

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД**  
**«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»**  
**НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ХІМІЇ ТА ЕКОЛОГІЇ**  
Кафедра аналітичної хімії

Дипломна робота магістра

**РОЗРОБКА ТА ВПРОВАДЖЕННЯ У НАВЧАЛЬНИЙ ПРОЦЕС КАФЕДРИ**  
**АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ МЕТОДИКИ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОГО**  
**ВИЗНАЧЕННЯ БОРУ У ҐРУНТАХ**

Виконала:

Студентка II курсу

спеціальності 014 Середня освіта

спеціалізації 014.06 Середня освіта (Хімія)

Кушнір Олександра Вікторівна

Керівник: к.х.н., доц. Фершал. М.В.

Рецензент: д.х.н., проф. Сливка М.В.

Ужгород-2025

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ .....	4
Вступ .....	5
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД .....	9
1.1. Роль лабораторного практикуму при вивченні хімії в університетах. ....	9
1.2 Основні принципи при навчанні в лабораторіях. ....	12
1.3.Розробка методики аналізу як елемент навчання у вузі.....	17
1.4. Роль бору як мікроелементу для рослин .....	19
1.4.1 Вплив різних факторів на засвоюваність бору рослинами .....	21
1.5. Тетрафторборат як аналітична форма у потенціометрії .....	22
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ .....	25
2.1 Використані реактиви та обладнання.....	25
2.2. Підготовка проби ґрунту до аналізу.....	26
2.3. Техніка екстракції бору з ґрунтів .....	26
2.4. Методика експерименту при аналізі екстрактів .....	27
Розділ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ.....	29
3.2. Лабораторні роботи розроблені на основі методики.....	31
3.2.1. Лабораторна робота №1 «Розрахунок довірчого інтервалу результатів потенціометричного визначення бору методом багатократних добавок» .....	31

3.2.2. Лабораторна робота №2 «Встановлення концентрації бору в екстрактах ґрунту з використанням тетрафторборат селективного сенсора» .....	38
3.2.3. Лабораторна робота №3 «Вивчення ефективності екстракції бору з ґрунтів з використанням сполук здатних до утворення естерів із борною кислотою» .....	45
3.3. Компетентісний підхід в вивченні аналітичної хімії.....	53
ВИСНОВКИ .....	63
Резюме/Summary .....	64
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	64

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

STEM - Science, Technology, Engineering, Mathematics

ПОН - проблемно-орієнтоване навчання

ДОН – дослідницько орієнтоване навчання

ДБТК - 2-[3-5,6-диметил-3-ноніл-1,3-бензтіазол-2(3H)-іліден]пропеніл]-5,6-диметил-3-ноніл-1,3-бензтіазолій;

ЕРС- електрорушійна сила;

о-НФОЕ- о-нітрофенілоктиловий ефір;

ПВХ- полівінілхлорид;

ТГФ- тетрагідрофуран.

## Вступ

Основна ідея STEM (Science, Technology, Engineering, Mathematics) технологій у освіті полягає в створенні освітнього середовища в якому інтегровано та гармонійно пов'язано елементи науки, технології, інженерії та математики для формування практичних знань, навичок вирішення проблем та здатності до критичного мислення. Цей підхід орієнтований на підготовку здобувачів освіти до сучасного світу, де міждисциплінарні знання та технологічна грамотність стають ключовими факторами успіху та конкурентоспроможності спеціалістів на ринку праці. Практично всі без винятку хімічні дисципліни, при їх вивченні здобувачами освіти, містять у своїй структурі елементи інтеграції суміжних/дотичних дисциплін, таких як фізика та матеріалознавство, вища математика та статистика, біологія та екологія, інженерія та медицина. Слід також відмітити значний вплив наукової складової у навчанні хімії здобувачами вищої освіти при виконанні дипломних проектів. Таким чином, вивчення «Хімії» в тій чи іншій мірі вже відбувається за технологією STEM освіти, проте потребує гармонізації та постійного осучаснення з метою наближення процесу навчання до реальних умов на підприємствах котрі потребують спеціалістів хіміків.

Найбільш зручно впроваджувати та вдосконалювати STEM технології у лабораторних практикумах відповідних хімічних дисциплін, виконання яких під час навчання сприяє виробленню у здобувачів освіти ряду навичок, які ділять на три групи [1,2]:

- Практичні навички (правила техніки безпеки, оцінка ризиків, хід експерименту, інструментальне оформлення, спостереження та вимірювання, освоєння методів та методик);
- Універсальні навички (робота в команді, організація робочого простору, управління часом, комунікація, презентація результатів, пошук інформації, обробка даних, обчислювальні навички, розробка стратегій, розв'язання проблем/задач);

- Інтелектуальна стимуляція: зв'язок із «реальним світом», підвищення зацікавленості в хімії, самонавчання та самовдосконалення (Soft skills).

**Актуальність.** Процес вивчення здобувачами освіти аналітичних хімічних дисциплін та проходження ними відповідних лабораторних практикумів містить елементи інтеграції різних галузей науки у одне русло для вирішення конкретного завдання – отримання та інтерпретації аналітичного сигналу для встановлення концентрації аналіту. Зазвичай об'єктом аналізу є модельний розчин із невідомою концентрацією, а сам здобувач освіти не приймає участі у розробці аналітичного обладнання чи методики аналізу, а використовує строго прописані протоколи. На кафедрі аналітичної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет» викладають ряд курсів, у яких зроблено акцент на аналіз реальних зразків, це зокрема курси «Аналіз технічних об'єктів», «Аналіз природних об'єктів та продуктів харчування», «Аналітична хімія доквілля», «Аналітичні сенсорні системи». В останніх публікаціях із методик викладання аналітичних дисциплін обговорюється можливість впровадження наукової складової у процес навчання основних дисциплін, окрім виконання кваліфікаційної роботи. Автори пропонують залучати студентів до відбору проб, планування експерименту, вирішення ситуативних задач, проведення мозкових штурмів при вирішенні проблемних моментів методики аналізу та інш. [3]. Такий підхід дозволяє здобувачам набути відповідні компетентності котрі будуть корисні у подальшій науковій чи педагогічній діяльності, навчитися використовувати здобуті теоретичні знання на практиці і всебічно розвиватись[4] і тому є **актуальним завданням**.

**Мета та завдання дослідження.**

**Метою** дипломної роботи є розробка потенціометричної методики визначення бору у ґрунтах та розробка пропозицій щодо впровадження її елементів у навчальний процес кафедри аналітичної хімії.

