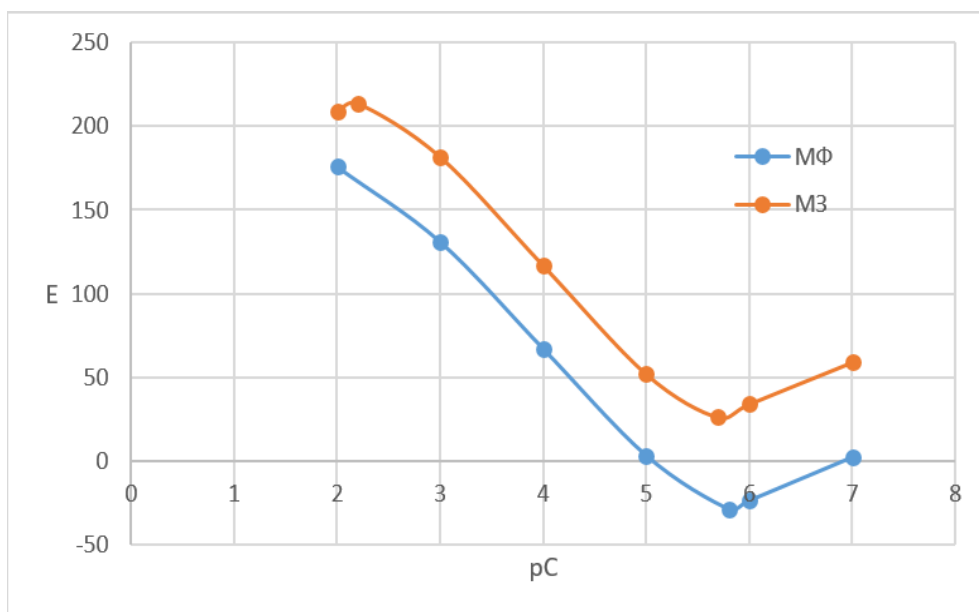


Рисунок 3.3 – Залежність електродних функцій ІСЕ, оборотних до аніону натрій (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату, від співвідношення матриця : пластифікатор (ПВХ : ТКФ) (ЕАР – іонний асоціат натрій (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату з МФ(1) та МЗ(2)

Електрохімічні характеристики розроблених ІСЕ наведено в табл. 3.1

Таблиця 3.1 – Вплив природи ЕАР на електрохімічні характеристики плівкових ІСЕ, обернених до аніону натрій (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату.

ЕАР	S, мВ/ρС	Лінійність електродної функції, моль/л	Межа виявлення, моль/л
АПАР-МФ	64	$6,9 \cdot 10^{-3}$ - $3,0 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
АПАР-МЗ	65	$4,8 \cdot 10^{-3}$ - $4,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$

Для того, щоб створити електрод з найкращими електрохімічними характеристиками, потрібно було вивчити вплив природи ЕАР на

електродну функцію. Для цього синтезовані мембрани ІСЕ, в яких як ЕАР використані іонні асоціати натрій (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату та МФ, а також натрій (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату та МЗ. Побудовано калібрувальні криві досліджувальних мембран для плівкових електродів. Графік залежності потенціалу досліджуваних ІСЕ від концентрації аніону натрій (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату має вигляд (рис. 3.4).

