

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
БІОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра хімії

**Кваліфікаційна робота / проєкт
магістра**

на тему ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ТА АНАЛІТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ІОНОСЕЛЕКТИВНОГО ЕЛЕКТРОДА З ПОЛІВІНІЛХЛОРИДНОЮ
МЕМБРАНОЮ, ПЛАСТИФІКОВАНОЮ ДИОКТИЛФТАЛАТОМ ТА
ОБЕРНЕНОЮ ДО КАТІОНУ ДИОКТИЛДИМЕТИЛАМОНІЙ ХЛОРИДУ

Виконала: студентка 2 курсу, групи 8.1029
спеціальності 102 Хімія

освітньої програми 102 Хімія

Папієва Т.В.

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

Рецензент декан біологічного факультету,
професор, д.фарм.н. Омельянчик Л.О.

Запоріжжя
2020

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

«28» жовтня 2019 року

ЗАВДАННЯ

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЄКТ) СТУДЕНТЦІ

Папієвій Тетяні Василівні

-
1. Тема роботи Електрохімічні та аналітичні характеристики іоноселективного електрода з полівінілхлоридною мембраною, пластифікованою диоктилфталатом та оберненою до катіону диоктилдиметиламоній хлориду
-
- керівник роботи Луганська Ольга Василівна, к.х.н, доцент
-
- затверджена наказом ЗНУ від « 13 » липня 2020 р. № 1027-с
-
2. Строк подання студентом роботи 10 грудня 2020 року
-
3. Вихідні дані до роботи огляд наукової літератури щодо катіону диоктилдиметиламоній хлориду, методів визначення ЧАС, характеристик ІСЕ.
-
4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити): розробити ІСЕ, обернені до катіону диоктилдиметиламоній хлориду, перевірити електрохімічні та аналітичні характеристики електродів.
-
5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень): 4 таблиці, 20 рисунків.

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Консультант	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
4	Петруша Ю. Ю., к.б.н., доцент		

7. Дата видачі завдання 28.10.2019 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

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

Студентка

Т. В. Папієва

Керівник роботи

О. В. Луганська

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер

Ю. Ю. Петруша

РЕФЕРАТ

У роботі 59 сторінок, 4 таблиці, 20 рисунків, було використано 58 літературних джерел, із них 22 іноземною мовою.

Об'єктом дослідження є катіон диоктилдиметиламоній хлориду.

Предметом дослідження є твердоконтактні та плівкові ІСЕ з мембранами, пластифікованими диоктилфталатом (ДОФ), дибутилсебацінатом (ДБС), дибутилфталатом (ДБФ), трикрезилфосфатом (ТКФ) та оберненими до катіону диоктилдиметиламоній хлориду.

Методи досліджень та апаратура – теоретичний, хімічний, розрахунковий, експериментальний; хімічний посуд, аналітичні терези, електрична плита, витяжна шафа, хлорсрібний електрод, твердоконтактний електрод зі срібним струмовідводом, рН-метр-мілівольтметр рН-150МА, комп'ютерні програми (Microsoft Office Excel, ChemDraw).

Метою кваліфікаційної роботи є: розробка твердоконтактних і плівкових ІСЕ для визначення катіону диоктилдиметиламоній хлориду в реальному об'єкті та вивчення їх електрохімічних та аналітичних характеристик.

В результаті досліджень було розроблено твердоконтактні та плівкові ІСЕ, обернені до катіону диоктилдиметиламоній хлориду, з різними пластифікаторами. Порівняно електрохімічні та аналітичні характеристики електродів. Розроблено методику аналітичного контролю катіону диоктилдиметиламоній хлориду в реальному об'єкті «DEZODENT VAC».

ІОНОСЕЛЕКТИВНІ ЕЛЕКТРОДИ, ДИОКТИЛДИМЕТИЛАМОНІЙ ХЛОРИД, ПЛІВКОВИЙ ЕЛЕКТРОД, ТВЕРДОКОНТАКТНИЙ ЕЛЕКТРОД, ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ

ABSTRACT

In the work 59 pages 4 tables, 20 pictures were used 58 literary sources, including 22 in a foreign language.

The object of the research is the cation of dioctyldimethylammonium chloride.

The subject of the study is a solid contact and polymeric ISEs with membranes, plasticized dioctyl phthalate (DOP), dibutyl sebacate (DBS), dibutyl phthalate (DBP), tricresyl phosphate (TCP) and inverted to the cation of dioctyldimethylammonium chloride.

Research methods and equipment – theoretical, chemical, calculation, experimental; chemical dish, analytical scales, electric stove, exhaust hood, silver chloride electrode, solid-contact electrode with silver down conductor, pH-meter-millivoltmeter pH-150MA, computer programs (Microsoft Office Excel, ChemDraw).

The purpose of the qualification work is development of solid-contact and polymeric ISEs for determination of dioctyldimethylammonium chloride cation in real object and study of their electrochemical and analytical characteristics.

As a result of research, solid-contact and polymeric ISEs, inverted to the cation of dioctyldimethylammonium chloride, with different plasticizers were developed. Electrochemical and analytical characteristics of electrodes were studied. A method of analytical control of dioctyldimethylammonium chloride cation in a real object «DEZODENT VAC» has been developed.

ION-SELECTIVE ELECTRODE, DIOCTYLDIMETHYLAMMONIUM CHLORIDE, POLYMERIC ELECTRODE, SOLID-CONTACT ELECTRODE, POTENTIOMETRY

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ	7
ВСТУП	8
1 ОГЛЯД НАУКОВОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	11
1.1 Іоноселективні електроди та їх класифікація.....	11
1.2 Методи аналітичного визначення та їх застосування в аналізі.....	15
1.2.1 Потенціометрія	15
1.2.1.1 Метод прямої потенціометрії.....	15
1.2.1.2 Метод стандартної добавки.....	18
1.2.2 Потенціометричне титрування	18
1.2.3 Інші методи («електронний язык»).....	19
1.3 Вклад іоноселективних електродів у різні галузі науки	20
1.4 Четвертинні амонієві сполуки	22
1.5 Методи визначення ЧАС	23
2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	25
2.1 Об'єкт дослідження.....	25
2.2 Проведення вимірювань	26
2.3 Статистична обробка експериментальних даних	28
3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	30
3.1 Конструювання та підготовка до роботи ІСЕ	30
3.2 Електрохімічні характеристики плівкових ІСЕ	33
3.3 Електрохімічні характеристики твердоконтактних ІСЕ	39
3.4 Методика визначення диоктилдиметиламоній хлориду у дезінфікуючому засобі «DEZODENT VAC»	41
4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ	44
ВИСНОВКИ.....	52
ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ.....	53
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	54

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І
ТЕРМІНІВ

ІСЕ – іоноселективний електрод

ЧАС – четвертинні амонієві сполуки

ДОФ – диоктилфталат

ДБС – дибутилсебацінат

ДБФ – дибутилфталат

ТКФ – трикрезилфосфат

ПВХ – полівінілхлорид

ЕП – електрод-порівняння

ЕРС – електрорушійна сила

ВСТУП

У світлі глобального виробництва та постійно зростаючого застосування синтетичних четвертинних амонієвих сполук (ЧАС) виникають проблеми, пов'язані як з навколишнім середовищем, так і здоров'ям людей.

До них належать такі найважливіші аспекти:

- загальна токсичність [1];
- накопичення ЧАС у ґрунті, мулі / стічних водах, воді та рослинах [2];
- стійкість до бактерій та антибіотиків та перехресна резистентність [3, 4];
- ризик астми [5, 6].

Залежно від структури ЧАС, токсичність може бути до 0,1 мг/л. Довжина алкільного ланцюга та індекс загального молекулярного зв'язку були визначені як найважливіші параметри, що впливають на гостру токсичність ЧАС. Незважаючи на їх біологічну здатність до контролю якості, ЧАС залишаються токсичними протягом тривалого періоду завдяки своїй високій та швидкій сорбційній здатності, що призводить до значного накопичення в навколишньому середовищі [7, 8].

Додавання ЧАС у продукти, починаючи від альгіцидів для басейнів, обробки пиломатеріалів, антистатичних засобів для прання та закінчуючи консервантами у косметиці, мабуть, призвело до широкомасштабного впливу на людину. Випадки токсичності ЧАС з боку споживчих продуктів включають цитотоксичність рогівки, алергічний риніт, контактний дерматит та професійну астму. Тим не менше, ЧАС залишаються переважаючими у споживчих та промислових товарах і вважаються відносно безпечними [9].

До ЧАС належить і катіон диоктилдиметиламоній хлориду. Тож, важливо виробити швидко, ефективно та зручну методику для кількісного визначення даного катіону у будь-якому середовищі.

Метою кваліфікаційної роботи є: розробка різних конструкцій ІСЕ (плівкових та твердоконтактних) для визначення катіону

диоктилдиметиламоній хлориду в реальному об'єкті та вивчення їх електрохімічних та аналітичних характеристик.

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати наступні завдання:

1) розробити та порівняти плівкові ІСЕ з полівінілхлоридними мембранами, пластифікованими диоктилфталатом (ДОФ), трикрезилфосфатом (ТКФ), дибутилсебацінатом (ДБС), дибутилфталатом (ДБФ) та оберненими до катіону диоктилдиметиламоній хлориду;

2) виявити вплив природи мембранного розчинника на електрохімічні характеристики ІСЕ (лінійність електродної функції, межу виявлення та кут нахилу);

3) розробити твердоконтактні ІСЕ, пластифіковані ДОФ та мембранним розчинником з найкращими показниками, зіставити їх електрохімічні характеристики;

4) порівняти аналітичні можливості плівкових та твердоконтактних ІСЕ, обернених до катіону диоктилдиметиламоній хлориду, на реальному об'єкті.

Об'єктом дослідження є катіон диоктилдиметиламоній хлориду.

Предметом дослідження є твердоконтактні та плівкові ІСЕ з мембраною, пластифікованою диоктилфталатом (ДОФ), трикрезилфосфатом (ТКФ), дибутилсебацінатом (ДБС), дибутилфталатом (ДБФ) та оберненою до катіону диоктилдиметиламоній хлориду.

Методи дослідження – теоретичний, електрохімічний (пряма потенціометрія), розрахунковий, експериментальний, комп'ютерні програми (Microsoft Office Excel, ChemDraw).

Актуальність роботи полягає у розробці селективної, швидкої та практичної методики для визначення однієї з небезпечних ЧАС – диоктилдиметиламонію хлориду.

Наукова новизна – вперше розроблено ІСЕ різних конструкцій для визначення катіону диоктилдиметиламоній хлориду та вивчено їх основні електрохімічні та аналітичні характеристики.

Порівняно вплив мембранних розчинників на основні електрохімічні властивості електродів: лінійність електродної функції, межу виявлення та кут нахилу.

Для перевірки аналітичних можливостей плівкових і твердоконтактних ІСЕ була розроблена методика потенціометричного визначення катіону диоктилдиметиламоній хлориду у дезінфікуючому засобі «DEZODENT VAC».

Результати експериментальних досліджень кваліфікаційної роботи (проекту) 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».

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

Приймала участь у VIII регіональній науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих учених «Актуальні проблеми та перспективи розвитку природничих, медичних та фармацевтичних наук» (Запоріжжя, 30 листопада 2019 р.) [10], у IV Всеукраїнській науковій конференції «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (Житомир, 29 квітня 2020 р.) [11], у VI міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні проблеми біології, екології та хімії» (Запоріжжя, 16-17 жовтня 2020 р.) [12], у IV спеціалізованому міжнародному Запорізькому екологічному форумі «Еко Форум – 2020» (Запоріжжя, 15-17 жовтня 2020 р.) [13].

1 ОГЛЯД НАУКОВОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Іоноселективні електроди та їх класифікація

Іоноселективним електродом називається електрохімічний датчик на основі мембрани, потенціал якої лінійно залежить від десяткового логарифма активності іона в розчині, що визначаються [14].

Історично першим ІСЕ був скляний рН-електрод, який розробили Габер та Клемансевич на початку ХХ століття. ІСЕ з нескляними мембранами також мають довгу історію, наприклад одна з перших робіт – дослідження флюориту як мембрани Са-селективного електроду опублікована у 1936 р. [15].