Для досягнення мети слід було вирішити наступні **завдання**:

- опрацювати наукову літературу котра стосується ролі лабораторного практикуму у вивченні хімічних дисциплін у вищій школі;
- зробити літературний огляд ролі бору як мікроелемента, проблем визначення бору у ґрунтах, вибору екстрагентів;
- визначити оптимальні умови екстракції бору з ґрунту та переведення його у аналітичну форму тетрафторборат іону, з використанням розробленого раніше тетрафторборат селективного сенсора;
- розробити протоколи лабораторних робіт придатних для впровадження у практикуми курсів аналітичних дисциплін.

**Об'єкт дослідження:** Процес вивчення аналітичної хімії у вищій школі з урахуванням інтеграції у лабораторному практикумі.

**Предмет дослідження:** Використання елементів потенціометричної методики визначення бору у ґрунтах як засобу інтеграції у лабораторному практикумі з аналітичних дисциплін.

**Методи дослідження:** науковий пошук літератури, іонометрія, кінетична потенціометрія, спектрофотометрія, екстракція.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дослідження проведено згідно з науково-дослідною тематикою кафедри аналітичної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет».

**Наукова новизна отриманих результатів.** Вперше розроблено потенціометричну методику визначення бору в ґрунтах та запропоновано використовувати її елементи як лабораторні роботи при вивченні аналітичних дисциплін із елементами інтеграції.

**Практичне значення отриманих результатів** розроблена проста та доступна методика визначення рухомих форм бору у ґрунтах, яка передбачає виготовлення потенціометричного тетрафторборат селективного сенсора, дослідження його метрологічних характеристик у певних умовах функціонування, використання сенсора для дослідження екстрагентів бору з ґрунту з точки зору їх ефективності, та аналіз реальних зразків ґрунту на вміст

бору як важливого мікроелементу методом добавок. Методика може бути використана у роботі лабораторій різного рівня з метою прогнозування дефіциту чи токсичного впливу бору на рослини. На основі розробленої методики запропоновано ряд лабораторних робіт для практикумів з хімічних дисциплін аналітичного спрямування.

**Особистий внесок здобувача** полягає у проведенні літературного пошуку та виконанні експериментальних досліджень згідно з планом, узгодженим спільно з науковим керівником. Інтерпретацію та оформлення наукових результатів виконано спільно із науковим керівником.

**Апробація результатів дослідження** проведена на щорічній науковій студентській конференції з публікацією матеріалів у тезах студентської наукової конференції 2025 року. Лабораторні роботи розроблені під час виконання дипломної роботи апробовані із студентами 3 та 4 курсу у рамках роботи наукового гуртка кафедри.

**Структура та обсяг роботи.** Дипломна робота складається з 62 сторінок основного основного тексту. та має вступ, 3 розділи, висновки, список використаних джерел. Робота містить 9 рисунків, 9 таблиць, 42 літературних посилань.

## РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

### 1.1. Роль лабораторного практикуму при вивченні хімії в університетах.

Лабораторний практикум відіграє надзвичайно важливу роль у підготовці фахівців з аналітичної хімії. Він забезпечує зв'язок між теорією та практикою, розвиває в студентів як професійні, так і загальнонаукові компетенції, сприяє формуванню наукового мислення й підвищує їхню конкурентоспроможність як у сфері освіти, так і в науково-дослідній чи промисловій діяльності [1].

У сучасних умовах розвитку хімічної науки, зокрема в контексті STEM-освіти, лабораторний практикум набуває особливої ваги у підготовці студентів-хіміків, зокрема на кафедрі аналітичної хімії. Теоретичне навчання, незважаючи на свою важливість, часто не здатне повною мірою забезпечити глибоке засвоєння хімічних понять без безпосереднього практичного досвіду. Саме тому лабораторний практикум стає ключовим компонентом освітнього процесу, який сприяє формуванню у студентів необхідних професійних компетентностей, розвитку наукового мислення та дослідницьких навичок [5].

Лабораторні заняття також виконують важливу роль у професійній підготовці майбутніх педагогів-хіміків. Крім того, STEM-орієнтований підхід до організації лабораторних занять сприяє розвитку так званих “4С-компетенцій” — креативності, критичного мислення, комунікації та колаборації. Участь у групових експериментах активізує командну роботу, що є необхідною складовою сучасного наукового і виробничого середовища [1].

Суттєвою перевагою лабораторного практикуму є підвищення залученості студентів до навчального процесу. Залучення до експериментальної діяльності активізує інтерес до предмета, розвиває відповідальність, ініціативність та прагнення до самостійного пошуку істини. Це, у свою чергу, відповідає сучасним вимогам підготовки фахівців, зокрема у сфері аналітичної хімії, де важливо не лише знати методи аналізу, а й вміти творчо їх застосовувати у складних ситуаціях [6]. Важливо, що саме

лабораторний експеримент з аналітичної хімії дозволяє безпосередньо побачити, як взаємодіють речовини, які аналітичні методи дають точні результати та як коректно інтерпретувати експериментальні дані. Це наближає студентів до справжньої наукової практики.

Не можна не згадати і про новітні технології, які доповнюють традиційні форми лабораторного практикуму: віртуальні симуляції, цифрові вимірювальні прилади, програмне забезпечення для аналізу даних. Ці інструменти не лише роблять навчання цікавішим, але й готують студентів до роботи в умовах сучасної науково-технічної сфери. Варто також зазначити, що успішна реалізація лабораторного курсу неможлива без належної методичної підготовки викладача. Як підкреслюється у методичних посібниках, викладач повинен не лише демонструвати технічну досконалість, а й уміти мотивувати студентів до активного пізнання, самостійної роботи та дослідницької діяльності, формувати у них навички наукового аналізу та рефлексії [7].