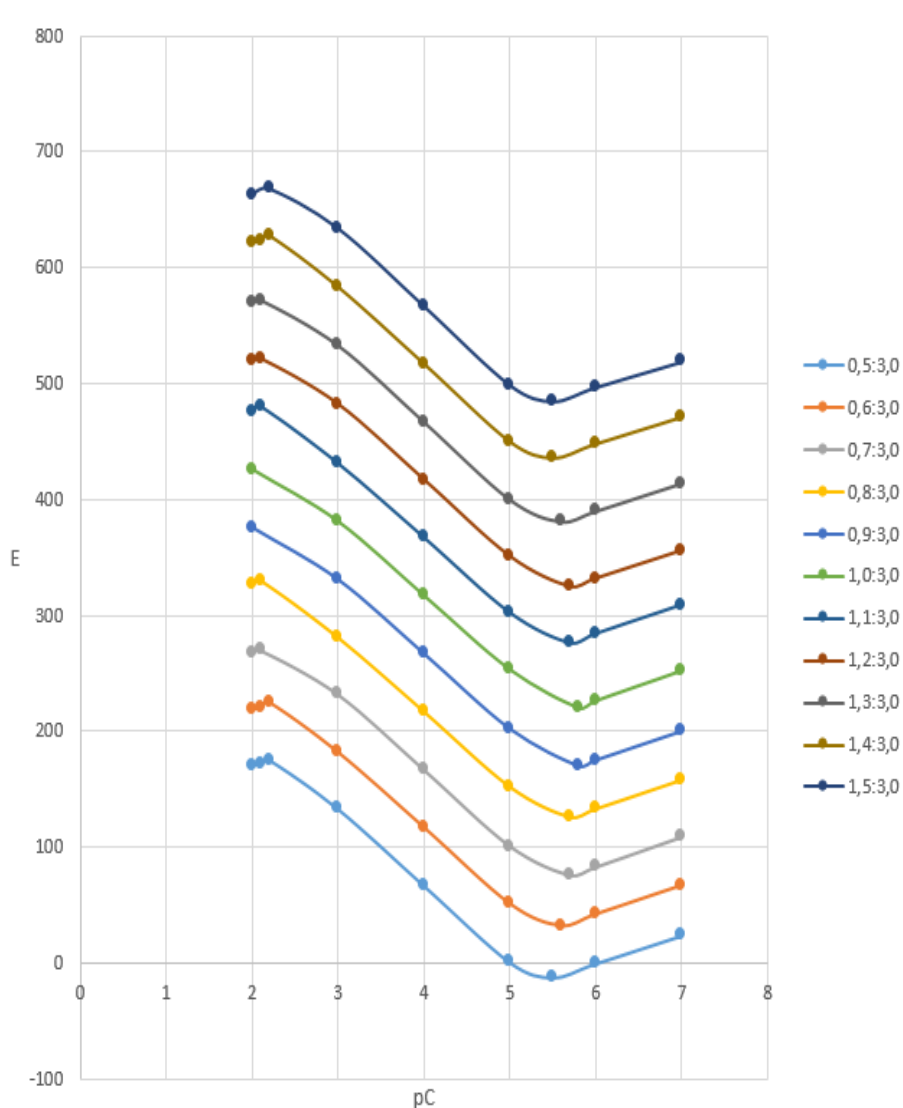


Рисунок 3.4 – Залежність електродних функцій ІСЕ, оборотних до аніону натрій (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату, від співвідношення матриця : пластифікатор (ПВХ : ТКФ)

Електроди мають аніонну функцію з нахилами, досить близькими до теоретичного для однозарядного аніона, незалежно від кількості ПВХ у складі мембрани (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 – Електродні властивості ІСЕ, оборотних до аніону натрій (2-(2-додецилокси)етокси) етил сульфату, з різним вмістом полімерного матеріалу у складі мембрани

№	Співвідношення ПВХ:ТКФ	Діапазон лінійності, М	Нахил, мВ/рС	Межа виявлення, М
1	0,5:3,0	$4,1 \cdot 10^{-3} - 5,7 \cdot 10^{-6}$	$66,0 \pm 2,1$	$3,5 \cdot 10^{-6}$
2	0,6:3,0	$4,7 \cdot 10^{-3} - 4,9 \cdot 10^{-6}$	$65,6 \pm 1,9$	$2,9 \cdot 10^{-6}$
3	0,7:3,0	$5,3 \cdot 10^{-3} - 4,5 \cdot 10^{-6}$	$65,2 \pm 1,7$	$2,5 \cdot 10^{-6}$
4	0,8:3,0	$5,9 \cdot 10^{-3} - 3,9 \cdot 10^{-6}$	$64,7 \pm 1,7$	$2,2 \cdot 10^{-6}$
5	0,9:3,0	$6,4 \cdot 10^{-3} - 3,4 \cdot 10^{-6}$	$64,4 \pm 1,5$	$1,9 \cdot 10^{-6}$
6	1,0:3,0	$6,9 \cdot 10^{-3} - 3,0 \cdot 10^{-6}$	$64,0 \pm 1,4$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
7	1,1:3,0	$6,3 \cdot 10^{-3} - 3,5 \cdot 10^{-6}$	$64,9 \pm 1,6$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
8	1,2:3,0	$5,8 \cdot 10^{-3} - 4,1 \cdot 10^{-6}$	$65,7 \pm 1,7$	$2,4 \cdot 10^{-6}$
9	1,3:3,0	$5,3 \cdot 10^{-3} - 4,6 \cdot 10^{-6}$	$66,1 \pm 1,9$	$2,9 \cdot 10^{-6}$
10	1,4:3,0	$4,7 \cdot 10^{-3} - 5,0 \cdot 10^{-6}$	$66,8 \pm 1,9$	$3,5 \cdot 10^{-6}$
11	1,5:3,0	$4,2 \cdot 10^{-3} - 5,8 \cdot 10^{-6}$	$67,4 \pm 2,0$	$3,9 \cdot 10^{-6}$

ІСЕ не демонструють відгук до катіону метиленового фіолетового, залежність ІСЕ від концентрації МФ нелінійна.

Встановлено відсутність залежності аніонної функції електродів від співвідношення ПВХ : пластифікатор, отже, впливу матриці на вибірковість плівкових мембран не спостерігається.

Непрямим підтвердженням такого припущення є близькість електродних параметрів досліджуваних ІСЕ по мірі збільшення співвідношення ПВХ : пластифікатор (рис. 3.3-3.4; табл. 3.2)

#### 3.4 Методика визначення ПАР у шампуні фірми NIVEA «Сила угля»

Шампунь фірми NIVEA «Сила угля» має такий склад: Aqua, Sodium Laureth Sulfate, Cocamidopropyl Betaine, Sodium Chlorid, Citric Acid, PEG - 3 Distearate, Glycerin, PEG - 40 Hydrogenated Castor Oil, PEG- 200 Hydrogenated Gliceryl Palmate, Sodium Benzoate, Limonene, Linalool, Butylphenil Metylpropional, ВНТ, Parfum, СІ 61570, СІ 16035, СІ 10316, СІ 77266. Вироблено в Німеччині Байєрсдорф Мануфекчуринг Берлін ГмбХ.