Початком розвитку сучасної іонометрії можна вважати січень 1969 р., коли відбувся перший Симпозіум з іонометрії [16].

Відомо, що за допомогою ІСЕ, які випускаються промисловістю, можна визначити від 20 до 30 різних іонів. При цьому межа виявлення коливається в інтервалі концентрацій 10^{-5} – 10^{-1} моль/л, а номінальна кількість проби необхідна для одного вимірювання складає 0,05–1 мл. Окрім того, в багатьох випадках при використанні ІСЕ скорочується час визначення, так як виключаються трудомісткі процеси розділення та концентрування речовини [17].

Сполуки чи іони, які заважають визначенню даним ІСЕ, можна легко маскувати чи видаляти; аналізована рідина може бути забарвленою, в'язкою, непрозорою та мати у своєму складі завислі частинки. ІСЕ дозволяють також визначати концентрації розчинених газів, наприклад, амоніаку, оксидів нітрогену та карбону [18].

Найважливішою складовою частиною більшості цих електродів є напівпроникна мембрана – тонка плівка, яка відокремлює внутрішню частину електрода (внутрішній розчин) від аналізованого і володіє здатністю пропускати іони тільки одного виду (катіони або аніони). Активність іонів, до яких мембрана проникна, у внутрішньому розчині постійна [19].

Розрізняють чотири основних типи іоноселективних електродів: з твердою, з рідинною, з плівковою та скляною мембранами [20].

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 Ag_2S . Твердофазні мембрани виготовляють також зі спечених або пресованих сумішей халькогенідів двовалентних металів (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+}).

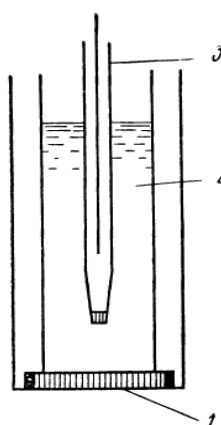


Рисунок 1.1 – Схема ІСЕ з твердофазною мембраною: 1 – мембрана; 2 – внутрішній розчин; 3 – внутрішній електрод порівняння

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^- , S^{2-} , Ag^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} [11].

2) Скляні ІСЕ (рис. 1.2) чуттєві до йонів лужних металів Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , а також до йонів Ag^+ , Tl^+ та NH_4^+ . Мембрана таких електродів – тонкостінна порожниста кулька або тонка пластинка, виготовлена зі скла спеціального складу. До складу такого скла входять SiO_2 , Al_2O_3 , Li_2O , Na_2O , BaO , Ce_2O . Доведено, що введення Al_2O_3 у скло позитивно впливає на

селективність мембрани до йонів металів, але не до H^+ . 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 [15, 21].

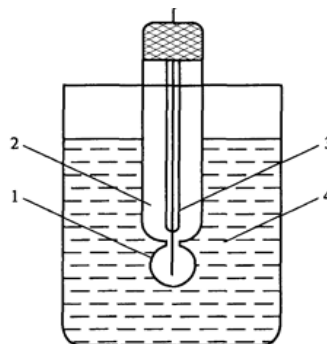


Рисунок 1.2 – Схема скляного електроду: 1 – мембрана; 2 – внутрішній розчин; 3 – внутрішній електрод порівняння; 4 – аналізований розчин

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 розчинених у ньому рідинних катіонів або аніонів (діестери фосфорної кислоти, аліфатичні кислоти, аміни та інші), або нейтральних хелатних сполук (мембраноактивні комплекси 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 фторопласту, спечених керамічних фільтрів з силанізованими порами чи скляних фільтрів [15].

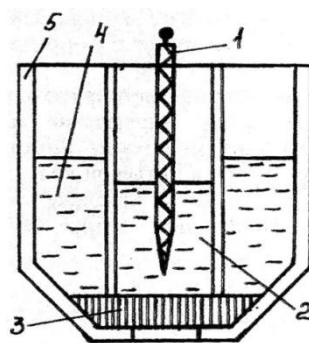


Рисунок 1.3 – Схема ІСЕ з рідинною мембраною: 1 – внутрішній електрод порівняння; 2 – внутрішній розчин; 3 – мембрана; 4 – іоночутлива рідина; 5 – скляний корпус

На основі рідинних мембран розроблено десятки іоноселективних електродів на іони як неорганічної, так і органічної природи. Основні недоліки іоноселективних електродів з рідинними мембранами – це їх малий робочий ресурс та низька швидкість встановлення потенціалу. Вони більше, ніж твердофазні електроди, схильні впливу різноманітних хімічних та фізичних факторів. Іонообмінник поступово розчиняється у зовнішньому розчині [16].

4) Плівкові мембрани ІСЕ — тонкі пластифіковані полімерні плівки, які містять як матрицю гідрофобний полімер (полівінілхлорид, ацетилцелюлоза), пластифікатор та електродоактивну 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 [15].

На електродні характеристики впливають природа та вміст електродоактивної 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 полівінілхлориду (ПВХ), мембранна плівка є пластичною, гомогенною та міцною [22].

1.2 Методи аналітичного визначення та їх застосування в аналізі

1.2.1 Потенціометрія

Як метод аналізу потенціометрія має цілий ряд переваг, пов'язаних з досить простим оформленням приладів. По-перше, цей метод дозволяє визначати речовини, що знаходяться у розчинах, у широких межах зміни їх концентрацій з використанням одного й того ж приладу за незначних змін методики визначення. По-друге, потенціометричні вимірювання дозволяється проводити як у стаціонарних, так і у польових умовах.

До потенціометричних методів аналізу належать: метод прямої потенціометрії, методи стандартної добавки та стандартного видалення й їхні модифікації, метод багаторазових добавок і його модифікації та потенціометричне титрування з використанням у якості індикаторів іоноселективних електродів [23].

1.2.1.1 Метод прямої потенціометрії

Пряма потенціометрія є найпростішим методом визначення, але має ряд недоліків. Цей метод дозволяє визначати лише вільні йони, потребує

постійного контролю за величиною стандартного потенціалу та крутизни електродної функції, більш того, бажано, аби стандартні розчини мали фон, близький за складом фону дослідної проби.

Незалежно від типу мембрани поведінка ІСЕ підкорюється деяким загальним закономірностям. Відмінність полягає лише в деталях механізму перенесення іона через межу розділу двох фаз і всередині мембрани. Мембрана і розчин мають іонну провідність, і тому на їх межі не відбувається власне електрохімічна реакція з переносом електронів. Процес зводиться у цьому випадку до обміну іонами між мембраною і розчином (рис. 1.4). Міжфазну межу перетинають лише іони, заряд яких при цьому не змінюється, хоча він і може бути перерозподілений між іонами і його новим оточенням [24, 25].

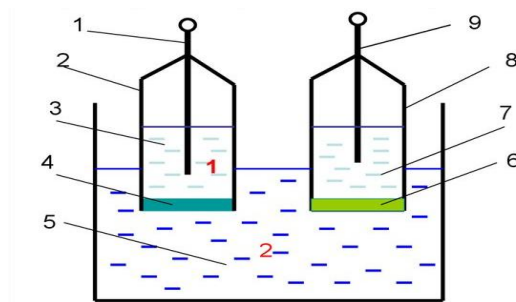


Рисунок 1.4 – Схема електрохімічної комірки: 1 – внутрішній електрод ІСЕ; 2 – корпус ІСЕ; 3 – внутрішній розчин ІСЕ; 4 – мембрана; 5 – аналізований розчин 2; 6 – діафрагма; 7 – внутрішній розчин ЕП; 8 – корпус ЕП; 9 – внутрішній електрод ЕП

Потенціометричні методи засновані на вимірі ЕРС за формулою:

$$E = E_1 - E_2 \quad (1.1)$$

де E – ЕРС; E_1 і E_2 – потенціали електродів досліджуваного ланцюга [24].

При відповідному підборі складу і структури мембрани потенціал гальванічного елемента буде описуватись рівнянням Нернста ($T = 298 \text{ K}$):

$$E = const \pm \frac{0,059}{z_i} \lg a_i \quad (1.2)$$

де постійний член (*const*) об'єднує всі величини, незалежні від активності досліджуваного іона в досліджуваному розчині (a_i); знак «+» або «-» залежить від заряду іона; z_i – величина заряду іона.

У випадку, коли в досліджуваному розчині присутні іони, що заважають (позначимо їх буквами В, С, ...) із зарядами відповідно Z_B, Z_C, \dots , вираз для потенціалу ІСЕ набуває наступний вигляд (рівняння Нікольського):

$$E = const + \frac{0,059}{z_i} \lg \left[a_i + K_{i/B} \cdot a_B^{Z_i/Z_B} + K_{i/C} \cdot a_C^{Z_i/Z_C} + \dots \right] \quad (1.3)$$

де Z_i – заряд основного (потенціаловизначного) іона; a_i, a_B, a_C – активність основного (і) і сторонніх (В, С, ...) іонів; $K_{i/B}, K_{i/C}$ – коефіцієнти селективності; Z_B, Z_C – заряди сторонніх іонів.

$K_{i/B}, K_{i/C}$ – коефіцієнти селективності ІСЕ, відображають відносний вплив сторонніх іонів на величину потенціалу ІСЕ в порівнянні з основним. Наприклад, якщо $K_{i/B} = 1 \cdot 10^{-2}$ і заряди основного (і) і стороннього (В) іонів однакові, то це означає, що для досягнення однакових потенціалів електроду активність стороннього іона повинна бути в 100 разів більше основного. Отже, істотно заважати визначенню основного іона сторонні іони (В) будуть при їх активності в 100 і більше разів [24].

1.2.1.2 Метод стандартної добавки

До електрохімічної комірки вносять відомий об'єм $V(X)$ аналізованого розчину з концентрацією $c(X)$ та вимірюють ЕРС комірки. Потім до того ж розчину додають точно виміряний невеликий об'єм стандартного розчину $V(\text{ст.})$ з відомою, досить великою концентрацією $c(\text{ст.})$ визначуваної речовини і знову визначають ЕРС комірки.

Розраховують концентрацію $c(X)$ визначуваної речовини в аналізованому розчині за формулою:

$$c(X) = c(\text{ст.}) \frac{V(\text{ст.})}{V(X)+V(\text{ст.})} \left[10^{n\Delta E/0,059} - \frac{V(X)}{V(X)+V(\text{ст.})} \right]^{-1} \quad (1.4)$$

де ΔE – різниця двох вимірюваних значень ЕРС; n – число електронів, що приймають участь у електродній реакції.

Метод стандартної добавки є найбільш популярним методом визначення речовин у різноманітних середовищах.

1.2.2 Потенціометричне титрування

Метод потенціометричного титрування володіє великою точністю та чутливістю: його можна проводити у мутних, кольорових та неводних середовищах, окремо визначати компоненти суміші в одному аналізованому розчині.

Застосовують різні способи визначення еквівалентної точки, тому що під час титрування з ІСЕ потенціал поблизу кінцевої точки нестабільний через

особливо різкий вплив сторонніх йонів у цій області. Найбільш ефективним для підвищення точності визначення еквівалентної точки титрування є метод Грана.

Еквівалентну точку методом Грана знаходять графічно, відкладаючи по осі абсцис об'єм V доданого титранту, а по осі ординат – параметр Γ , пропорційний концентрації C титрованого розчину, відносно котрого обернений індикаторний електрод. Залежність Γ від V лінійна (в силу нернстовської залежності E від C), та лише поблизу еквівалентної точки лінійність порушується. Еквівалентну точку знаходять екстраполяцією прямої на вісь абсцис, тобто на значенні $\Gamma = 0$ [23].

Невідому вихідну концентрацію C визначають за формулою:

$$C = C_m (V_{екв}/V_0) \quad (1.5)$$

де C_m – концентрація титранту; $V_{екв}$ – об'єм титранту в еквівалентній точці; V_0 – вихідний об'єм титрованого розчину.

Методами потенціометричного титрування аналізують велику кількість лікарських речовин, наприклад, аскорбінову кислоту, сульфамідні препарати, барбітурати, алкалоїди тощо.