Отже, лабораторні роботи відіграють фундаментальну і багатогранну роль у вивченні хімії в університетах. Вони не просто доповнюють теоретичний матеріал, а є невід'ємною складовою глибокого розуміння хімічних принципів та розвитку практичних навичок. Ось основні аспекти їхньої важливості [8]:

- **Візуалізація та конкретизація теоретичних знань:** хімія часто оперує абстрактними поняттями та моделями. Лабораторні експерименти дозволяють студентам наочно побачити хімічні реакції, спостерігати за змінами кольору, утворенням осаду, виділенням газу, зміною температури тощо. Це допомагає перетворити теорію на відчутну реальність і краще зрозуміти її практичне застосування.
- **Розвиток практичних навичок:** лабораторні роботи є ключовим майданчиком для формування цілого спектру важливих практичних навичок, необхідних для майбутніх хіміків та фахівців суміжних галузей:

- **Робота з лабораторним обладнанням та посудом:**студенти вчаться правильно використовувати різноманітні прилади (бюретки, піпетки, колби, спектрофотометри тощо), що є базовою компетенцією хіміка.
- **Проведення хімічних реакцій:** вони опановують методику змішування реагентів, контролю умов реакції (температура, тиск), проведення нагрівання, охолодження тощо.
- **Вимірювання та зважування:**точність і акуратність у вимірюваннях є критично важливими в хімії. Лабораторні роботи навчають студентів правильно користуватися вагами, мірними циліндрами, піпетками та іншими інструментами.
- **Розділення та очищення речовин:**студенти знайомляться з різними методами розділення сумішей (фільтрування, декантація, кристалізація, дистиляція, хроматографія) та очищення отриманих продуктів.
- **Аналіз та ідентифікація речовин:**лабораторні роботи включають якісний та кількісний аналіз, що дозволяє студентам визначати склад та властивості невідомих речовин, розв'язувати ситуативну задачу наближену до практики.
- **Розвиток навичок спостереження та аналізу даних:** під час експериментів студенти вчаться уважно спостерігати за процесами, фіксувати результати у вигляді таблиць, графіків, описів. Потім вони аналізують отримані дані, виявляють закономірності, роблять висновки та порівнюють їх з теоретичними очікуваннями.
- **Формування критичного мислення та розв'язання проблем:**лабораторні роботи часто передбачають непередбачувані результати або необхідність самостійно знаходити шляхи вирішення проблем, що виникають у ході експерименту. Це сприяє розвитку критичного мислення, здатності аналізувати ситуацію та приймати обґрунтовані рішення.

- **Розвиток навичок роботи в команді та комунікації:** багато лабораторних робіт виконуються в групах, що сприяє розвитку навичок співпраці, розподілу обов'язків, обміну ідеями та взаємодопомоги. Написання звітів вимагає чіткого та лаконічного формулювання результатів та висновків, що є важливою комунікативною навичкою.
- **Підготовка до майбутньої професійної діяльності:** для студентів, які планують пов'язати своє майбутнє з хімією, біотехнологією, фармацевтикою, матеріалознавством та іншими науково-технічними галузями, лабораторні навички є абсолютно необхідними. Університетські лабораторні роботи створюють міцну основу для подальшої науково-дослідної або виробничої діяльності.

Таким чином, лабораторні роботи є незамінним елементом університетської хімічної освіти, який забезпечує не лише засвоєння теоретичних знань, але й формування ключових практичних навичок, критичного мислення та підготовку висококваліфікованих фахівців.

## 1.2 Основні принципи при навчанні в лабораторіях.

У сучасному світі освіти лабораторії стали не просто місцем для проведення експериментів, а справжнім простором відкриттів, критичного мислення та практичного пізнання. Лабораторне навчання роблять ефективним ключові принципи, які лежать в основі цього підходу і детально описані у [9]. Розглянемо ці принципи детальніше.

*Принцип 1: Створення доступних та сприятливих для навчання лабораторних середовищ.*

Перший керівний принцип спрямований на створення лабораторних середовищ, які є доступними та підтримують навчання студентів. Важливо враховувати конструктивне узгодження між запланованими результатами навчання, методами викладання, навчальною діяльністю та оцінюванням ,а

також контекстуальні впливи, що визначають можливості реалізації навчальної програми на практиці [9].

Сучасні дослідження показують, що студенти приходять на лабораторні заняття з різним рівнем підготовки, досвідом і очікуваннями.

Таким чином, для ефективного навчання необхідно:

- враховувати попередній досвід студентів;
- проектувати навчальні матеріали так, щоб вони допомагали встановлювати зв'язки з наявними знаннями;
- використовувати високоструктуровані завдання для новачків;
- забезпечувати доступність навчальних матеріалів для студентів з різними можливостями .

*Принцип 2: Забезпечити узгодженість із запланованими навчальними цілями серед професійної навчальної спільноти .*

Лабораторні заняття часто передбачають розподіл студентів на менші групи, що призводить до залучення широкої спільноти викладачів: академічних працівників, технічного персоналу та аспірантів. Це ускладнює забезпечення єдності цілей і очікувань щодо лабораторної роботи. Відсутність узгодженості може призвести до плутанини і погіршити якість навчання [9].

Щоб уникнути цих труднощів, важливо:

- встановити чіткі та змістовні навчальні цілі для лабораторних курсів;
- забезпечити розуміння цих цілей усіма учасниками навчального процесу;
- підтримувати активну взаємодію серед викладачів для обміну стратегіями та підходами;

*Принцип 3: Включення передлабораторних занять для підготовки студентів до навчання в складному середовищі .*

Підготовка студентів до лабораторної роботи має численні переваги для їхнього навчання. Вона сприяє: розвитку експериментальних компетенцій, бо студенти працюють точніше, ефективніше та можуть зосереджуватися на складніших методах; поглибленню концептуального розуміння, тобто зростає

рівень осмисленого обговорення лабораторних концепцій; та підвищенню афективних характеристик, коли студенти відчують більше впевненості, менше тривоги і більшу мотивацію [10]. Лабораторне середовище створює високе когнітивне навантаження, тому передлабораторні заняття допомагають його зменшити, забезпечуючи студентів необхідною інформацією заздалегідь.

*Принцип 4: Розробка сценаріїв для сприяння діалогу.*

Навчальні лабораторії є активним освітнім середовищем, де співвідношення персоналу і студентів дозволяє розвивати діалог і взаємодію, що дуже важливо для обох сторін. Безпосереднє спілкування з викладачами в лабораторії сприяє розвитку глибокого навчання через діалог і формувальний зворотний зв'язок. Однак через насиченість лабораторних занять діяльністю час для рефлексії часто обмежений. Без організованого діалогу навчальні результати можуть не досягатися, оскільки студенти просто механічно виконують завдання без концептуального осмислення своїх дій [11].

*Принцип 5: Навчання безпеки та відповідального поводження на практиці, через реальні ситуації..*

Щоб підготувати студентів до професійної діяльності, важливо не лише давати теоретичні знання, а й включати їх у реальні процеси прийняття рішень щодо безпеки та сталого розвитку. Зазвичай ці рішення вже прийняті до початку занять, тому студенти не усвідомлюють їх важливості [12].