Наважку шампуню 2,5000г зважують на аналітичних терезах та кількісно переносять в мірну колбу ємністю на 1000 мл, доводять до риски дистильованою водою.

У стакан наливають 100 мл приготованого розчину шампуню, занурюють розроблений ІСЕ з найкращими електрохімічними характеристиками (ЕАР з протиіоном метиловим фіолетовим, співвідношення ПВХ : пластифікатор 1,0:3,0, діапазон лінійності електродної функції  $6,9 \cdot 10^{-3}$ - $3,0 \cdot 10^{-6}$ , кут нахилу  $64,0 \pm 1,4$ , межа виявлення  $1,7 \cdot 10^{-6}$ ) та хлорсрібний електрод порівняння.

Проводять вимірювання ЕРС та за градувальним графіком (рис. 3.5) знаходять значення відповідної концентрації ПАР в розчині. .

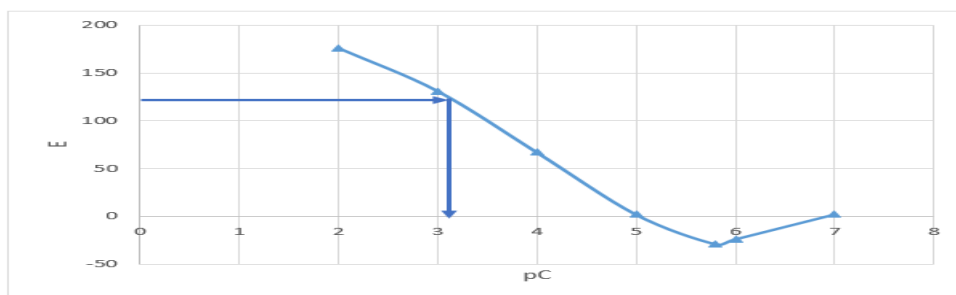


Рисунок 3.5 – Електродна функція мембранного ІСЕ, оберненого до аніону натрію (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату, для кількісного визначення у шампуні фірми NIVEA

Вимірювання проводять у 10 паралелях. Отримані дані в табл. 3.3.

Таблиця 3.3 Статистична обробка даних ( n = 10, P = 0.95)

№ п/п	X <sub>i</sub> , моль/л	$\bar{X}$	S <sup>2</sup>	S	S <sub>r</sub>	$\bar{X} \pm \Delta x$
1	0,00090	0,00098	1,05·10 <sup>-8</sup>	1,02·10 <sup>-4</sup>	1,05 10 <sup>-1</sup>	0,00098±0,00007
2	0,00120					
3	0,00095					
4	0,00091					
5	0,00100					
6	0,00099					
7	0,00089					
8	0,00110					
9	0,00088					
10	0,00095					

Таким чином, методика прямого потенціометричного визначення аніону натрій (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату з використанням розробленого плівкового іонселективного електрода з найкращими електрохімічними характеристиками у шампуні фірми NIVEA, виробленого в Німеччині Байєрсдорф Мануфекчуриг Берлін ГмбХ, відрізняється експресністю, відсутністю необхідності використання дорогих і токсичних реагентів, відтворюваністю результатів ( $S_r = 1,05 \cdot 10^{-1}$ ;  $C_{cp} \pm \varepsilon = 0,00098 \pm 0,00007$ ).

#### 4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Тема моєї роботи «Розробка іоноселективного електрода, оберненого до аніону натрій (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату з використанням трикрезилфосфата в якості пластифікатора мембрани».

Предметом дослідження є плівкові іон-селективні електроди (їх електрохімічні та аналітичні характеристики) з полівінілхлоридними мембранами (ПВХ), пластифікованими трикрезилфосфатом та оберненими до натрій (2-(2-додецилокси)етокси) етил сульфату.

Дослідження проводилось в хімічній лабораторії № 302 3-го корпусу ЗНУ біологічного факультету, кафедра хімії. Основними небезпечними та шкідливими факторами були: скляний посуд, органічні сполуки (кислоти та розчинники), робота з електроприладами, з електронагрівачами та з комп'ютером.

Мій науковий керівник перед початком роботи провів зі мною інструктаж з охорони праці та пожежної безпеки за інструкцією №156, № 62.

Згідно правил техніки безпеки, жодна людина не допускається до роботи в хімічній лабораторії самостійно, тому упродовж всього часу виконання дослідів необхідних для моєї дипломної роботи науковий керівник був присутній у лабораторії, також частково були присутні в лабораторії інші студентів, лаборант та викладачі кафедри хімії.

Згідно з 12.1.016-79 ССБТ «Повітря робочої зони» для забезпечення складу повітря робочої зони передбачено проведення робіт з даними речовинами у витяжній шафі (згідно з 22360-86 «Шафи демонстраційні, витяжні»); використання природної вентиляції (СНіП 2.04.05-91).