1.2.3 Інші методи («електронний язык»)

«Електронний язык» застосовують для якісного, кількісного та одночасно якісного і кількісного аналізів рідких середовищ різної природи.

Якісний аналіз харчових продуктів дозволяє розпізнавати різноманітні напої і встановлювати чи порівнювати їх сорти та якість. Були проаналізовані кава (натуральна, розчинна), чай, пиво, деякі сорти італійських вин, мінеральні води (боржомі, італійські води), прохолодні напої, фруктові соки. Важливим

результатом цих досліджень було те, що вдалось виявити можливість використання хімічних сенсорів з неорганічними мембранами (наприклад, халькогенідних скляних сенсорів) для аналізу напоїв різної природи.

Кількісний аналіз було проведено для встановлення концентрації важких металів (Cu, Pb, Zn, Cd, Cr та інші) у забруднених природних водах, для виявлення урану у водах занедбаних уранових шахт, вмісту солей у ґрунтових водах, важких металів у диму сміттєспалювальних заводів, для визначення Ca^{2+} , Mg^{2+} , фосфатів й інших йонів у крові та плазмі крові людини [23].

«Електронний язик» дозволяє визначати якість та смак напоїв і вирішити проблему недостатньої селективності сенсорів та відсутності сенсорів на окремі йони чи частки у розчинах, при цьому виявляється можливим за допомогою стабільних твердотілих сенсорів з неорганічними мембранами виявляти як неорганічні, так і органічні компоненти у розчинах.

1.3 Вклад іоноселективних електродів у різні галузі науки

Застосування ІСЕ є одним із сучасних напрямків аналітичної хімії. Основними перевагами їх використання є вибірковість, швидкість визначення, портативність та низькі трудовитрати для проведення аналізу [26].

Сполуки чи іони, які заважають визначенню даним ІСЕ, можна легко маскувати чи видаляти; аналізована рідина може бути забарвленою, в'язкою, непрозорою та мати у своєму складі завислі частинки. ІСЕ дозволяють також визначати концентрації розчинених газів, наприклад, амоніаку, оксидів Нітрогену та Карбону.

Ще однією перевагою є те, що ІСЕ можна легко придбати, вони прості в експлуатації та не потребують спеціальних умов для зберігання [18].

Однією з найбільш широких областей застосування іонометрії є гідрохімічні дослідження об'єктів навколишнього середовища (визначення концентрацій катіонів у різних водах). Іонометрія широко використовується для контролю мінеральної сировини, ґрунтів, технологічних розчинів, моніторинг конкретних іонів в проточних системах для автоматизованого контролю виробничих процесів і об'єктів навколишнього середовища, скидних стічних вод в медико-біологічних дослідженнях.

Використовується іонометрія і для визначення різних біологічно активних і лікарських препаратів, а також ферментів і бактерій [14].

Різні ІСЕ широко використовують при вивченні хімічних рівноваг (визначенні констант стійкості комплексних сполук, добутоків розчинності та ін.). ІСЕ використовують також для вивчення кінетики хімічних реакцій.

Найбільшого поширення в оцінці якості харчових продуктів отримали ІСЕ на нітрати, калій, кальцій, натрій, галогеніди та ін. Електроди застосовують для характеристики термостійкості молока, оцінки фальсифікації та якості харчових продуктів [27, 28].

Широке застосування при аналізі харчових продуктів отримав нітратний ІСЕ. Його застосовують для визначення NO_3^- -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 іонометрії пов'язано з розробкою селективних сенсорів для визначення органічних іонів, компонентів біологічних рідин, різноманітних лікарських препаратів, при цьому вельми перспективними подальші зусилля по конструюванню мікроелектродів придатних для роботи з дуже малими об'ємами розчинів, у тому числі і для внутрішньоклітинних вимірювань [20].

1.4 Четвертинні амонієві сполуки

Четвертинні амонієві сполуки (ЧАС) – це одні з найбільш широко використовуваних класів біоцидів, антисептичних, дезінфікуючих, антимікробних та миючих засобів. Через їх антимікробні властивості широкого спектра дії проти бактерій, грибків та вірусів, ЧАС застосовуються в побутових, харчових, сільських господарствах та клінічних умовах для контролю за розповсюдженням патогенних мікроорганізмів, що передаються через навколишнє середовище. Багато комерційних засобів для чищення, що продаються як антибактеріальні засоби та засоби особистої гігієни, включаючи антибактеріальне мило та дезінфікуючі засоби, що не містять спирту, містять ЧАС як активні інгредієнти. До найуживаніших ЧАС належать: алкілдиметилбензиламоній хлорид, диоктилдиметиламоній хлорид, дидецилметиламоній хлорид [29, 30].

Всі ЧАС є постійно зарядженими іонами з чотирма алкільними бічними ланцюгами. Їх структури містять щонайменше один гідрофобний вуглеводневий ланцюг, пов'язаний з позитивно зарядженим атомом Нітрогену та іншими алкільними групами, які в основному є замісниками з коротким ланцюгом, такими як метильна або бензильна групи. Біоцидна активність надається через довжину алкільного ланцюга [31].

Механізм дії ЧАС передбачає порушення цитоплазматичних та ліпідних біслоїв зовнішньої мембрани бактерій, дріжджів та вірусів через асоціацію позитивно зарядженого четвертинного Нітрогену з полярними головними групами кислих фосфоліпідів. Згодом гідрофобний хвіст взаємодіє з гідрофобним ядром мембрани. У концентраціях, які зазвичай застосовуються для нанесення на неживі поверхні, ЧАС утворюють змішані міцелові агрегати з гідрофобними мембранними компонентами, які солубілізують мембрану та лізують клітини. Летальність настає внаслідок загального та поступового витоку цитоплазматичних матеріалів [32, 33].

ЧАС також взаємодіють з внутрішньоклітинними мішенями і зв'язуються з ДНК. Вони ефективні до збудників кишкових інфекцій бактеріальної етіології, грибів, деяких позаклітинно існуючих вірусів, однак недостатньо активні стосовно культур *Proteus vulgaris*, *Proteus morgana*, *Pseudomonas aeruginosa*, що істотно обмежує можливості їх застосування для профілактики інфекцій. Відносно мікобактерій туберкульозу, спор бацил та гідрофільних вірусів ЧАС малоактивні або неактивні зовсім [30].

1.5 Методи визначення ЧАС

ЧАС є небезпечними сполуками як для людини, так і для навколишнього середовища. З кожним днем обсяги використання дезінфікуючих засобів на основі ЧАС зростає, що призводить до їх накопичення та поширення стічними водами на більші території. Тому, багатьох вчених турбує проблема розробки ефективних, швидких, портативних і простих у використанні методів визначення концентрацій ЧАС у різноманітних об'єктах.

Для визначення ЧАС було розроблено ряд інструментальних методів: газова хроматографія (ГХ), ЯМР-спектроскопія, тонкошарова хроматографія в поєднанні з полум'яно-іонізаційним детектуванням, капілярний електрофорез (КЕ) та рідинна хроматографія в поєднанні з мас-спектрометрією (РХ-МС) [34].

У роботі [35] вченими було перевірено свіжі фрукти, овочі та молочні продукти на вміст ЧАС, таких як алкілбензилдіметиламоній хлорид та дідецилдіметиламоній хлорид. Дослідження проводилось методом високоефективної рідинної хроматографії у поєднанні з тандемною мас-спектрометрією (LC/MSMS). На першому етапі було проаналізовано 319 зразків фруктів та овочів, на другому – 332 зразки молочних продуктів.

Колориметричне визначення ЧАС на основі їх інгібіторного впливу на холінестеразу проводилось у роботі [36]. Для практичного застосування

пропонується оптичний біохімічний датчик з візуальною індикацією, який у змитій з досліджуваного зразка воді ідентифікує мікротвердості антихолінестерази (зокрема, ЧАС).

Вченими у дослідження [34] було перевірено спектрофотометричний метод для вимірювання залишкових концентрацій ЧАС. Цей метод базується на утворенні забарвленої йонної пари між четвертинними іонами та еозином Н у присутності Triton X-100. Залишки ЧАС вилучали з поверхонь за допомогою мазків і обробляли ультразвуком, а виділені екстракти аналізували за допомогою спектрофотометра (535 нм).

У публікації [37] СІРАС (Collaborative International Pesticides Analytical Council) пропонує визначати ЧАС за допомогою потенціометричного титрування з іонним поверхнево-активним електродом. Потенціометричне титрування з використанням іонного ПАР-електрода та титранту – натрій лаурилсульфату застосовують для визначення кількості четвертинного Нітрату у зразку. З цього значення розраховується загальне значення ЧАС. Цей метод підходить для визначення ЧАС у концентратах та готових до використання дезінфікуючих засобах. Метод не підходить для продуктів, що містять велику кількість спирту (метанолу, етанолу, ізопропанолу тощо) та/або хлоридну кислоту.

Диоктилдиметиламоній хлорид є широко використовуваною ЧАС у дезінфікуючих та антисептичних засобах, які наразі застосовують у великих обсягах. ЧАС мають широкий спектр антибактеріальної дії, але є дуже небезпечними для людей та екології загалом.

Існує багато методів для визначення ЧАС, але більшість з них є вартісними, незручними та недостатньо селективними. Проте, цими характеристиками володіють ІСЕ. Отож є необхідність у їх розробці.

2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Об'єкт дослідження

В роботі досліджувався катіон діоктилдиметиламоній хлориду.

Молекулярна формула: $C_{18}H_{40}NCl$.

Молекулярна маса: 305,98 г/моль.

Фізичні властивості: рідина.

Діоктилдиметиламоній (рис. 2.1) хлорид відноситься до ЧАС. Його синтезують з октилдиметиламіну та октилхлориду шляхом нагрівання етилацетатного розчину суміші при температурі 350 К. Октилдиметиламін отримують реакцією фракційної дистиляції октиламіну з метановою кислотою та метаналем у етанолі, а потім фракційною дистиляцією при 3 мм рт. ст. (температура кипіння ≈ 401 – 403 К). Одержаний діоктилдиметиламоній хлорид чотири рази перекристалізовується з розчину етилацетату [38, 39].

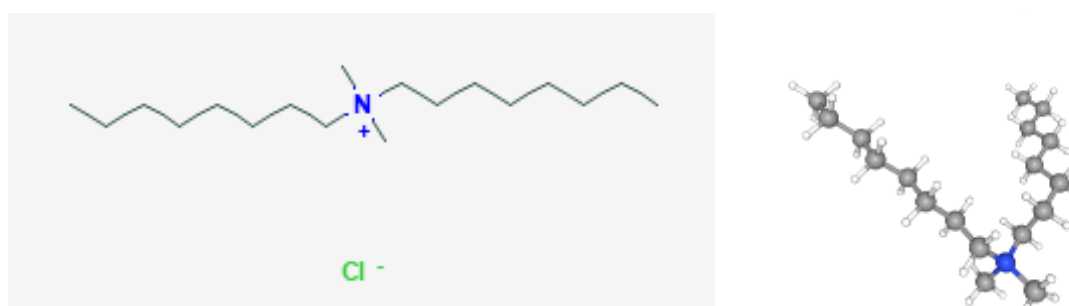


Рисунок 2.1 – 2D та 3D моделі діоктилдиметиламоній хлориду

Діоктилдиметиламоній хлорид використовується в таких продуктах: біоциди (наприклад, дезінфікуючі засоби, засоби боротьби з шкідниками), засоби для миття та очищення, регулятори рН, засоби захисту рослин та хімікати для очищення води, для виготовлення хімічних речовин, дослідження та видобуток нафти та газу [40].

Ця речовина є смертельною при контакті зі шкірою, токсичною при ковтанні, викликає сильні опіки шкіри та пошкодження очей, дуже токсична

для водних організмів, дуже токсична для водних організмів з довгостроковими наслідками і викликає серйозне пошкодження очей [32].

2.2 Проведення вимірювань

Потенціометричний метод фізико-хімічного аналізу заснований на вимірюванні електрохімічного потенціалу зануреного у досліджуваний розчин зворотного електроду. Складається гальванічний ланцюг з двох електродів: індикаторного (ІСЕ) та електрода порівняння [41].