Щоб змінити це, потрібно:

- Відкрито обговорювати прийняті заходи безпеки та екологічні рішення;
- Залучати студентів до аналізу ризиків і пошуку безпечних рішень;
- Пояснювати, як практики сталого розвитку впливають на довкілля й майбутнє науки.
- Такий підхід дозволяє студентам не просто діяти за інструкцією, а вчитись відповідально мислити і діяти як справжні фахівці.

*Принцип 6: Формування навичок співпраці в студентів.*

Сучасна наука стрімко переходить до формату командної та міждисциплінарної роботи. Наприклад, середня кількість співавторів на наукову статтю зросла майже вдвічі за останні десятиліття. Це свідчить про те, що ефективна наукова діяльність сьогодні часто залежить від співпраці та колективного внеску [13].

Тому навчання студентів має включати розвиток розуміння командної динаміки - як особистий внесок кожного підтримує досягнення спільної мети. Оскільки багато студентів звикли працювати самотійно, їм потрібно допомогти опанувати навички комунікації та ефективної взаємодії в групі. Це ключ до підготовки до реалій сучасної наукової діяльності .

*Принцип 7: Створювання можливостей для творчості та відкритого експериментування.*

Одним із ключових аспектів змістовного навчання в лабораторії є залучення студентів до свідомого вибору і побудови зв'язків між попередніми знаннями та новими навчальними матеріалами. Реалізація творчості та відкритого експериментування підвищує інтерес і залучення студентів, допомагає їм відчути справжній "дослідницький процес"[14].

*Принцип 8: Впровадження різноманітних типів оцінювання у відповідності до запланованих навчальних цілей .*

Письмові роботи не охоплюють усі компетенції, отримані в лабораторії. Не враховуються практичні навички, участь у дослідженнях та міждисциплінарні вміння. Потрібні комплексні та інтегровані методи оцінювання. Нові підходи мають враховувати різні типи навчальних результатів [15].

*Принцип 9: Зворотний зв'язок у лабораторному навчанні.*

Лабораторні заняття створюють чудові умови для надання формульованого зворотного зв'язку - тобто такого, що допомагає студентам покращуватись у процесі навчання. Проте на практиці зворотній відгук (фідбек) часто зводиться до коментарів після завершення роботи, коли вже

пізно щось змінити. У хімічних лабораторіях мало досліджень про ефективність фідбеку, і студенти можуть ігнорувати коментарі, якщо вже отримали оцінку[16].

Для того, щоб вирішити такі проблеми автори [16] пропонують:

- чітко розмежовувати формувальне і підсумкове оцінювання;
- дозволити студентам доопрацьовувати роботи з урахуванням зворотнього зв'язку;
- давати усні коментарі ще на етапі чернеток;
- залучати студентів до взаємного оцінювання;
- використовувати інтерактивні завдання, що стимулюють застосування отриманих порад;

Такий підхід робить навчання гнучким, активним і орієнтованим на вдосконалення.

*Принцип 10: Забезпечення механізму, за допомогою якого студенти можуть документувати та демонструвати свої знання.*

Після лабораторних занять у студентів часто не залишається «слідів» того, що вони робили. На відміну від лекцій, ці заняття не мають чітких записів. Тому студентам важко довести, що вони мають практичні навички, особливо перед роботодавцями.

Тому, потрібно оцінювати практичні вміння напряму, а не тільки через звіти - це допомагає краще побачити, що студент реально вміє, використовувати мікро-сертифікати або цифрові значки -це маленькі сертифікати, які можна додати до резюме або профілю онлайн.Також необхідно давати студентам завдання на роздуми (рефлексію) -щоб вони зрозуміли, чого навчилися, і могли це пояснити іншим[13]. Так здобувачі освіти не просто щось зробили в лабораторії - вони можуть це показати, описати й використати у своєму майбутньому.

### 1.3. Розробка методики аналізу як елемент навчання у вузі

У контексті сучасної освіти, що орієнтована на компетентнісний підхід, усе більшого значення набувають педагогічні технології, що сприяють розвитку критичного мислення, навичок вирішення проблем і командної роботи. Одним із таких ефективних підходів є включення до навчального процесу елементів розробки аналітичних методів, що поєднує дослідницьке навчання з традиційною лабораторною діяльністю [18].

Поняття розробки аналітичного методу у хімічній освіті охоплює процес вдосконалення методів хімічного аналізу та асоціюється з оцінкою, валідацією і практичним застосуванням експериментів. На відміну від повністю відкритих підходів, як-от проблемно-орієнтоване навчання (ПОН), цей метод поєднує структурованість із творчістю, надаючи студентам більше інформації та спрямування, одночасно зберігаючи простір для ініціативності й аналізу [18]. Таке навчання має схожі риси з ПОН і дослідницьким навчанням (ДОН), але є доступнішим для викладачів, які працюють за традиційною схемою, або тих, хто вперше впроваджує інноваційні підходи у викладання. Розроблений авторами курс складається з чітко визначених етапів, які включають передлабораторну підготовку студентів, коли аналізуються статті, формується експериментальний план і далі презентується групі. Це дає змогу усвідомити мету експерименту, оцінити доступне обладнання і реагенти. Наступним етапом є виконання експерименту, де студенти проводять лабораторну роботу, часто без повного інструктажу, що стимулює самостійність і творчий підхід. І останній етап – після лабораторне обговорення, коли учасники показують результати, аналізують відмінності між методами, обговорюють посилки й ефективність адаптованих підходів. Це схема стимулює не лише знання, а й глибоке розуміння, розвиток аналітичного мислення, наукової комунікації і відповідальності за результати своєї роботи.

Згідно з дослідженням, використання методики сприяє: підвищенню впевненості студентів, кращому розумінню експериментального процесу, формуванню навичок наукової комунікації та ефективній командній роботі.

Як зазначається в роботах [17,18,19], етапи розробки методики аналізу як елемента навчання складаються з:

- визначення навчальних цілей та завдань для конкретного курсу або розділу;

- аналізу існуючих методик навчання аналітичної хімії, виявлення їх сильних та слабких сторін;

- вибору або розробки конкретних аналітичних методів для вивчення, враховуючи доступне обладнання та час, відведений на навчання;

- розробки детальних планів лабораторних та практичних занять, включаючи інструкції, завдання для самостійної роботи, питання для обговорення та самоконтролю;

- підготовки навчальних матеріалів: методичних вказівок, презентацій, відеоматеріалів, тестових завдань;

- визначення критеріїв оцінювання знань та навичок студентів;

- впровадження розробленої методики та її апробація на невеликій групі студентів;

- аналізу результатів апробації та внесення необхідних коректив до методики;

- впровадження оновленої методики в навчальний процес;

- постійного моніторингу та удосконалення методики з урахуванням нових досягнень в аналітичній хімії та відгуків студентів і викладачів.