Виробничий шум та вібрації. Джерелами шуму та вібрації в лабораторії були витяжна шафа, та апарат з дистиляції води. Проте шум та



вібрація від роботи цих агрегатів не перевищували допустимих норм і не заважали при роботі.

Виробниче освітлення. Коефіцієнт природного освітлення (КПО) складав не менше 1,5%. Штучне освітлення було представлене лампами денного освітлення, та відповідало вимогам СНіП 11-4-79 «Природне і штучне освітлення» [60].

Виконуючи досліди в хімічній лабораторії, слід суворо дотримуватися інструкцій загальних правил поведінки і дисципліни. Головне правило особистої гігієни стосується обов'язкового миття рук після закінчення роботи в лабораторії.

Правила стосовно одягу:

1. Працювати треба в медичних халатах, шапочках, захисних окулярах і тільки на своєму робочому місці.

2. Забороняється носити в лабораторії взуття без задників, шорти, всі прикраси потрібно зняти з одягу, тощо.

3. При роботі над відкритим полум'ям довге волосся необхідно охайно збирати пучком і сховати під шапочку.

Правила поведінки у хімічній лабораторії під час досліджень:

4. Суворо забороняється палити, вживати їжу та напої.

5. Використовувати невідомі реактиви, та реактиви з невизначеним терміном придатності, проводити досліди не передбачені планом відповідної лабораторної роботи, або дослідження.

6. На робочому місці залишати лише необхідні речі (книги, зошит для нотаток, ручку чи олівець), інші речі потрібно зберігати у спеціально відведеному для цього місці.

7. Завдання потрібно виконувати послідовно, дотримуючись всіх вказівок в описі досліду: кількості та концентрації розчинів, послідовності виконання дій, температури, тощо.

8. Після закінчення лабораторної роботи обов'язково потрібно прибрати робоче місце, та вимкнути всі електроприлади.

9. У всіх випадках поранень, опіків та отруєнь негайно сповістити свого викладача. Викладач має організувати своєчасне і кваліфіковане надання медичної допомоги потерпілому.

Робота з хімічними реагентами та лабораторним обладнанням:

10. При визначенні запаху не підносити пробірку або склянку близько до себе, а тримати її на відстані і рухом долоні спрямовувати пари або газ в напрямку обличчя.

11. Забороняється забруднення реактивів ,які призначенні для спільного використання в лабораторії

а) невикористанні реактиви забороняється виливати або висипати назад у посуд, в якій зберігається даний реактив ;

б) тверди реактиви необхідно брати спеціальним шпателем або ложкою що призначені для цього реактиву;

в) категорично забороняється закривати хімічний посуд пробками від інших реактивів;

г) забороняється класти піпетки на поверхню робочого стола, їх слід зберігати в спеціальних штативах[61].

12. При роботі з концентрованими кислотами і лугами вести себе обережно, щоб виключити можливість потрапляння цих речовин в очі, або одержання опіків і пошкодження одягу. В разі потрапляння цих речовин на одяг негайно видалити їх ватним тампоном, ретельно промити водою, а потім – спеціальним розчином.

13. Кислоту потрібно наливати у воду, не навпаки!

14. При запалюванні газу:

а) потрібно перевірити відповідність крану даному пальнику;

б) спочатку потрібно запалити сірник і тільки потім відкривати кран, відкривати кран потрібно не до кінця;

в) запалений сірник підносять до пальника збоку, оскільки струмінь газу може загасити полум'я.

15. Нагрівати щільно (герметично) закритий посуд забороняється. Гарячі предмети ставити тільки на спеціальні термостійкі підставки.

16. Роботи з легкозаймистими і шкідливими речовинами, а також проведення досліди, що супроводжуються виділенням шкідливих парів і газів, потрібно проводити тільки у витяжній шафі з діючою вентиляцією.

17. При нагріванні речовини у пробірці не спрямовувати її отвір в бік людини, що стоїть поруч, або до себе, оскільки вміст пробірки може вибризнути в обличчя або на одяг і призвести до травмування.

18. В разі виникнення пожежі треба негайно закрити крани найближчих газових пальників і вжити заходів первинного гасіння вогню. Слід використати вогнегасник, пісок, негорючу тканину тощо.

19. Забороняється зливати в раковину з пробірок концентровані розчини кислот та лугів.

20. Задля залишків паперу, сірників, розбитого посуду використовувати урни і кошики для сміття. Не викидати залишки у раковини.

Техніка безпеки при роботі з електричними приладами:

Дії під час використання електроприладів підпорядковуються вимогам ДНАОП 1.1 10-1.01.97 «Правила безпечної експлуатації електроустановок споживачів», ДОСТ 12.1.019-79 «Електробезпека. Загальні вимоги й номенклатура видів захисту» та ДОСТ 12.2.007.0-75 «Вимоги електротехнічні. Загальні вимоги безпеки».

В лабораторії повинні бути в наявності і у достатній кількості справні первинні засоби пожежогасіння:

- вогнегасники вуглекислотні, пінні або порошкові, які розміщують безпосередньо в лабораторії;
- покривало з вогнетривкого матеріалу (кошма);
- ємність з піском (об'ємом близько 0,01 м<sup>2</sup>) і совком.