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 значення ЕРС, а на вісь абсцис – концентрацію в логарифмічному масштабі. Таким чином одержують калібрувальну криву для відповідного електродного ланцюга [24].

Основними характеристиками ІСЕ є:

- 1) Діапазон лінійності електродної функції (діапазон прямолінійної концентраційної залежності).
- 2) Кутовий коефіцієнт нахилу прямої $E = f(pC)$, де E - потенціал електрода, $pC = -\lg(C)$, C - концентрація визначуваних іонів.
- 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.
- 4) Межа виявлення потенціалвизначуваного йону.
- 5) Селективність електроду відносно визначуваного йона у присутності заважаючих іонів [41].

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

$$E = E^0 \pm \frac{0,059}{z_i} \lg c_i \quad (2.1)$$

де E – ЕРС, E^0 – стандартний потенціал, виміряний при певних умовах ($T = 298 \text{ К}$, $a = 1$, $p = 1 \text{ атм}$), z_i – заряд основного (потенціаловизначуваного) іона; c_i – концентрація аналіту [42, 43].

Основна електродна функція виконується в діапазоні концентрацій визначуваного йона i , де залежність потенціалу від величини $-\lg c_i$ ($p c_i$) лінійна (рис. 2.2). Цей діапазон залежить, перш за все, від концентрації визначуваного йона i природи мембрани.

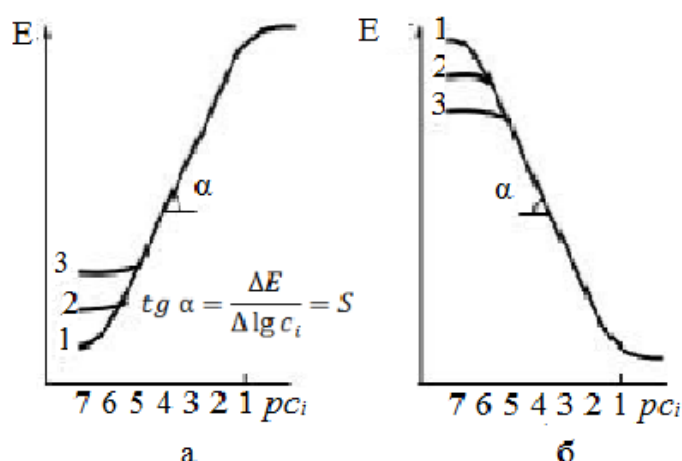


Рисунок 2.2 – Діапазон лінійності електродної функції: а – катіонселективний електрод; б – аніонселективний електрод; 1 – при відсутності заважаючих речовин; 2, 3 – у присутності заважаючих речовин (лінія 3 відповідає більшій концентрації заважаючого компонента)

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, розчинністю мембрани. 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. Електроди, для яких основна електродна функція лінійна з кутовим коефіцієнтом, рівним $59/z_i$ мВ, називають електродами з повною, або нернстівською, електродною функцією.

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

Час відгуку – це час досягнення стаціонарного потенціалу від моменту занурення електроду до розчину. Залежно від природи мембрани час відгуку коливається від декількох секунд до декількох хвилин [44, 45].

Для здійснення вимірювань необхідно дотримуватися сталості умов проведення градуювання електрода і вимірювань в аналізованому розчині (температури, іонної сили і т. д.) [19].

Метод оцінки 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 $\pm 2\%$ для однозарядних іонів [24].

2.3 Статистична обробка експериментальних даних

Статистична обробка результатів вимірювань проводилась за допомогою комп'ютерної програми Microsoft Office Excel.

Для обчислень помилок було застосовано наступні формули [46, 47]:

Середнє арифметичне значення вимірюваної величини (\bar{x}):

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

де: x_i – варіанта; n – число визначень

Стандартне відхилення S – середня ступінь відхилення отриманих даних від середнього їх значення:

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

Відносне стандартне відхилення S_r :

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

Дисперсія (V) – це міра відхилення значень отриманих даних від середнього значення розподілу:

$$V = S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (2.5)$$

Довірковий інтервал (ε):

$$\varepsilon = t_p \cdot \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (2.6)$$

де t_p – коефіцієнт Ст'юдента (табличне значення).

3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1 Конструювання та підготовка до роботи ІСЕ

Як ЕАР використовують синтезований іонний асоціат катіону диоктилдиметиламоній хлориду (КПАР) з аніоном молібдофосфатної кислоти (МФК). Для цього до склянки з 20 см^3 $0,1 \text{ М}$ розчину КПАР по краплях, обережно помішуючи скляною паличкою, вносять 30 см^3 $0,1 \text{ М}$ розчину МФК. Утворений осад відфільтровують через фільтр «синя стрічка» та залишають на тиждень висушуватись у темному місці. Одержаний осад характеризується малою розчинністю у воді, але добре розчиняється у мембранних розчинниках.

Мембрану ІСЕ виготовляють за стандартною методикою [24]. Для цього $0,96 \text{ г}$ ПВХ та $2,76 \text{ см}^3$ пластифікатору вносять до термостійкого хімічного стакану та перемішують впродовж 3-5 хв. скляною паличкою. Потім приливають $9,0 \text{ см}^3$ циклогексанону (ЦГ) та нагрівають суміш при постійному перемішуванні до повного розчинення компонентів. До охолодженого розчину додають $0,24 \text{ г}$ ЕАР та обережно, не допускаючи утворення бульбашок повітря, перемішують до гомогенного стану. Одержану мембранну композицію виливають у чашку Петрі та висушують при кімнатній температурі у витяжній шафі впродовж 4 діб.

З одержаної прозорої еластичної плівки вирізають диски. Склад мембрани характеризується наступним співвідношенням компонентів: ЕАР – 6%, ЦГ – 70%, ПВХ – 24%.

ІСЕ з плівковою мембраною (рис. 3.1) виготовляють у вигляді трубки з ПВХ, на одному кінці якої кріплять фланці. Між фланцями, попередньо змащеними клеєм (розчином ПВХ у ЦГ), розміщують мембрану. Після висихання фланці додатково фіксують за допомогою гвинтів. До електроду заливають $1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ розчин диоктилдиметиламоній хлориду та занурюють у розчин того ж складу, де їх рекомендовано зберігати між вимірюваннями. Для

проведення аналізу всередину трубки вставляють хлоросрібний напівелемент – внутрішній електрод порівняння.

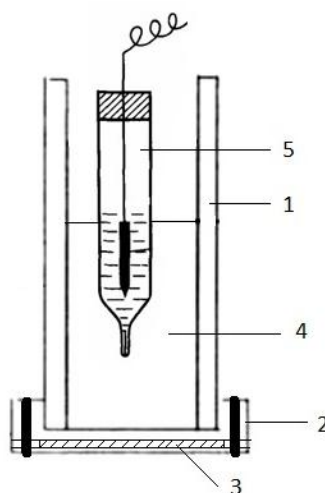


Рисунок 3.1 – Схема виготовленого плівкового електрода: 1 – трубка з ПВХ; 2 – фланці з гвинтами; 3 – синтезована мембрана; 4 – внутрішній розчин; 5 – внутрішній електрод порівняння.

Твердоконтактний ІСЕ з мембранним покриттям (рис. 3.2) виготовляють зі срібного дроту (діаметр – 0,6 мм, довжина – 15 – 20 мм), привареного до сталевого струмовідводу. Спай ізолюють епоксидною смолою. Дріт занурюють до свіжовиготовленої мембранної композиції та просушують протягом 30 хвилин. Дію повторюють 5 – 6 разів, доки не утвориться 1 мм мембранного покриття. Електрод добу висушують на повітрі. Перед проведенням вимірювань ІСЕ вимочують 1 годину в $1 \cdot 10^{-3}$ М розчині діоктилдиметиламоній хлориду.

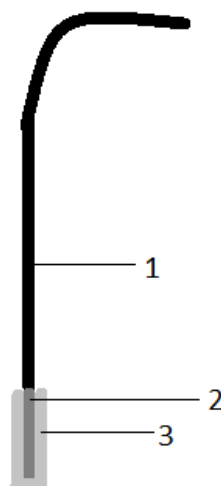


Рисунок 3.2 – Схема виготовленого твердоконтактного електрода: 1 – сталевий струмовідвід; 2 – срібний дріт; 3 – синтезована мембрана.

Вимірювання електрохімічних характеристик ІСЕ проводили методом прямої потенціометрії. Використовували іономер рН-150 М (похибка вимірювань = ± 1 мВ) та гальванічний ланцюг з двох електродів: індикаторного (ІСЕ) та електроду порівняння. Схема електрохімічного кола для плівкового та твердоконтактного ІСЕ представлені на рис. 3.3 та 3.4.

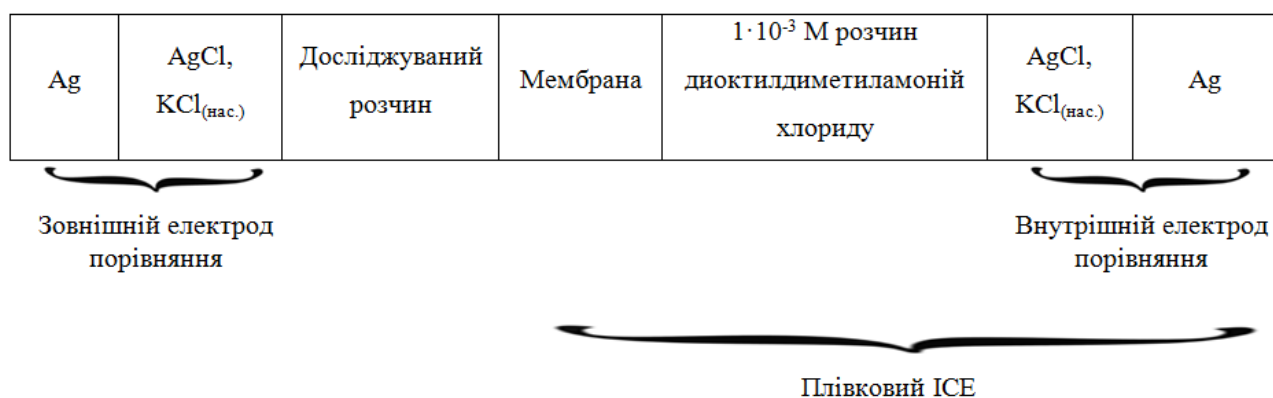


Рисунок 3.3 – Схема електрохімічного кола для вимірювання ЕРС плівковим ІСЕ

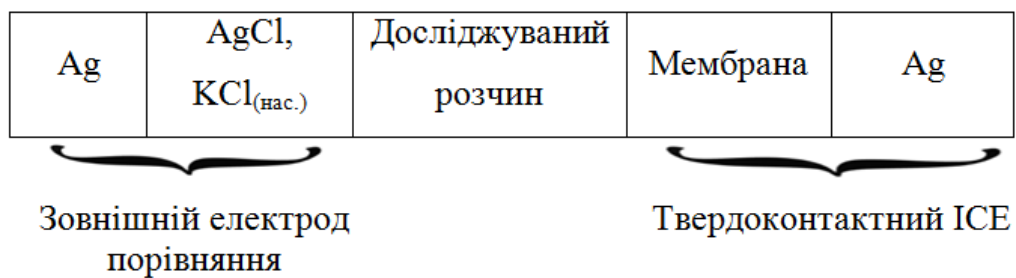


Рисунок 3.4 – Схема електрохімічного кола для вимірювання ЕРС твердоконтактним ІСЕ

3.2 Електрохімічні характеристики плівкових ІСЕ

Для розробки ІСЕ з найкращими електрохімічними характеристиками були виготовлені мембрани з використанням синтезованої ЕАР та чотирьох різних пластифікаторів: трикрезилфосфату (ТКФ), дибутилсебацинату (ДБС), диоктилфталату (ДОФ) та дибутилфталату (ДФБ) (рис. 3.5-3.8). Характеристики пластифікаторів представлені у табл. 3.1 [48].