#### 1.4. Роль бору як мікроелементу для рослин

Бор є мікроелементом, життєво важливим для загального росту та розвитку рослин. Його наявність, відсутність або концентрація безпосередньо впливають на процеси обміну поживних речовин. Зокрема, бор регулює утворення фітогормонів — як стимуляторів, так і інгібіторів росту.

Цей другий за значенням після цинку мікроелемент може перебувати в рослинах у вільному стані або входити до складу органічних комплексів. Переміщення бору через клітинні мембрани можливе як пасивним шляхом — за допомогою дифузії через аквапорини, так і активним — через специфічні транспортери-аніоніти.

Потреба в борі залежить від культури і може коливатися в межах 25–300 г/га. Особливо багато бору накопичують капуста, шпинат, яблука та цитрусові. Водночас до дефіциту чутливі такі культури, як цукрові буряки, кукурудза, соняшник, ріпак і томати.

Хоча аніони бору не входять до складу ферментів і не є їхніми активаторами, бор виконує низку важливих функцій:

- бере участь у білковому та вуглеводному обміні;
- забезпечує транспорт цукрів через мембрани;
- залучений до синтезу ДНК, РНК та фітогормонів;
- впливає на формування клітинної стінки;
- сприяє розвитку тканин і регулює ріст;
- бере участь у дихальних процесах.

Фізіологічна роль бору ще остаточно не вивчена, проте вважається, що багато ефектів пов'язані з його взаємодією з кальцієм. Обидва елементи здатні утворювати комплекси з органічними молекулами та конкурувати за зв'язування в клітинній стінці.

Відповідно до джерел [4, 20], бор виконує такі ключові функції:

- покращує фотосинтез;
- сприяє формуванню бруньок, квітів, плодів і насіння;

- забезпечує транспортування поживних речовин до молодих органів;
- регулює синтез і транспорт білків, нуклеїнових кислот;
- запобігає накопиченню фенолів у коренях і листках;
- активізує ріст основних коренів і пагонів;
- зміцнює імунітет рослин, підвищує їх стійкість до стресових умов;
- сприяє збільшенню врожайності.

Бор не здатен повторно використовуватись у рослині, оскільки не перерозподіляється з нижніх до верхніх органів. Тому про дефіцит бору свідчать симптоми, що з'являються у верхній частині рослини. Його нестача викликає анатомічні порушення, зокрема неправильний розвиток коренів та провідної тканини [21].

Основні ознаки дефіциту бору:

- деформовані або малочисельні бруньки, зав'язі, пагони;
- пригнічення фотосинтезу, відмирання точок росту, збліднення верхівок, скручування молодих листків;
- коренева гниль, грибкові та бактеріальні ураження;
- опадання зав'язей і затримка розвитку плодів.

Надлишок бору також шкідливий — він викликає токсичні ефекти й затримує ріст. Хоча часто бор розглядають однобічно — лише як регулятор вуглеводного обміну або запліднення — він також впливає на ріст, гормональний баланс, засвоєння кальцію та утворення бульбочок у бобових. Бор потрібен протягом усього вегетаційного періоду, оскільки стимулює раннє цвітіння, насінневу продуктивність і зменшує захворюваність [21].

Основна функція бору полягає в синтезі клітинної стінки та підтриманні її структури й цілісності. Його кількість у стінці варіюється залежно від виду рослин. Рослини поглинають бор переважно у вигляді борної кислоти (приблизно 96%) і в меншій мірі — у формі боратів. Обидві форми легко формують комплекси з речовинами, що мають цис-гідроксильні групи.

Борати можуть утворювати складні ефірні зв'язки між апіозними залишками мономерів, забезпечуючи структурну організацію клітинної стінки. Основною метаболічною функцією бору вважається стабілізація молекул з цис-діольними групами, незалежно від їх біологічної ролі. Зокрема, бор утворює комплекси з глікопротеїнами та гліколіпідами плазматичної мембрани, сприяючи її стабільності [22].

#### 1.4.1 Вплив різних факторів на засвоюваність бору рослинами

Бор розподіляється в рослинах нерівномірно: найбільше його накопичується в листках, бутонах і квітках, а основними зонами локалізації є пилок, зав'язі й тичинки. У коренях бор міститься в незначних кількостях, а в стеблах — ще менше.

Засвоєння бору рослинами визначається рядом факторів [20]:

- **Концентрація бору в ґрунті.** Низький вміст бору в ґрунті може призвести до його дефіциту в рослинах, що супроводжується порушеннями фотосинтезу, росту, репродуктивної функції тощо.
- **Кислотність ґрунту (рН).** У кислих умовах бор краще розчиняється та поглинається рослинами. Зі збільшенням рН на одну одиницю його доступність зменшується приблизно в 10 разів.
- **Органічна речовина.** Її наявність у ґрунті може зв'язувати бор і зменшувати його доступність, особливо при внесенні свіжих органічних добрив.
- **Вміст інших елементів.** Бор може конкурувати з такими елементами, як кальцій, магній, калій, фосфор і марганець, за поглинання в ґрунті та транспортування в рослинах. Їх надлишок може знижувати ефективність засвоєння бору.
- **Кліматичні умови.** Посуха обмежує надходження бору в рослини через зниження його розчинності та висушення кореневої зони, тоді як надлишкове зволоження сприяє вимиванню бору або його фіксації органічною речовиною.

- **Структура ґрунту і тип глинистих мінералів.** Ґрунти з грубою текстурою часто містять менше доступного бору, ніж дрібноструктурні. Саме тому дефіцит бору частіше спостерігається на піщаних ґрунтах. Рівень поглинання бору залежить не лише від рН, але й від фізичної структури ґрунту.
- **Температурний режим.** Адсорбція бору зазвичай зростає з підвищенням температури, хоча це може бути наслідком змін у вологості ґрунту. В умовах сухого літа дефіцит бору поширений, тоді як при низьких температурах (0–10 °С) його зв'язування ґрунтами з кристалічними мінералами знижується.
- **Джерела поливної води.** Для зрошення найчастіше використовують воду з каналів або колодязів. Підземні води в багатьох регіонах можуть містити надмірні, токсичні концентрації бору, що впливає як на його вміст у ґрунті, так і на доступність для рослин.