До них повинен бути забезпечений вільний доступ. При виявленні загоряння в лабораторії слід відразу приступити до ліквідування пожежі.

У разі пожежі необхідно:

- повідомити пожежну охорону за телефоном 101;
- евакуювати людей з приміщення;
- вимкнути електромережу за допомогою рубильника;
- використати засіб пожежогасіння відповідно до типу пожежі [53].

Правила електробезпеки.

Регламентує роботу з електроприладами в хімічній лабораторії ДНАОП 0.00-1.21.-98 «Правила безпечної експлуатації електроустановок споживачів» .

В хімічній лабораторії використовуються лише електричні нагрівачі закритого типу, використання іншого електричного обладнання можливе за умови його заводського виготовлення.

Перед початком роботи прилади потрібно перевірити на справність та цілісність дротів, перевірити заземлення (занулення) приладів, якщо це передбачено інструкцією з експлуатації. Робота з приладами виконувалась у присутності лаборанта, відповідно до вимог інструкцій та паспортів заводу – виробника. Прилади використовувались тільки під час роботи з ними, в іншому випадку прилади були відключені від електромережі. Дослідження проводили на діючих приладах, на яких було вказано, що вони пройшли обов'язковий профілактичний огляд та перевірку [62].

Правила роботи з комп'ютером :

До роботи на комп'ютері допускаються особи, що пройшли навчання та інструктаж з охорони праці. Усі особи працюючи з комп'ютером, повинні знати засоби захисту та прийоми надання первинної допомоги при ураженні електричним струмом. Перед початком роботи потрібно видалити пил з

екрану спеціальною ганчіркою, перевірити наявність захисного екрану, впевнитись у підключенні захисного заземлення, переконатись у наявності та справності засобів гасіння вогню.

Вмикання комп'ютерів до електричної мережі здійснюється тільки через стандартно встановлені електричні розетки та вилки із заземленням. По завершенню робіт слід від'єднати апаратуру від електромережі [63]. При роботі з кислотами та лугами дотримуються наступних заходів техніки безпеки :

- роботу з концентрованими кислотами та лугами виконують виключно у витяжній шафі; при приготуванні розчинів кислот, в посудину з водою додають кислоту; забороняється додавати воду в кислоту;
- при приготуванні розчинів лугів наважку поміщають у великий посуд з широким горлом додаючи повільно необхідну кількість води і ретельно перемішують; при цьому спостерігається нагрівання хімічного посуду;
- при кип'ятінні кислотних і лужних розчинів забороняється щільно закривати посуд (пробірки і колби) пробкою до повного їх охолодження;
- відбір концентрованої кислоти із посуду виконується за допомогою спеціальної піпетки з резиновою грушею;
- нейтралізовані концентровані кислоти і луги виливають у раковину;
- якщо для миття посуду використовують хромову суміш, то потрібно вжити закладів, що запобігають потраплянню її на шкіру та одяг.

Вимоги пожежної безпеки :

Забезпечення пожежної безпеки в лабораторії визначається «Правилами пожежної безпеки в Україні». В лабораторії повинні бути в

наявності і справному стані первинні засоби пожежогасіння: вогнегасники вуглекислотні, пінні або порошкові, які були розміщені безпосередньо в лабораторії; ємність з піском (об'ємом близько 0,01 м<sup>2</sup>) і совком; покривало з вогнетривкого матеріалу(кошма).

Слід пам'ятати, що загорання в лабораторії потрібно швидко ліквідувати. У разі пожежі потрібно негайно повідомити пожежну охорону; евакуювати людей з приміщення; вимкнути електромережу [64].

Перша допомога при ураженні струмом:

Існують два основних прийоми, які слід застосувати негайно після встановлення факту відсутності дихання, пульсу у потерпілого від ураження електричним струмом:

а) штучне дихання ритмічним вдиханням повітря з свого рота в рот або ніс потерпілого (10-12 разів за хвилину);

б) підтримання у потерпілого штучного кровообігу непрямим (закритим) масажем серця. Для цього стискають м'яз серця ритмічними натисканнями на передню стінку грудної клітки в її нижній третині (60 - 70 разів за хв.)

Слід також уникати натискання на кінці ребер, бо це може призвести їх до перелому.

Перша допомога при нещасних випадках у лабораторії :

Порушення правил техніки безпеки, неналежне виконання інструкцій та правильних прийомів лабораторної роботи можуть призвести до нещасних випадків. Кожна людина повинна вміти надати першу невідкладну допомогу потерпілому.

1. У лабораторії повинна знаходитися аптечка. У разі отримання термічного опіку обпечене місце необхідно промити 5% розчином марганцевокислого калію або 96% етиловим спиртом. У разі отримання сильних опіків обпечене місце змащують Пантенолом.

2. У разі враження шкіри кислотою місце опіку потрібно промити під сильним струменем води протягом 10-15 хв, а потім засипати порошком гідрокарбонату натрію та накласти стерильну пов'язку.

3. У разі потрапляння кислоти чи її парів на слизову оболонку очей або ротової порожнини, потрібно промити місце ураження водою, потім 3% розчином Na(OH).