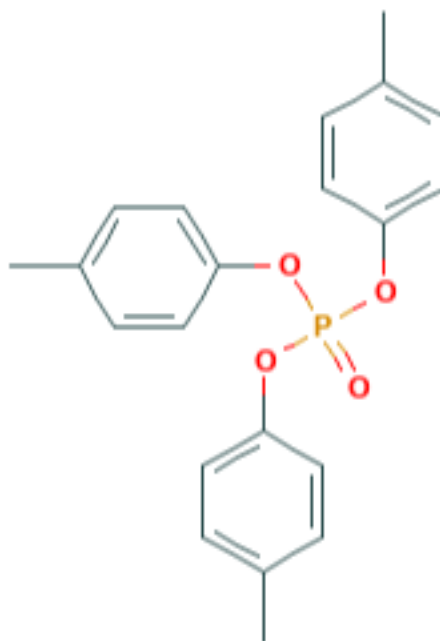


Рисунок 3.5 – Структурна формула ТКФ

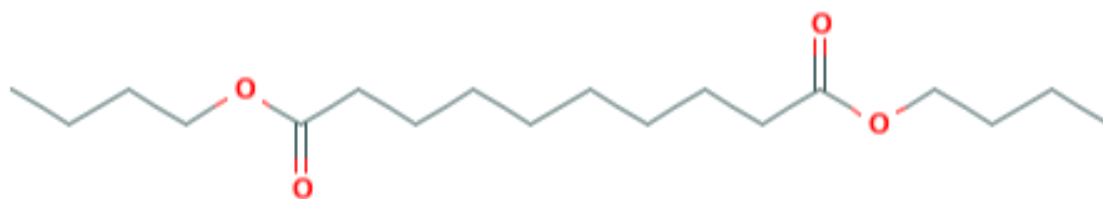


Рисунок 3.6 – Структурна формула ДБС

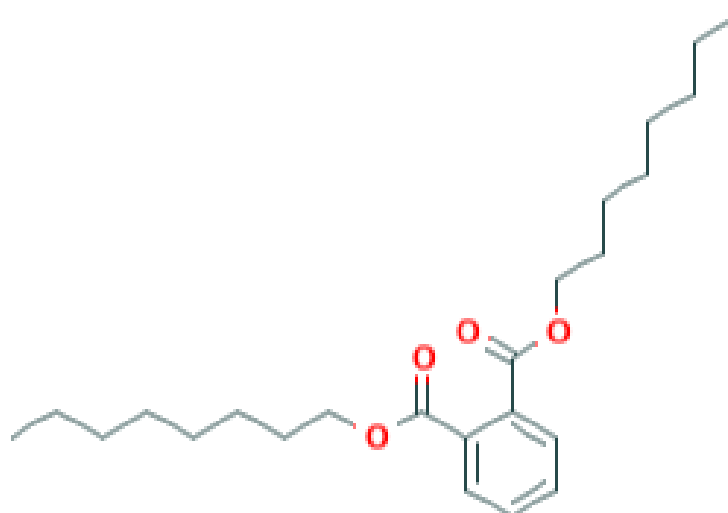


Рисунок 3.7 – Структурна формула ДОФ

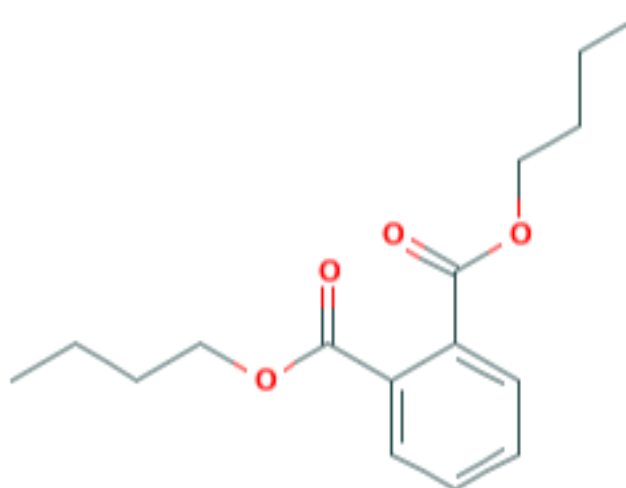


Рисунок 3.8 – Структурна формула ДБФ

Таблиця 3.1 – Характеристики пластифікаторів

Назва	ТКФ	ДБС	ДОФ	ДБФ
1	2	3	4	5
Молекулярна маса	368,36	314,46	390,56	273,35
Зовнішній вигляд	Прозора масляниста рідина	Прозора масляниста рідина	Прозора масляниста рідина	Безбарвна або злегка жовтувата прозора масляниста рідина зі слабким фруктовим запахом
Густина при 20 ⁰ С, г/см ³	1,174 - 1,195	0,934 - 0,938	0,982 - 0,986	1, 045 - 1,049
Температура кипіння, ⁰ С	280 - 290	344 - 345	380 - 390	340
Розчинність	Нерозчинний у воді, розчинний у етанолі, бензені.	Нерозчинний у воді; розчинний у толуолі, пропаноні, гексані та етанолі.	Нерозчинний у воді; розчинний у бензині, хлороформі, петролейному ефірі.	Малорозчинний у воді, розчинний в етанолі, бензені, пропаноні.
Діелектрична проникність (ε)	3,7	4,0	5,1	6,4

Калібрувальні криві досліджуваних мембран представлені на рис. 3.9-3.12.

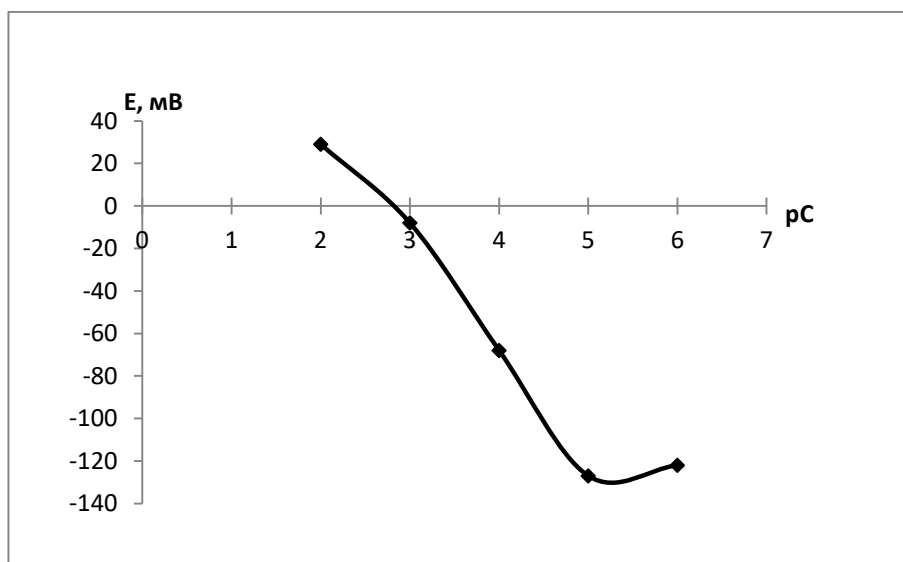


Рисунок 3.9 – Електродна функція плівкового ІСЕ, пластифікованого ТКФ

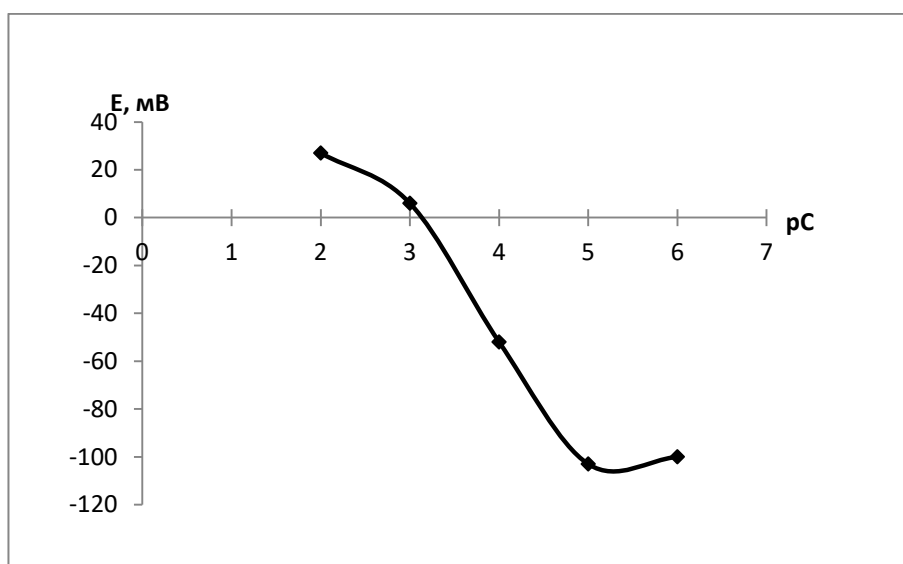


Рисунок 3.10 – Електродна функція плівкового ІСЕ, пластифікованого ДБС

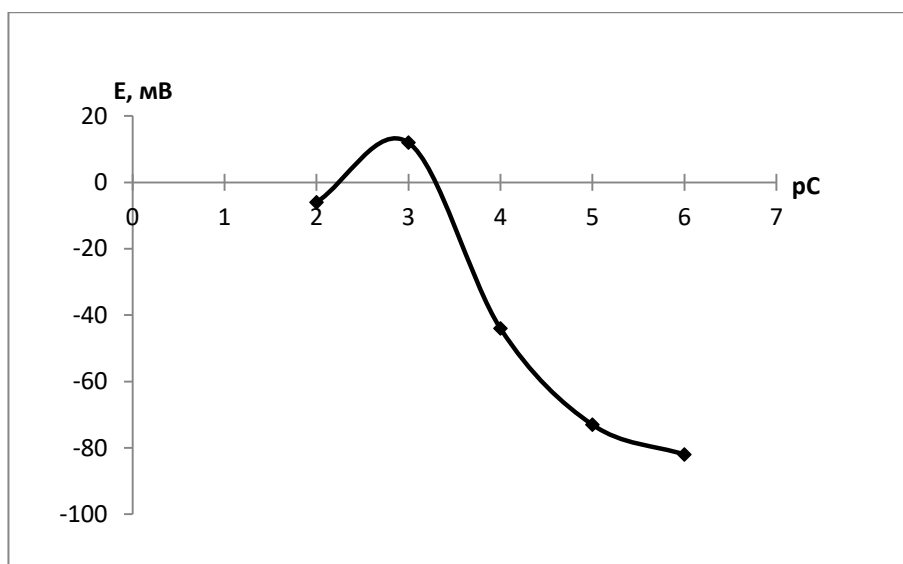


Рисунок 3.11 – Електродна функція плівкового ІСЕ, пластифікованого ДОФ

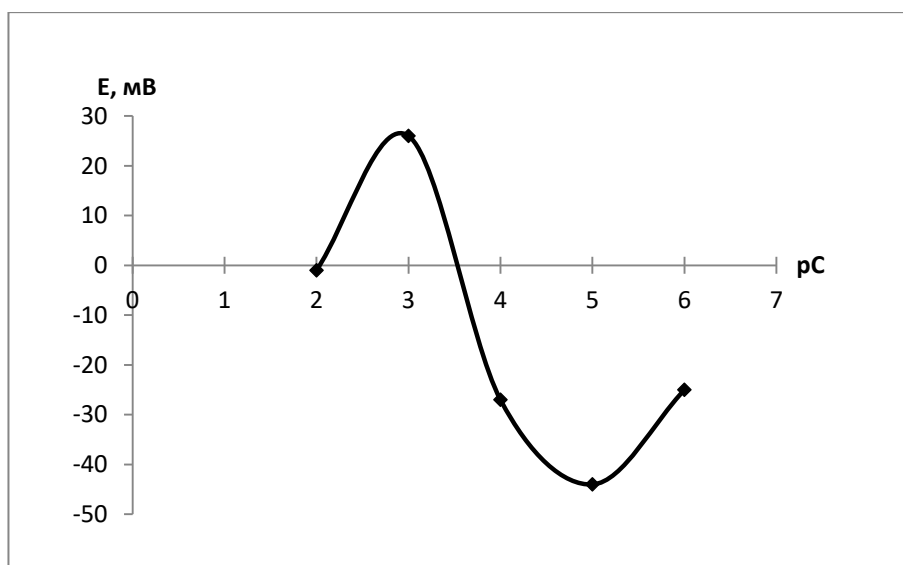


Рисунок 3.12 – Електродна функція плівкового ІСЕ, пластифікованого ДБФ

Електрохімічні характеристики розроблених плівкових ІСЕ наведені у табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Вплив природи пластифікатора на електрохімічні характеристики ІСЕ, обернених до катіону диоктилдиметиламоній хлориду

Пластифікатор	ϵ	S, мВ/рС	Діапазон лінійності електродної функції, моль/л	Межа виявлення, моль/л
1	2	3	4	5
ТКФ	3,7	60	$1,8 \cdot 10^{-5} - 7,1 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
ДБС	4,0	58	$2,2 \cdot 10^{-5} - 5,6 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
ДОФ	5,1	56	$2,8 \cdot 10^{-5} - 4,5 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
ДБФ	6,4	53	$3,5 \cdot 10^{-5} - 3,2 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$

З таблиці видно, що найкращими електрохімічними характеристиками володіє ІСЕ, пластифікований ТКФ. Електрод має широкий діапазон лінійності, низьку межу виявлення та кут, близький до нернстівського.