- 

### 1.5. Тетрафторборат як аналітична форма у потенціометрії

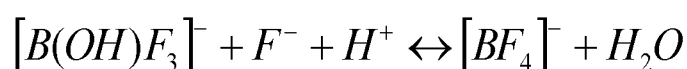
Бор є важливим мікроелементом для рослин, тварин і людей, а його надлишок або дефіцит може призводити до різних порушень. Для контролю забезпеченості рослин бором та його доступності у ґрунтах необхідні надійні та прості методики визначення цього елемента. На сьогодні існує обмежене число методів, придатних для визначення бору в ґрунтах, що спричинено низкою недоліків, пов'язаних з вимогами до підготовки проби, меж виявлення та селективності. Детальний опис проблем визначення бору у ґрунтах та інших природних об'єктах висвітлено у роботі [21]. Тому проблема розробки доступної та надійної методики визначення цього елемента у ґрунтах є актуальною.

Тетрафторборат як аналітичну форму бору використовують у хроматографії [23], потенціометрії [24] та фотометрії [25] та інших методах аналізу. Методи базуються на утворенні  $[\text{BF}_4]^-$  у оптимальних умовах які сильно відрізняються у різних джерелах. Так у [25] вказують необхідність використання 5% HF у парі з 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Натомість у [26], вказують більш

жорсткі умови середовища 1,7% NaF + 1,7 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> протягом 2 год. Використання ультразвуку протягом 7 хв у реакційному середовищі F<sup>-</sup> 0,1 М - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,9 М згідно[27] веде до максимального виходу аналітичної форми. Нагрівання розчинів при 60 °С 15 хв необхідне для завершення реакції комплексоутворення у більш м'яких умовах, і залежно від концентрації плавикової кислоти може тривати різний час, як наприклад 2 години у 0,56 М HF і 18 годин у 0,056 М HF [28]. Швидкості утворення та гідролізу тетрафторборату залежність від загальної концентрації [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> [28,29]. Кислотність середовища та можливість співіснування існування різних форм H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, HF<sub>2</sub><sup>-</sup>, HF, F<sup>-</sup> [30,31], H[BF<sub>4</sub>], H[BF<sub>3</sub>OH], H[BF<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>], ускладнюють рівновагу у кислих фторидвмісних розчинах [32].

Умови утворення тетрафторборату були досліджені методом іонної хроматографії, а також вивчені форми існування бору у фторвмісних розчинах шляхом побудови діаграм розподілу в системі H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-F<sup>-</sup>-H<sup>+</sup> з урахуванням можливого існування аніонів [BF(OH)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [BF<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, [BF<sub>3</sub>OH]<sup>-</sup> та [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. Гідроліз у розчині з рН 10,5 стає помітним через 6 годин. Оптимальними умовами для утворення [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> вважається концентрація фторид-іонів близько 1 моль/л та рН ≈ 1, за яких 96,4 % борної кислоти перетворюється на тетрафторборат протягом 20 хвилин при кімнатній температурі.

На основі наведених джерел було виявлено неоднозначність умов утворення [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> у згаданих середовищах. Застосовуючи раніше розроблені селективні сенсори до [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, які зберігають чутливість навіть у сульфатних і фосфатних кислотах [33], було розроблено методики визначення бору в меді. Метод ґрунтується на неповному перетворенні бору в аналітичну форму у середовищі 4 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> та 0,2 М NH<sub>4</sub>F. Основою методики є отримання кінетичних залежностей і аналіз за методом фіксованого часу. Незважаючи на неповне перетворення бору в аналітичну форму, запропоновані умови можуть бути використані для аналізу після досягнення рівноваги реакції:



Потенціометричні дослідження альтернативних методів екстракції бору з ґрунтів із використанням  $\alpha$ -гідроксикислот та інших сполук, що містять цис-діольні групи проводили з використанням селективного електроду на основі іонного асоціату 2-[3-5,6-диметил-3-ноніл-1,3-бензтіазол-2(3Н)-іліден)пропеніл]-5,6-диметил-3-ноніл-1,3-бензтіазолію тетрафторборату (ДБТК) [34] (Див. Рис.1.1 ). Показано, що вказаний  $[\text{BF}_4]^-$ -селективний сенсор є ефективним інструментом для вивчення можливостей визначення бору в ґрунтах шляхом аналізу реакцій моноестерів борної кислоти з фторид-іонами за оптимальних умов перебігу реакції. Проведено дослідження кінетики розкладу борвмісних комплексів у кислих фторидовмісних середовищах методом кінетично-потенціометричного аналізу. Також оцінено потенційні втрати бору на додаткових стадіях пробопідготовки. За результатами експериментів запропоновано перспективні екстрагенти для подальших досліджень та вдосконалення методик вилучення бору з ґрунтових зразків[34]. Таким чином використання реакцій утворення тетрафторборату як аналітичної форми бору та її використання для потенціометричного визначення бору з відповідним тетрафторборат селективним сенсором є перспективним напрямком досліджень у сфері аналітичної хімії.

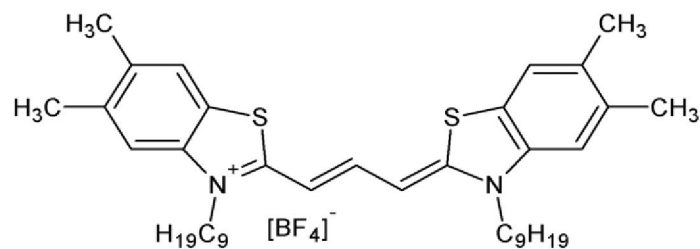


Рис. 1.1. Активна речовина тетрафторборат селективного сенсора використаного у роботах [32-34].

## РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

### 2.1 Використані реактиви та обладнання

Приготування розчинів екстрагентів здійснювали з використанням технічних наважок відповідних реагентів кваліфікації х.ч. або ч.д.а. Розчини ортофосфатної кислоти ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , х.ч.) заданої концентрації готували шляхом розведення концентрованої кислоти дистильованою або деіонізованою водою. Розчин фториду амонію ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) отримували шляхом розчинення необхідної кількості солі у дистильованій чи деіонізованій воді. Усі розчини зберігали у поліетиленовій, поліпропіленовій або тefлоновій тарі. Стандартний розчин бору у формі тетрафторборату готували шляхом розведення вихідного розчину борної кислоти реакційною сумішшю, що містила 4,0 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  та 0,2 М  $\text{NH}_4\text{F}$ . Цей розчин використовували для проведення дослідів із внесенням добавок через 24 години після приготування. Реакційні суміші готували та зберігали в пластмасових ємностях. Вихідний розчин борної кислоти отримували розчиненням аналітичної наважки у деіонізованій воді.