4. Опік що виник в разі потрапляння їдкого лугу потрібно промити сильним струменем води та 2% розчином оцтової кислоти. Потрібно використовувати ватний тампон для запобігання розтіканню рідини по шкірі.

5. У випадку порізу склом, або металом рану слід обробити розчином йоду або засобом, який його замінює, забинтувати або заклеїти лейкопластиром, чи клеєм у вигляді спрею. У разі надмірної кровотечі накласти джгут і викликати швидку.

6. Чужорідні тіла, що потрапили в око, видаляють струменем розчину борної кислоти або чистої води, спрямовуючи його від виска до носа, і якщо не вдається видалити чужорідне тіло – негайно звернутися до лікаря.

Перед допуском до роботи в лабораторії мене було проінформовано про перелік негайних заходів при сильних опіках.

Невідкладні заходи первинної допомоги при сильних опіках.

- а) перевірити дихання і роботу серця;
- б) при відсутності дихання чи пульсу, почати штучне дихання рот в рот і непрямий масаж серця;
- в) перевірити, чи не перебуває потерпілий у стані шоку;
- г) опустити обпечену частину тіла на 10 хвилин в чисту воду;
- д) при недостатньої кількості води, накривають опік намоченим тампоном;
- е) промити рану водою і зав'язати грубою сухою пов'язкою.

Потерпілому можна дати знеболюючі препарати. Змащувати рану кремом чи маззю заборонено, тому що це створює тверду корку поверх опіку, яка може відкрити рану. При важких опіках забезпечити потерпілому гарячий напій.

При зупинці серця роблять непрямий масаж серця та внутрішньо-серцеве введення розчину адреналіну і 10 мл 10% розчину кальцій хлориду. Транспортують постраждалого на носилках в опікове чи хірургічне відділення для госпіталізації [65].

Отруєння лугами. Попадання лужних сполук натрію і калію, які є у регенеративній речовині, у дихальні шляхи викликає отруєння людини. Ознаки отруєння лугами: неприємний лужний смак у роті, кашель, різка печія слизових оболонок очей і гортані, біль за грудиною, розширення зіниць, різка слабкість, загальні судоми.

Допомога при отруєнні лугами :

а) забезпечити потерпілому приплив свіжого повітря, вивільнити його від одягу, який утруднює дихання, дати понюхати нашатирний спирт;

б) у разі припинення дихання проводиться штучне дихання .

Правовою основою законодавства з охорони праці в нашій країні є Конституція України, Закон України «Про охорону праці», «Про пожежну безпеку», «Про використання ядерної енергії та радіаційного захисту», «Про забезпечення санітарного та епідеміологічного благополуччя населення», «Про загальноосвітнє державне соціальне страхування від нещасного випадку на виробництві та професійного захворювання, які призвели до втрати працездатності», а також Кодекс законів про працю України (КЗоТ).

Виконання правил техніки безпеки є обов'язковим для всіх. Вивчення курсів «Безпека життєдіяльності», «Охорона праці» допомогли уникнути нещасних випадків при виконанні магістерської роботи [66].



## ВИСНОВКИ

1. Проведено літературний огляд визначення методів аналізу поверхнево – активних речовин, використання іонних асоціатів барвників та ПАР як електродно-активних речовин. Синтезовано електродноактивні речовини аніону (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату з протиіонами малахітовий зелений, метиловий фіолетовий.

2. Розроблено іоноселективні електроди, оборотні до аніону (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату, з мембранами на основі пластифікатора трикрезилфосфату та синтезованими ЕАР, порівняно їх електрохімічні властивості.

3. Порівняно мембрани з різним співвідношенням ПВХ : пластифікатор, та виявлено вплив вмісту матриці на вибірковість мембран ІСЕ.

4. Застосовано розроблений іоноселективний електрод з найкращими електродними характеристиками для розробки методики кількісного визначення аніону (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату в шампуні марки «NIVEA» методом градуювального графіку ( $S_r = 1,05 \cdot 10^{-1}$ ;  $C_{cp \pm \varepsilon} = 0,00098 \pm 0,00007$ ).

## ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

Розроблена методика потенціометричного визначення та сконструйовані ІСЕ рекомендуються для визначення концентрації аніону (2-(2-додецилокси)етокси)етил сульфату в шампуні фірми «NIVEA».

Розроблена методика відрізняється експресністю, відсутністю необхідності використання дорогих і токсичних реагентів, відтворюваністю результатів. Вивчені закономірності можна застосовувати при розробці ІСЕ, обернених до інших біологічно-активних речовин, та використовувати для їх визначення у реальних об'єктах.