Для розчинів з концентрацією $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л час відгуку складає 60 с, а з концентрацією $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л – 45 с.

Значення діелектричної проникності впливає на основні властивості ІСЕ: чим вона вище, тим швидше відбувається вилучення визначуваного катіону з розчину мембранним розчинником, що призводить до більшого заважаючого впливу даного йона і відображається на електрохімічних характеристиках розроблених електродів.

Для порівняння електрохімічних та аналітичних характеристик твердоконтактних ІСЕ мембранними розчинниками обрано ТКФ та ДОФ.

3.3 Електрохімічні характеристики твердоконтактних ІСЕ

Калібрувальні криві ІСЕ для визначення катіону діоктилдиметиламоній хлориду з мембранами, пластифікованими ТКФ та ДОФ, представлені на рис. 3.13-3.14.

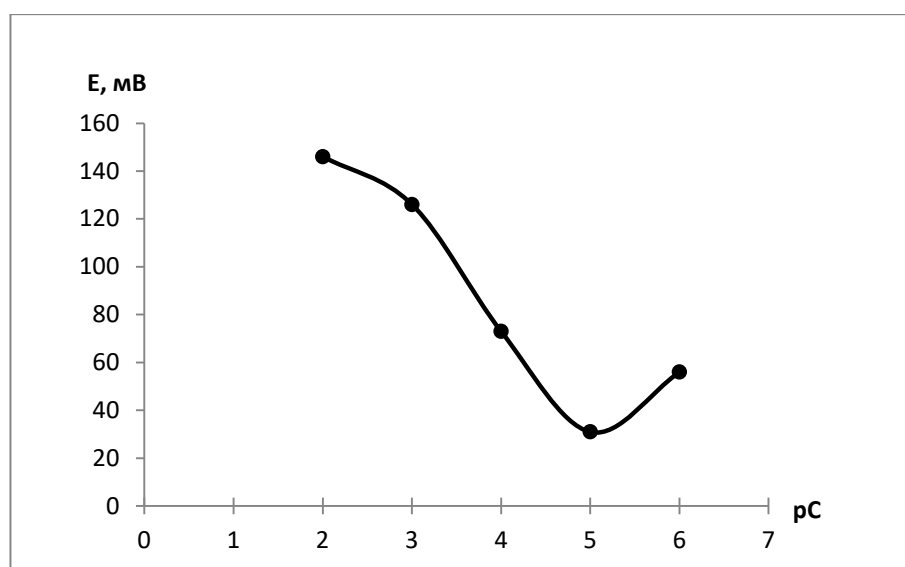


Рисунок 3.13 – Електродна функція твердоконтактного ІСЕ, пластифікованого ТКФ

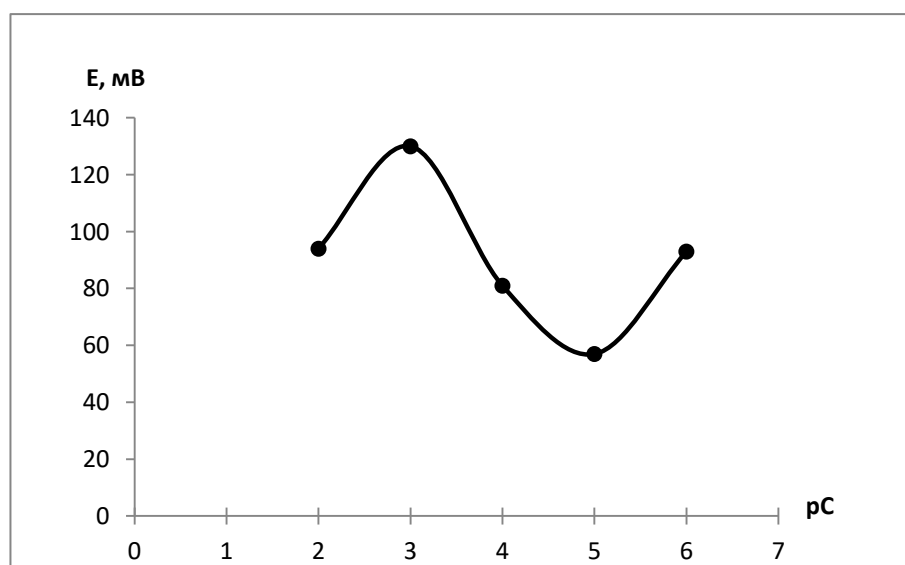


Рисунок 3.14 – Електродна функція твердоконтактного ІСЕ, пластифікованого ДОФ

Електрохімічні характеристики розроблених ІСЕ наведені у табл. 3.3.

Таблиця 3.3 – Електрохімічні характеристики твердоконтактних ІСЕ з мембранами, оберненими до катіону діоктилдиметиламоній хлориду

Пластифікатор	S, мВ/рС	Діапазон лінійності електродної функції, моль/л	Межа виявлення, моль/л
1	2	3	4
ТКФ	53	$2,8 \cdot 10^{-5} - 4,5 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
ДОФ	49	$3,5 \cdot 10^{-5} - 2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$

Електрохімічні характеристики розроблених ІСЕ з мембранами, пластифікованими ТКФ і ДОФ та оберненими до катіону діоктилдиметиламоній хлориду, наочно доводять, що і плівкові, і твердоконтактні електроди придатні до аналізу методом прямої потенціометрії.

Для розчинів з концентрацією $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л час відгуку складає 70 с, а з концентрацією $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л – 50 с.

З моменту виготовлення ІСЕ характеристики електроду поступово погіршуються: зменшується чутливість, звужується діапазон лінійності. Це пов'язано зі зменшенням кількості пластифікатору в мембрані, що призводить до поступового її руйнування. Середній час життя ІСЕ складає 1-2 місяці з моменту виготовлення.

3.4 Методика визначення диоктилдиметиламоній хлориду у дезінфікуючому засобі «DEZODENT VAC»

Засіб «DEZODENT VAC» представляє собою концентрат у вигляді безбарвної, або злегка жовтуватої, прозорої рідини з характерним запахом. У якості діючої речовини засіб містить 7,5% диоктилдиметиламоній хлориду (ЧАС), а також миючі та інші функціональні компоненти. рН засобу 7,0-8,5.

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

У хімічний стакан відливають близько 60 мл одержаного розчину, занурюють у нього ICE з мембраною, оберненою до катіону диоктилдиметиламоній хлориду, та хлорсрібний електрод порівняння. Після встановлення рівноважного потенціалу вимірюють ЕРС електрохімічної комірки. За градувальними графіками знаходять значення концентрацій диоктилдиметиламоній хлориду у розчині. Проводять п'ять паралельних дослідів ($t_{0,95}=2,776$).

Аналіз результатів визначення диоктилдиметиламоній хлориду у засобі «DEZODENT VAC» потенціометричним методом за допомогою розроблених плівкових та твердоконтактних ICE наведений у табл. 3.4.

Таблиця 3.4 – Концентрація диоктилдиметиламоній хлориду у засобі
(n = 5, P = 0,95)

Тип ІСЕ	C_i , моль/л	\bar{C} , моль/л	S	S_r	$\bar{C} \pm \varepsilon$
1	2	3	4	5	6
ІСЕ з плівковою мембраною, пластифікованою ТКФ	0,000232	0,000241	0,000010	0,041	0,000241 \pm 0,000012
	0,000251				
	0,000232				
	0,000238				
	0,000251				
ІСЕ з плівковою мембраною, пластифікованою ДОФ	0,000237	0,000242	0,000011	0,045	0,000242 \pm 0,000014
	0,000231				
	0,000253				
	0,000233				
	0,000254				
Твердоконтактний ІСЕ з мембраною, пластифікованою ТКФ	0,000221	0,000223	0,000013	0,058	0,000223 \pm 0,000016
	0,000217				
	0,000233				
	0,000206				
	0,000238				
Твердоконтактний ІСЕ з мембраною, пластифікованою ДОФ	0,000209	0,000225	0,000014	0,062	0,000225 \pm 0,000017
	0,000236				
	0,000211				
	0,000238				
	0,000230				

Порівнюючи електрохімічні характеристики плівкових та твердоконтактних ІСЕ з мембранами, оберненими до катіону

диоктилдиметиламоній хлориду, проаналізовано вплив природи мембранних розчинників, таких як ТКФ, ДБС, ДОФ та ДБФ. ТКФ має найнижчий показник діелектричної проникності, тому мембрана ІСЕ, пластифікована ним, має найширший діапазон лінійності електродної функції та найнижчу межу виявлення. Кут нахилу всіх розроблених ІСЕ наближений до нернстівського. Отже, ТКФ є найкращим пластифікатором для ІСЕ серед усіх досліджуваних.

Порівняння аналітичних характеристик розроблених ІСЕ з мембранами, оберненими до катіону диоктилдиметиламоній хлориду, дозволило встановити, що і ТКФ, і ДОФ можуть виконувати роль пластифікатора для цих електродів. Запропоновано методики кількісного визначення диоктилдиметиламоній хлориду у дезінфікуючому засобі «DEZODENT VAC» (виробник: «Laboratorium Dr. Deppe GmbH», країна походження: Німеччина) зі застосуванням розроблених ІСЕ, які відрізняються експресністю, відсутністю необхідності використання дорогих і токсичних реагентів, хорошими метрологічними характеристиками.

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Тема моєї кваліфікаційної роботи (проєкту) «Електрохімічні та аналітичні характеристики іоноселективного електрода з полівінілхлоридною мембраною, пластифікованою диоктилфталатом та оберненою до катіону диоктилдиметиламоній хлориду». Предметом дослідження цієї роботи були розроблені твердоконтактні та плівкові ІСЕ. Дослідження проводилось в хімічній лабораторії (302 аудиторія), III навчального корпусу біологічного факультету Запорізького національного університету.

Перед початком роботи зі мною були проведені інструктажі з охорони праці та пожежної безпеки моїм науковим керівником Луганською О.В. за інструкцією № 60, № 62, № 83 які представлені в лабораторії ЗНУ.

Основні небезпечні та шкідливі фактори: органічні сполуки (кислоти та розчинники), робота з електроприладами та з комп'ютером.