Потенціометричне визначення аналітичної форми бору після екстракції з ґрунтів проводили з тетрафторборат селективним сенсором на основі ДБТК [32-34]. Потенціометрична комірка мала наступну будову:  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,  $\text{KCl}$  нас. |  $1,0 \times 10^{-4}$  М  $[\text{BF}_4]^-$  (внутрішній розчин) | пластифікована мембрана | досліджуваний розчин | 2 М розчин  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  |  $\text{KCl}$ , нас.,  $\text{AgCl}$  колл.,  $\text{AgCl}/\text{Ag}$ . Вимірювання ЕРС комірки проводили за кімнатної температури з допомогою іономітрах Radelkis OP-208/1 (Угорщина), підключеного до ПК з допомогою 8-АЦП ADA-1406 (HOLIT DataSystems, Україна). Візуалізацію змін ЕРС у часі проводили з програмою PowerGraph 3.3. Demo. Сенсор використовували в парі з подвійним хлорсрібним електродом порівняння ORION Sure-Flow 900200 з епоксидним корпусом, що містив 0,22 М розчин  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (внутрішній розчин зовнішньої оболонки електроду) та насичений колоїдний розчин  $\text{AgCl}$  ORION 900002 у внутрішньому корпусі.

## 2.2. Підготовка проби ґрунту до аналізу.

Підготовка ґрунтових зразків до аналізу на вміст бору здійснювалася за стандартною процедурою. Зразок ґрунту висушували в сушильній шафі при температурі 35 °С до досягнення повітряно-сухого стану. Відібрану масу ґрунту (500–1000 г) розміщували на чистому аркуші паперу, після чого очищували від сторонніх органічних домішок, зокрема коренів, каміння та залишків рослин. Великі грудки подрібнювали у фарфоровій ступці.

Відібрану середню пробу ґрунту формували методом квартування. Для цього ретельно перемішаний зразок розподіляли на чистому папері у формі квадрата, який розділяли на чотири рівні частини. Дві протилежні частини залишали, а інші дві видаляли. Залишені частини знову перемішували, повторюючи процедуру до отримання необхідного об'єму проби для аналізу.

З метою отримання однорідного зразка ґрунт просіювали через сита з розмірами отворів 2,0 мм, 1,5 мм та 1,0 мм. Грудки, що залишалися на ситах, додатково подрібнювали у ступці та повторно просіювали.

## 2.3. Техніка екстракції бору з ґрунтів

У попередньо зважену колбу К'ельдаля з кварцового скла вносили 5,00 г підготовленого ґрунту та 25,0 мл досліджуваного екстрагента (0,1 м розчини маніту, гліцеролу, фруктози, глюкози, лимонної кислоти чи її солі, оксалатної кислоти, мигдальної кислоти та аскорбінової кислоти). Суміш доводили до кипіння та витримували при кип'ятінні протягом 10 хвилин. Після завершення нагрівання колбу охолоджували до кімнатної температури та повторно зважували. У разі втрати маси внаслідок випаровування розчинника здійснювали корекцію об'єму шляхом додавання відповідної кількості дистильованої води з наступним ретельним перемішуванням. Для подальшого аналізу частину отриманого екстракту центрифугували протягом 2 хвилин при

швидкості 1500–3000 об/хв. Надосадову рідину відбирали та переносили у потенціометричну комірку, попередньо заповнену реакційною сумішшю.

#### **2.4. Методика експерименту при аналізі екстрактів**

Для попередніх досліджень у дтнамічному режимі у мірний стакан об'ємом 30 мл вносили 5,0 мл реакційної суміші (4,0 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 0,2 М  $\text{NH}_4\text{F}$ ). У розчин занурювали тетрафторборат-селективний сенсор на основі ДБТК у парі з хлорсрібним електродом. Вмикали магнітну мішалку для перемішування розчину та очікували стабілізації значення електродного потенціалу (ЕРС). Після досягнення стабільності системи, додавали 0,2 мл ґрунтового екстракту за допомогою автопіпетки та витримували систему протягом 30–40 хвилин з метою досягнення рівноваги й утворення аналітичної форми. Перебіг реакції контролювали за формою кінетичної кривої у координатах «ЕРС – час». Після цього в електрохімічну комірку послідовно вносили порції стандартного розчину борної кислоти, приготованого на основі реакційної суміші, в об'ємах 0,02 мл, 0,10 мл або 0,20 мл. Отримані значення ЕРС використовували для розрахунків методом Грана. Оцінку довірчого інтервалу здійснювали відповідно до [35]. При аналізі екстрактів ґрунтів порції проб варіювали для отримання бажаної межі визначення, для чого змінювали концентрації компонентів реакційної суміші.

#### **2.5. Виготовлення чутливого елемента сенсора**

Для створення сенсора була використана попередньо приготовлена тетрафторборат-селективна мембрана на основі іонного асоціату ДБТК· $\text{BF}_4$  з наступним процентним вмістом компонентів: 1,6 % іонного асоціату, 34 % полівінілхлориду (ПВХ) та 74,4 % пластифікатора (орто-нітрофенілоктилового ефіру, о-НФОЕ). У скляне кільце, закріплене на скляній поверхні, внесли 0,1252 г подрібнених залишків пластифікованої мембрани, додали 0,1 г ПВХ, 0,2 г о-НФОЕ та 2 мл тетрагідрофурану (ТГФ). Кільце

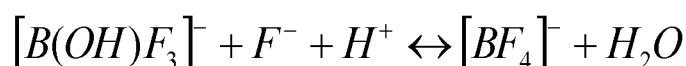
герметично закривали і перемішували вміст на магнітній мішалці протягом 2 годин до повного розчинення компонентів та утворення прозорого розчину. Після повного висихання мембрани з неї вирізали диск діаметром 10 мм, який прикріплювали до торця ПВХ трубки, що слугувала корпусом електрода. Отриманий сенсор зберігали у сухому темному місці.