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

## ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Абрамзон А. А. Поверхнево активні речовини. Синтез, аналіз, властивості. Львів : Хімія, 2014. 264 с.
2. Морф В. Принцип работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. Москва : Мир, 1985. 280с.  
Васильєв В. І. Аналітична хімія. Фізико-хімічні методи аналізу. Львів : Дрофа, 2007. С. 383 с.
3. Шведене Н. В. Ионоселективные электроды. *Соровский образовательный журнал*. 1999. №5.С. 60-65.
4. Глубоков Ю. М. Ионметрия. Львів : МІТХТ ім. М.В. Ломоносова, 2011. 28 с.
5. Єгоров В. В. Вплив екстракційного процесу на електродний функцію рідких мембран. *Журнал фізичної хімії*. 2009. Т. 60, №2. С. 517-518.
6. Корыта И. Ионоселективные электроды / Пер. с чешск. Москва : Мир. 1989. 272 с.
7. Дарст Р. Ионселективные электроды: пер. з англ.: А. А. Белюстіна. Київ : Хімія, 2001. 260 с.
8. Dimeski G. Ion Selective Electrodes (ISEs) and interferences. *Chemica Acta Scandinavica*. 2009 P. 528-538
9. Зеркалов Д. В. Охорона праці в галузі: навчальний посібник. Київ : Основа, 2011. 551 с.
10. Харитонов С. В. Ионоселективные электроды для определения лекарственных веществ. *Успехи химии*. 2007. №76(4). С. 398-432.
11. Кузишин О. В. Методичні вказівки та інструкція до виконання лабораторної роботи № 3. Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефанника, 2013. С. 8-14.

12. Отто М. Современные методы аналитической химии / М. Отто – М.: Техносфера, 2008. – 544 с.
13. Камман К. Работа з іоноселективними електродами : пер. з нім. : А. Ф. Жукова. Москва : МИР, 1980. 230 с . С. 53-61
14. . Келіна Н. Ю. Аналітична хімія в таблицях і схемах. Харків : Фенікс, 2008. 120 с.
15. Зеркалов Д. В. Охорона праці в галузі : навчальний посібник. Київ : Основа, 2011. 551 с.
16. Зубеня Н. В. Потенціометричне титрування : 152 XV наукова конференція «Львівські Хімічні Читання 2015». Львівський національний університет імені Івана Франка Львів, 2015. 140 с. С. 83.
17. Івон Т. А., Ткач В. І., Циганок Л. П. Визначення методу прямої потенціометрії : *Журнал аналітичної хімії*. 2013. Т. 56, №1. С. 56-59.
18. Корыта И., Штулик К. Ионоселективные электроды Москва : Мир, 1989. 272 с.
19. Кристиан Г. Аналитическая химия: в 2 т. Т. 1. Пер. с англ.: А.В. Гармаша Москва. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. С. 486-501.
20. Коваганко В. Н. Фізико-хімічні методи аналізу. Київ : БГТУ 2012. 104 с.
21. Kataoka M., Naganawa R., Odashima K., Umesawa Y., Rimura E. Photoswitchable Azobis (benzo-15-crown-5) Ionophores as a Molecular Probe for Phase Boundary Potentials at Ion-Selective Poly(vinyl chloride) Liquid Membranes // *Anal. Letters*. – 1989. – Vol. 22. – P. 1089
22. Кормош Ж. Потенціометричні сенсори для визначення ампролію. *Науковий вісник Східноєвропейського національного університету ім. Лесі Українки. Серія: Хімічні науки*. 2014. Т. 23, № 272. С. 54-58.
23. Корыта И., Штулик К. Ионоселективные электроды Москва : Мир, 1989. 272 с.
24. Кристиан Г. Аналитическая химия: в 2 т. Т. 1. Пер. с англ.:

А.В. Гармаша Москва. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. С. 486-501.

25. Луганська О.В., Омельянчик Л.О. Фізико-хімічні методи аналізу: навч. посіб. із фіз.-хім. методів аналізу для студ. ЗНУ, 2008. С. 7-9.

26. Nikolsky V. P, Materova E. A. on-selective electrodes : *Jornal of Analitical Chemistry*. 1980. 240 p

27. Михелеон К. Н. Ионоселективные электроды с чувствительностью в сильно разбавленных растворах. *Журнал аналитической химии*. 2011. Т. 65, №2. С. 116-120.

28. Нікольський Б. П. Іоноселективні електроди. Львів. : Хімія, 1980. С. 144-148.

29. Погребенник В. Д. Експериментальні Дослідження потенціалів іоноселективних електродів: Національного університету «Львівська політехніка», 2008. № 608. С. 69-73.

30. Петрухін, О. М. Аналітична хімія. Хімічні методи аналізу : навч. посібник Київ : Хімія, 2016. 400 с.

31. Рысев А. П. Потенциометрические методы анализа (ионометрия) : учебно-методическое пособие. Москва. : МИТХТ им. М.В.Ломоносова, 2013. 47 с.

32. Стецик В. В. Методичні особливості хімічного аналізу : *Молодий вчений*, 2015. № 5 (20). Ч. 1. С. 26-28

33. Харітонов Ю. Я. Аналітична хімія. Київ : Гэотар-медіа, 2009. С. 274

34. 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: *Analitical Chemistry*, 2006. Vol. 78. P. 942-950.

35. Bedlechowicz-Sliwakowska I. Optimal external current for compensating zero-current ion fluxes through polymeric membrane ion-selective electrodes: *Pittcon Technical Program*. Chicago : 2007. P. 1750-1710.

36. Bobacka J. EIS simulations for ionoselective site-based membranes:

*Biosens. Bioelectron.* 2012. Vol. 18, N 2-3. P. 245-253.