Загальні вимоги до техніки безпеки при проведенні наукових досліджень:

- досліди слід проводити під керівництвом наукового керівника та лаборанта;
- працювати в лабораторії необхідно у спеціальному одязі: бавовняному халаті з довгими рукавами, захисних окулярах, масках та рукавичках; волосся має бути підібране;
- під час проведення робіт користуватись чистим посудом;
- уникати потрапляння хімічних реактивів на руки, обличчя та очі. Після роботи слід ретельно вимити руки;
- речовини необхідно дуже обережно нюхати, не нахилитися над посудиною і не вдихати на повні груди, слід рухом руки спрямувати пари чи газу до себе;
- не куштувати хімічні реактиви на смак;
- не використовувати невідомі реактиви (без етикеток);

- реактиви для дослідів необхідно набирати лише у необхідних за методикою кількостях. Сухі реактиви слід набирати шпателем, розчини відбирають піпеткою з гумовою грушею, для кожного реактиву – індивідуальний шпатель або піпетка;
- надлишок реактиву не можна виливати чи висипати назад до посудини, з якої вони набирались;
- дотримуватись обережності в роботі з розчинами кислот, лугів, органічних сполук та інших їдких рідин;
- заборонено нагрівати чи охолоджувати будь-які розчини у герметично закритих ємностях;
- переносити посуд з гарячою речовиною треба використовуючи спеціальний рушник, тримаючи посудину обома руками: однією – за дно, іншою – за горловину;
- всі роботи з токсичними хімічними речовинами слід проводити тільки у витяжних шафах;
- перед роботою з електроприладами необхідно переконатись у їх справності, правильності підключення до електромережі та заземленні контуру;
- після закінчення виконання роботи необхідно відімкнути усі електроприлади, якими користувались, та воду, прибрати на робочому місці [49, 50].

Потенційна небезпека умов праці:

- 1) повітря робочої зони – джерелом забруднення є випари кислоти та органічних сполук;
- 2) виробничий шум – джерелом шуму є витяжна шафа;
- 3) виробнича вібрація – джерелом вібрації є витяжна шафа;
- 4) ураження електричним струмом – джерелом ураження є несправні електроприлади.

Повітря очищується за допомогою витяжної шафи, шум та вібрація витяжної шафи відповідають нормам, тож не заважають при роботі, всі електроприлади є справними та заземлені.

Робота зі скляним лабораторним посудом:

- 1) обережно працювати з крихким посудом;
- 2) рештки розбитого скляного посуду необхідно ретельно зібрати до спеціальної урни;
- 3) реактиви, у які могли потрапити уламки скла, необхідно викинути до спеціальної урни [50].

Правила роботи з електроприладами:

- 1) всі струмопровідні елементи електричних приладів мають бути надійно ізольованими, без механічних порушень;
- 2) електроприлади повинні бути надійно заземленими;
- 3) усі електроприлади для нагрівання потрібно встановлювати на жаростійкі підставки;
- 4) електроприлади необхідно оберігати від вологи й особливо від наявності в атмосфері витяжної шафи, де вони зберігаються, парів хлоридної та інших кислот;
- 5) небезпечно брати електричні прилади мокрими руками! У випадку потрапляння на електроприлад вологи його слід негайно знеструмити. Лише після повного висихання приладу можна відновити його експлуатацію;
- 6) забороняється залишати електроприлад на довгий час без нагляду;
- 7) після завершення роботи необхідно упевнитись, що всі прилади вимкнені;
- 8) забороняється самостійно проводити будь-які ремонтні роботи [51].

Вимоги під час роботи з витяжною шафою:

- 1) перед початком роботи потрібно провести зовнішній огляд шафи, перевірити надійність заземлення та наявність бічного скла і переднього заскленого засувного віконця;
- 2) витяжну шафу вмикають за 15 хвилин до початку роботи;
- 3) під час роботи потрібно слідкувати за роботою двигуна вентилятора;

4) швидкість всмоктування повітря витяжною шафою при відкритих на 0,15-0,20 м стулок шафи має складати в межах 0,3-0,7 м/с. При роботі з органічними та іншими токсичними речовинами швидкість повітря збільшують до 1,0-1,5 м/с;

5) категорично забороняється користуватися відкритим полум'ям;

6) по закінченні роботи слід відімкнути шафу від електромережі та навести лад на робочому місці [52].

Правила пожежної безпеки.

Пожежна безпека – це стан об'єкта, коли з регламентованою ймовірністю виключається можливість виникнення пожежі та її розвиток, вплив на людей небезпечних для життя факторів, а також забезпечується захист матеріальних цінностей.

Кожен студент повинен знати правила поведінки при пожежі, місце розташування первинних засобів пожежогасіння та вміти користуватися ними, шляхи евакуації.

До первинних засобів пожежогасіння належать: вогнегасники (пінні, порошкові та вуглекислотні), пісок, ковдри, лопати, сокири та інше [53].

У лабораторіях під час використання легкозаймистих, горючих речовин та газів відбирати їх необхідно у кількості, необхідній для виконання робіт. Ці речовини повинні зберігатися в металевих ящиках або шафах. Відпрацьовані легкозаймисті та горючі речовини слід збирати у спеціальну герметичну тару, яку потім видаляють із приміщення для регенерації або утилізації. Після завершення роботи Посудини, в яких проводилися роботи з легкозаймистими та горючими речовинами, необхідно негайно промити пожежобезпечними розчинами.

Усі роботи, пов'язані з можливістю виділення токсичних або пожежовибухонебезпечних парів та газів, повинні проводитися тільки у справних витяжних шафах без сторонніх матеріалів, речовин та устаткування та з увімкненою вентиляцією. Витяжні шафи повинні мати верхні та нижні

відсмоктувачі, а також бортики, що запобігають стіканню рідини на підлогу [51].

У разі виявлення пожежі:

- 1) повідомити викладача або лаборанта;
- 2) негайно повідомити про пожежу найближчий пожежно-рятувальний підрозділ, зателефонувавши за телефоном 101;
- 3) вимкнути систему вентиляції та усі електроприлади;
- 4) по можливості вжити заходів до евакуації людей;
- 5) розпочати гасіння пожежі наявними засобами пожежогасіння;
- 6) у задимленому приміщенні необхідно дихати лише через мокру щільну тканину;
- 7) при виході з приміщення, де виникла пожежа, щільно зачинити вікна та двері [51, 53].

Вимоги техніки безпеки до користувачів ПК:

- 1) перед тим як почати роботу на ПК користувач обов'язково повинен перевірити цілісність корпусів і блоків (обладнання) ПК, наявність заземлення, справність і цілість кабелів живлення, місця їх підключення;
- 2) при виявленні несправностей забороняється вмикати ПК та починати роботу;
- 3) під час роботи увімкнути електроживлення ПК і розпочати роботу;
- 4) забороняється залишати ПК увімкненим без нагляду;
- 5) по закінченні роботи відключити ПК і вийняти з розетки вилку кабелю живлення;
- 6) освітлення робочого місця працівника з екранними пристроями має створювати відповідний контраст між екраном і навколишнім середовищем [55].

Надання першої медичної допомоги.

- 1) При ураженні електричним струмом:
 - припинити дію електричного струму на потерпілого;

- якщо потерпілий при свідомості: покласти його на підстилку з тканини, розстібнути тісний одяг та створити приплив свіжого повітря, розтерти та зігріти тіло і забезпечити спокій до прибуття лікаря;
- якщо потерпілий у непритомному стані: йому слід дати понюхати ватку, змочену нашатирним спиртом або збризнути обличчя холодною водою. Коли потерпілий прийде до тями, дати йому випити 15-20 крапель настоянки валеріани та гарячого чаю;
- за відсутності ознак життя (пульсу та дихання) потрібно негайно розпочати серцево-легеневу реанімацію (СЛР). До заходів СЛР належать штучне дихання («з рота в рот» або «з рота в ніс») і непрямий (закритий) масаж серця;
- викликати швидко допомогу [55].

2) При опіках кислотами та лугами:

- у разі потрапляння кислоти на шкіру або слизові оболонки спочатку необхідно промити уражене місце великою кількістю проточної води, а потім 5% розчином натрій гідрокарбонату (соди);
- у разі потрапляння лугу на шкіру або слизові оболонки, уражене місце слід спочатку промити водою, доки ділянка не перестане бути слизькою, а потім розчином етанової кислоти [50].

3) При пораненні:

- прикласти до рани чисту тканину для легкого натискання на область, поки кровотеча не припиниться (10-20 хв.);
- обережно промити поранення чистою теплою водою з милом, щоб очистити і видалити будь-які сторонні часточки;
- обробити місце ураження ранозагоювальною маззю та накласти стерильну пов'язку (наприклад, марлю чи лейкопластир) [55].

4) При термічних опіках:

- I-го ступеня (почервоніння): накласти вату, змочену етиловим спиртом;
- II-го ступеня (пухирі): обробити 5%-им розчином KMnO_4 або 5%-им розчином таніну;

– III-го ступеня (руйнування тканин): покрити рану стерильною пов'язкою та викликати лікаря [50].

5) При отруєнні органічними розчинниками (шляхи проникнення – шлунок, легені, шкіра):

– у разі отруєння парами людину необхідно винести з зони впливу на свіже повітря;

– негайно викликати швидку допомогу;

– якщо у постраждалого відсутнє дихання, необхідно розпочати проведення серцево-легеневої реанімації;

– у разі отруєння через ШКТ – викликати блювоту. Дати випити потерпілому 2-3 л води та натиснути на корінь язика;

– у випадку потрапляння отруйної речовини у очі чи на шкіру – промити уражену ділянку великою кількістю холодної та чистої води.

При проковтуванні навіть у незначних кількостях розчинника найчастіше спостерігається блювота, задуха та кашель. У випадку отруєння парами розчинника основними симптомами є слабкість та головний біль. При подальшому поширенні отруйних речовин, у потерпілого можуть спостерігатися судоми, можлива втрата свідомості [56, 57].

б) При отруєнні засобом «DEZODENT VAC»:

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

– при потрапленні засобу на шкіру змити його великою кількістю води;

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

– при потрапленні 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 [58].

Всі правила безпеки під час виконання роботи були дотримані.

Таким чином, ризики при проведенні дослідів, необхідних для виконання кваліфікаційної роботи, були зведені до мінімуму. Знання з курсу «Охорона праці» застосували на практиці. Адже для безпеки життя та здоров'я необхідно обов'язково дотримуватись правил техніки безпеки, особливо при виконанні робіт у хімічній лабораторії.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено та порівняно плівкові ІСЕ з полівінілхлоридними мембранами, пластифікованими диоктилфталатом, трикрезилфосфатом, дибутилсебацінатом і дибутилфталатом та оберненими до катіону диоктилдиметиламоній хлориду.

2. За результатами дослідження простежується кореляція між діелектричною проникністю та електрохімічними характеристиками ІСЕ: чим вище значення діелектричної проникності мембранного розчинника, тим менше кут нахилу, вужче діапазон лінійності електродної функції, більше межа виявлення розроблених електродів. Кращими властивостями володіє ІСЕ з мембраною, пластифікованою трикрезилфосфатом ($\epsilon = 3,7$; $S = 60$ мВ/рС; межа виявлення = $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; діапазон лінійності функції = $1,8 \cdot 10^{-5} - 7,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

3. Розроблено твердоконтактні ІСЕ з мембранами, пластифікованими диоктилфталатом та трикрезилфосфатом. Вивчено електрохімічні характеристики ІСЕ. Доведено, що дані твердоконтактні електроди придатні для кількісного визначення катіону диоктилдиметиламоній хлориду в реальному об'єкті.

4. Порівняно аналітичні можливості плівкових та твердоконтактних ІСЕ, обернених до катіону диоктилдиметиламоній хлориду, при розробці методики його кількісного визначення в дезінфікуючому засобі «DEZODENT VAC» (виробник: «Laboratorium Dr. Deppe GmbH», країна походження: Німеччина). Плівкові ІСЕ характеризуються вищою точністю та відтворюваністю, ніж твердоконтактні, але обидва види електродів придатні до прямого потенціометричного визначення катіону диоктилдиметиламоній хлориду в реальному об'єкті. Запропоновані методики відрізняються експресністю, відсутністю необхідності використання дорогих і токсичних реагентів, хорошими метрологічними характеристиками.

ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

Розроблені ІСЕ та методики кількісного визначення запропоновано для визначення катіону диоктилдиметиламоній хлориду у біоцидах, антисептичних, дезінфікуючих, антимікробних та миючих засобах, стічних водах, об'єктах навколишнього середовища.

Результати експериментальних досліджень можуть бути використані в освітньому процесі під час викладання наступних навчальних дисциплін:

– для здобувачів ступеня вищої освіти «бакалавра»: «Аналітична хімія», «Електрохімія», «Фізична хімія», «Теоретичні основи аналітичної хімії», «Хімічні фактори забруднення навколишнього середовища», «Основи хімічної технології», «Великий практикум з аналітичної хімії», «Основи технічного аналізу».