37. Hendry J. B. M. Determination of Anionic Surfactants / J. B. M. Hendry, Hockings // *A.J.Analyst.* – 2005. – Vol. 111. – P. 1431 – 1433.

38. Glubokov Yu. M. *Metodyi razdeleniya i kontsentrirovaniya. Obschie polozheniya* Moscow. : MITHT im. M.V. Lomonosova, 2011. 28 p.

39. Lucy C.A. Determination of surfactant concentration using micellar enhanced fluorescence and flow injection titration / C.A. Lucy, J.S.W. Tsang // *Talanta.* – 2000. – Vol. 50. – P. 1283 – 128.

40. Micheleon K. N. Ion-selective electrode with sensitivity in strongly dilute solutions : *Journal of Analytical Chemistry.* 2011. T. 65, №2. P. 116-120.

41. Michalska A. Improvement of analytical characteristic of calcium selective electrode with conducting polymer contact. The role of conducting polymer spontaneous charge transfer processes and their Galvanostatic compensation : *Electroanalysis.* 2010. Vol. 17. P. 400-407.

42. Morigi M. EIS simulations for ion-selective site-based membranes : *Jornal Analytical Chemmistry.* 2001. Vol. 439. P. 265-272.

43. Peshkova M. A. Obtaining Nernstian response of  $\text{Ca}^{2+}$  selective electrode in a broad concentration range by tuned Galvanostatic polarization: *Jornal Analytical Chemmistry.* 2008. Vol. 80. P. 9181-9187.

44. Lewenstam M. A. Obtaining Nernstian response of  $\text{Ca}^{2+}$ -selective electrode in a broad concentration range by tuned Galvanostatic polarization : *Jornal Analytical Chemmistry.* 2008. Vol. 80. P. 9181-9187.

45. Pungor E. Theory and application of anion selective membrane electrodes: *Jornal Analytical Chemmistry.* 2009. V.39, N 13. P. 28-34.

46. Tsigdinos G. A. Synthesis and electrochemical properties of heteropolymolybdates: *J.Less-Common Metals.* 2015. V.36, N 1-2. P.79-93.

47. Vigassy T. Monolithic capillary-based ion-selective electrodes : *Jornal Analytical Chemmistry.* 2005. Vol. 77. P. 3966-3970.

48. Chemical raw materials: catalog. Lviv : OOO "Chemical Systems",

(Series of products "Raw material for disinfection"), 2014. 12 p.

49. Харитонов С. В. Ионоселективные электроды для определения лекарственных веществ: *Успехи химии*. 2007, №4. С. 398-431.

50. Шевчук И. А. Ионоселективные электроды Донецк : учебное пособие: «Норд-компьютер», 2012. 271 с.

51. Шведене Н. В. Ионоселективные электроды: *Соросівський освітній журнал*. 1999. №5. С. 60-65.

52. Левчук А. В. Ионоселективные электроды в анализе природных и промышленных объектов Донецк : навчальний посібник: «Норд-компьютер», 2007. С.35-44.

53. Büchi R., Pretsch E., Morf W. et al.  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanz spektroskopische und elektromotorische Untersuchungen der Wechselwirkung von neutralen Carriern mit Ionen in Membranen *Helv. Acta Chemica*, 2012. V. 59. N 7. P. 2407-2416.

54. Girault H. H., Schiffrin D. J. Thermodynamics of a polarised interface between two immiscible electrolyte solutions *J. Electroanalytical. Chemistry*. 2011. V. 170. P.375.

55. Vigassy T., Gyurcsanyi R. E., Pretsch E. *Electroanalysis*. 2010. V. 15. № 5. P. 375.

56. Lingenfelter P. Time-dependent phenomena in the potential response of ion-selective electrodes treated by the Nernst–Planck–Poisson model.1. Intramembrane processes and selectivity: *Analytical. Chemistry*, 2006. Vol. 78. P. 6783-6791.

57. Kucza W. EIS simulations for ion-selective site-based membranes by a numerical solution of the coupled Nernst-Planck-Poisson equations: *Electrochemical. Community.*, 2006. Vol. 8. P. 416-420.

58. Viswanath D. S., Ghosh T.K., Prasad D.H.L. *Viscosity of Liquids*: Springer, 2007. P. 674.

59. Москальова В. М. Основи охорони праці: підручник Київ : ВД Професіонал, 2005. 672 с

60. Правила влаштування і безпеки роботи в лабораторіях (відділах, відділеннях) мікробіологічного профілю. Державні санітарні правила: ДСП 9.9.5.080–02. К.2014. С. 28.

61. Савчук О. М. Конспект лекцій з дисципліни «Основи охорони праці». Запоріжжя : Просвіта, 2000. 124 с.

62. Сачков Л. С. Охорона праці. Київ : Просвіта, 1995. 389 с.

63. Зеркалов Д. В. Охорона праці в галузі: загальні вимоги. Навчальний посібник / Д. В. Зеркалов – К.: Основа, 2011. – 551 с с.

64. Законодавство України про охорону праці. Збірник нормативних актів з охорони праці. – Київ.: Істина, 1996. – 89 с.

65. Житецький В. Ц. Охорона праці користувачів комп'ютерів. Львів : Афіша. 2000. 176 с.