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

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Zhang C., Cui F., Zeng G. M. Quaternary ammonium compounds (QACs): a review on occurrence, fate and toxicity in the environment. *Science of the Total Environment*. 2015. Vol. 518-519. P. 352-362.
2. Warren C. R. Quaternary ammonium compounds can be abundant in some soils and are taken up as intact molecules by plants. *New Phytol.* 2013. Vol. 198. P. 476-485.
3. Bufet-Bataillon S., Tattevin P., Bonnaure-Mallet M., Jolivet-Gougeon A. Emergence of resistance to antibacterial agents: the role of quaternary ammonium compounds – a critical review. *Int J Antimicrob Agents*. 2012. Vol. 39. P. 381-389.
4. Hegstad K., Langsrud S., Lunestad B. T. Does the wide use of quaternary ammonium compounds enhance the selection and spread of antimicrobial resistance and thus threaten our health? *Microb Drug Resist.* 2010. Vol. 16. P. 91-104.
5. Gonzalez M., Jégu J., Kopferschmitt M. C. Asthma among workers in healthcare settings: role of disinfection with quaternary ammonium compounds. *Clin Exp Allergy*. 2014. Vol. 44. P. 393-406.
6. LaKind J. S., Goodman M. Methodological evaluation of human research on asthmagenicity and occupational cleaning: a case study of quaternary ammonium compounds («quats»). *Allergy, Asthma & Clinical Immunology*. 2019. Vol. 15, № 69.
7. Bureš F. Quaternary Ammonium Compounds: Simple in Structure, Complex in Application. *Top Curr Chem (Z)*. 2019. Vol. 377, № 14.
8. Kaj L., Wallberg P., Brorström-Lundén E. Quaternary ammonium compounds. Analyses in a Nordic cooperation on screening. Denmark : Rosendahls-Schultz Grafisk, 2014. 79 p.

9. Melin V. E. Quaternary ammonium disinfectants cause subfertility in mice by targeting both male and female reproductive processes. *Reprod Toxicol.* 2016. Vol. 59. P. 159-166.

10. Папієва Т. В. Кількісне визначення Плюмбуму в овочах та фруктах. *Актуальні проблеми та перспективи розвитку природничих, медичних та фармацевтичних наук: збірник тез VIII регіон. наук.-практ. конференції студентів, аспірантів та молодих вчених (м. Запоріжжя, 30 листопада 2019 року).* Запоріжжя, 2019. С. 27-29.

11. 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.

12. Луганська О. В., Папієва Т. В. Вміст Плюмбуму в овочах і фруктах. *Сучасні проблеми біології, екології та хімії: матеріали VI міжнар. наук.-практ. конференції (м. Запоріжжя, 16-17 жовтня 2020 р.).* Запоріжжя, 2020. С. 183-185.

13. Луганська О. В., Папієва Т. В. Плюмбум у навколишньому середовищі. *Еко Форум – 2020: збірка тез доповідей IV спеціалізованого міжнародного Запорізького екологічного форуму (м. Запоріжжя, 15-17 жовтня 2020 р.).* Запоріжжя : Запорізька торгово-промислова палата, 2020. С. 43-44.

14. Шевчук И. А., Симонова Т. Н. Ионоселективные электроды в анализе природных и промышленных объектов : учеб. пособие. Донецк : Норд-компьютер, 2007. 206 с.

15. Корыта И., Штулик К. Ионоселективные электроды. Москва : Мир, 1989. 272 с.

16. Никольский Б. П., Матерова Е. А. Ионоселективные электроды. Москва : Химия, 1980. 240 с.

17. Воронич О. Г., Гуштан І. П., Бреусова К. В. Потенціометричний сенсор для визначення вісмуту. *Вісник УжНУ.* 2008. № 20. С. 53-56.

18. Луганська О. В., Нестеренко А. О. Екстракційні характеристики катіону дидецилдиметиламоній хлориду на межі розділу фаз вода-нітробензен. *Актуальні питання біології, екології та хімії*. Т. 13, № 1, 2017. С. 116.
19. Козицина А. Н., Иванова А. В., Глазырина Ю. А., Герасимова Е. Л., Свалова Т. С., Малышева Н. Н., Охохонин А. В. Электрохимические методы анализа : учеб. пособие. Екатеринбург : УрГУ, 2017. 128 с.
20. Шведене Н. В. Ионоселективные электроды. *Соровский образовательный журнал*. 1999. № 5. С. 60-65.
21. Васильев В. П. Аналитическая химия (книга 2): Физико-химические методы анализа: учеб. для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. спец. Москва : Дрофа, 2007. 383 с.
22. Каттралл Р. В. Химические сенсоры. Москва : Научный мир, 2000. 144 с.
23. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Ч. 1. Санкт-Петербург : Мир и Семья, 2002. 964 с.
24. Камман К. Работа с ионоселективными электродами. Москва : Мир, 1980. 283 с.
25. Лебідь В. І. Фізична хімія. Харків : Гімназія, 2008. 478 с.
26. 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.
27. Рысев А. П., Ловчиновский И. Ю., Ефимова Ю. А. Потенциометрические методы анализа (ионометрия): учеб.-метод. пособие. Москва : МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1999. 28 с.
28. Новиков Г. И., Жарский И. М. Общая и экспериментальная химия: учеб. пособие для хим. и хим.-тех. вузов. Минск : Современ. шк., 2007. С. 296-306.
29. Hora P. I., Pati S. G., McNamara P. J., Arnold W. A. Increased Use of Quaternary Ammonium Compounds during the SARS-CoV-2 Pandemic and Beyond:

Consideration of Environmental Implications. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 2020. Vol. 7, № 9. P. 622-631.

30. Прокудіна Н. О. Сучасні дезінфектанти: плюси та мінуси. *Сучасне птахівництво*. Київ, 2016. № 4 (161). С. 19-22.

31. Anderson S. E., Shane H., Long C., Lukomska E., Meade B. J., Marshall N. B. Evaluation of the irritancy and hypersensitivity potential following topical application of didecyldimethylammonium chloride. *Journal of Immunotoxicology*. 2016. Vol. 13, № 4. P. 557-566.

32. 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.

33. Gerba C. P. Quaternary Ammonium Biocides: Efficacy in Application. *Appl Environ Microbiol.* 2015. Vol. 81, № 2. P. 464-469.

34. Mousavi Z. E., Butler F., Danaher M. Validation of a Simple Spectrophotometric Method for the Measurement of Quaternary Ammonium Compound Residue Concentrations in Food Production Facility. *Food Anal. Methods*. 2012. Vol. 6, № 5. P. 65-72.

35. Friedle A., Nitsopoulos A., Lach G., Bruns S. Determination of Quaternary Ammonium Compounds (QAC) in Food Products. *9th European Pesticide Residue Workshop*. Wien, 2012. № 9. P. 25-28.

36. Aristova M. A., Koval'ska O. V., Blazheyevskiy M. Ye. Colorimetric determination of QAC based on its inhibitory effect on holinesterase. *Topical issues of new medicines development* : матеріали XXVI Міжнар. наук.-практ. конф. молодих учених та студентів, м. Харків, 10-12 квітня 2019 р. Харків : НФаУ, 2019. С. 78-80.

37. CIPAC 4965/m MT 199. Quaternary Ammonium Compounds. Determination of Quaternary Ammonium Compounds by Potentiometric Titration with an Ionic Surfactant Electrode. 2014. 9 p.

38. Dimethyldioctylammonium chloride. Compound summary. National center for biotechnology information, u.s. national library of medicine. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/62581> (дата звернення: 22.06.2020).
39. Aratono M., Yamanaka M., Motomura K., Matuura R. Adsorption of dioctyldimethylammonium chloride at water/hexane interface. *Colloid & Polymer Science*. 1982. № 260. P. 632-637.
40. Dimethyldioctylammonium chloride. Substance Information. European Chemicals Agency. URL: <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.024.456> (дата звернення: 22.06.2020).
41. Мугинова С. В. Методические указания к курсу аналитической химии для студентов I-го курса факультета фундаментальной медицины. Ч. 2. Москва : МГУ, 2007. 23 с.
42. Suyanta M. Si. Potensiometri. Yogyakarta : UNY Press, 2013. 183 p.
43. Harvey D. T. Analytical Chemistry 2.1. USA : Libre Texts, 2020. 968 p.
44. Глубоков Ю. М. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Т. 1 : учеб. для студ. учреждений высш. образования. 3-е изд., стер. Москва : Академия, 2014. 352 с.
45. Миронюк І. Ф., Микитин І. М. Електрохімія та її практичні аспекти : навч. посіб. Івано-Франківськ : ПНУ ім. В. Стефаника, 2016. 174 с.
46. Ковальова О. О. Методичні вказівки до виконання практичних робіт з дисципліни «Планування і обробка результатів експерименту». Харків : ХНУМГ, 2014. 74 с.
47. Харитонов С. В. Ионоселективные электроды для определения лекарственных веществ. *Успехи химии*. 2007. № 4. С. 398-432.
48. Лакеев С. Н., Майданова И. О., Ишалина О. В. Основы производства пластификаторов : учеб. пособие. Уфа : УГНТУ, 2015. 163 с.
49. НПАОП 73.1-1.11-12. Правила охорони праці під час роботи в хімічних лабораторіях : Наказ МНС України від 11.09.2012 р. № 1192. URL: https://dnaop.com/html/32348/doc-НПАОП_73.1-1.11-12/.
50. Гуменюк О. Л. Харчова хімія : методичні вказівки до виконання

лаб. Робіт. Чернігів : ЧДТУ, 2013. 151 с.

51. Лапін В. М. Безпека життєдіяльності людини : навч. посіб. Львів : ЛБК, 1998. 192 с.

52. Інструкція з охорони праці під час робіт з кислотами та їдкими речовинами. Інструкції з охорони праці. URL: <https://dnaop.com/html/31955/doc-instrukcijaz-ohoroni-pracipid-chas-robit-z-kislotamita-jidkimi-rechovinami> (дата звернення: 19.09.2020).

53. Про затвердження Правил пожежної безпеки для навчальних закладів та установ системи освіти України : наказ Міністерства освіти і науки України від 15.08.2016 р. № 974. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z1229-16#Text>.

54. Вимоги щодо безпеки та захисту здоров'я працівників під час роботи з екранними пристроями : Наказ Мінсоцполітики від 14.02.2018 № 207. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0508-18#n14>.

55. Жидецький В. Ц. Основи охорони праці : підручник. Київ : Знання, 2010. 375 с.

56. Небезпека при отруєнні органічними розчинниками. URL: <https://tophim.com.ua/ru> (дата звернення: 19.09.2020).

57. Про затвердження порядків надання домедичної допомоги особам при невідкладних станах : наказ Міністерства охорони здоров'я України від 16.06.2014 р. № 398. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0750-14#n22>.

58. Афиногенова А. Г., Богданова Т. Я., Афиногенов Г. Е. Инструкция № 02 по применению дезинфицирующего средства «DEZODENT VAC». Санкт-Петербург : Протеко, 2008. 5 с.

**Декларація
академічної доброчесності
здобувача ступеня вищої освіти ЗНУ**

Я, Папієва Тетяна Василівна, студентка 2 курсу магістратури, денної форми навчання, біологічного факультету, спеціальності 102 Хімія, адреса електронної пошти papieva.tatyana@gmail.com.

– підтверджую, що написана мною кваліфікаційна робота на тему «Електрохімічні та аналітичні характеристики іоноселективного електрода з полівінілхлоридною мембраною, пластифікованою диоктилфталатом та оберненою до катіону диоктилдиметиламоній хлориду» відповідає вимогам академічної доброчесності та не містить порушень, що визначені у ст. 42 Закону України «Про освіту», зі змістом яких ознайомена.

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

згодна на перевірку моєї роботи на відповідність критеріям академічної доброчесності у будь-який спосіб, у тому числі за допомогою інтернет-системи, а також на архівування моєї роботи в базі даних цієї системи.

Дата _____ Підпис _____

ПІБ Папієва Т. В.
(студент)

Дата _____ Підпис _____

ПІБ Луганська О. В.
(науковий керівник)