### Розділ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

#### 3.1. Розробка потенціометричної методики визначення бору у ґрунтах.

Перед початком досліджень екстрактів ґрунту необхідно було визначити метрологічні характеристики застосованого сенсора. Особливе значення для аналізу методом Грана має величина крутизни електродної функції сенсора, оскільки саме це значення використовується в розрахунках. Дослідження метрологічних характеристик виготовленого сенсора у динамічних умовах показало, що у середовищі 4 М фосфатної кислоти використаний сенсор демонструє крутизну електродної функції, близьку до теоретичної, зі значенням  $S = 50$  мВ/рС, а також забезпечує достатньо широкий інтервал визначення концентрацій у діапазоні від рС 5,5 до рС 1. Для практичного застосування, зокрема при аналізі екстрактів ґрунту, надто широкий діапазон визначення є недоцільним. Тому в подальших експериментах концентрації добавок аналітичної форми підбирали таким чином, щоб відгук сенсора отримували у межах концентрацій від рС 5,5 до рС 3,5.

Аналізуючи кінетичні залежності ЕРС в часі отримані для дослідження оптимального часу отримання аналітичної форми бору із водного екстракту ґрунту та результатів кількісного аналізу методом добавок було зроблено висновок, що за кімнатної температури рівновага реакції утворення тетрафторборату встановлюється протягом 30-40 хвилин після внесення проби у комірку із реакційним середовищем. Наявність кінетичної кривої виступала якісним показником присутності бору у зразку, що обумовлено малою швидкістю реакції яка відповідає останній стадії утворення аналітичної форми:



Чіткий відгук сенсора на внесення стандартного розчину бору у формі тетрафторборату та відсутність значного дрейфу ЕРС дозволяють

застосовувати значення ЕРС добавок для розрахунку концентрації бору як у комірці, так і в ґрунті загалом. Типовий вигляд отриманих залежностей представлено на рис.3.1.

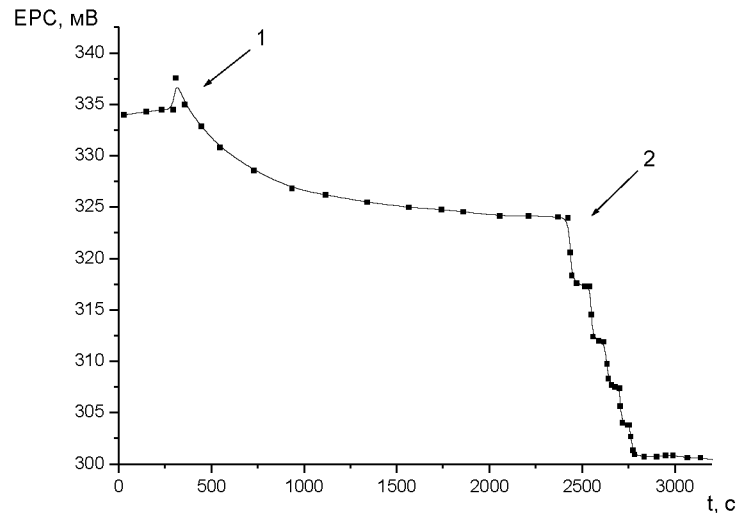


Рис.3.1. Зміна ЕРС сенсора після додавання у комірку із реакційною сумішшю 0,20 мл водного екстракту ґрунту. 1- зміни ЕРС за рахунок утворення аналітичної форми, 2- відгук на добавки стандартного розчину бору у формі тетрафторборату.

Аналіз екстрактів методом Грана дають можливість оцінити ефективність застосування різних екстрагентів. Варто зазначити, що у попередніх дослідженнях [34] було продемонстровано відсутність впливу органічних екстрагентів, здатних утворювати комплекси з борною кислотою, на вихід аналітичної форми за умов експерименту. Тому, занижені результати аналізу при використанні таких сполук обумовлені недостатньою ефективністю екстракції, а не утворенням стабільних комплексних сполук.

Результати аналізу екстрактів ґрунту звикористанням екстрагентів здатних до комплексоутворення з бором показали, що 0,1 М розчини  $\text{CaCl}_2$  та  $(\text{NH}_4)_3\text{Citr}$  виявились найефективнішими екстрагентами бору для його подальшого потенціометричного визначення методом Грана на відміну від класичних у аналітичній хімії бору сполук здатних утворювати комплексні етери таких як гліцерол та манітол. Слід зауважити, що використання хлориду

кальцію для вилучення бору з метою його кількісного визначення є більш зручним, оскільки отримані екстракти практично не містять колоїдних розчинів. На відміну від кип'яченої води та  $(\text{NH}_4)_3\text{Cit}$ , наявність колоїдів може впливати на процеси ресорбції бору під час охолодження екстрактів [21].

На основі накопиченого експериментального матеріалу та отриманого досвіду при розробці потенціометричної методики визначення бору у ґрунтах розроблено ряд лабораторних робіт, які мають у собі наукову складову та дозволяють розвивати у здобувачів освіти ряд компетентностей.

## **3.2. Лабораторні роботи розроблені на основі методики**

### **3.2.1. Лабораторна робота №1 «Розрахунок довірчого інтервалу результатів потенціометричного визначення бору методом багатократних добавок»**

#### **Специфічні правила техніки безпеки для лабораторної роботи:**

- ✓ Особлива обережність потрібна при роботі з розчинами фториду амонію ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) та фосфорної кислоти ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), оскільки вони можуть спричинити опіки шкіри та очей.
- ✓ Використовуйте пластиковий посуд для зберігання та роботи з розчинами, що містять фториди, щоб уникнути травлення скла.
- ✓ Будьте обережні при роботі з потенціометром, щоб уникнути ураження електричним струмом, перевіряйте заземлення приладу та магнітної мішалки.

**Теоретичні відомості.** Метод багатократної добавки є поширеним прийомом у практиці аналізу, який використовують для зменшення заважаючого впливу матриці зразка у спектрофотометричних та інших інструментальних та хімічних методах аналізу [36]. Результат аналізу обов'язково повинен бути виражений із довірчим інтервалом, для оцінки точності проведеного аналізу з інтервалом прийнятності у 95% у вигляді  $C \pm t_{p,n} S_c$ . Тому важливим є вміти розраховувати стандартну похибку аналізу  $S_c$  проведеного методом багатократних добавок.

Процедура способу стандартних добавок полягає у додаванні рівних об'ємів розчину, що містить аналіт  $V_x$  з невідомою концентрацією  $C_x$  до серії мірних колб об'ємом  $V_t$ . Далі у мірні колби вносять відомі об'єми  $V_{st}$  стандартного розчину аналіту  $C_{st}$ . Як правило крок доданого об'єму добавок має сталі значення. В залежності від вибраної методики аналізу, у колби вносять інші необхідні реагенти (наприклад комплексоутворювач, буферні розчини), проводять необхідні операції (розділення та концентрування, нагрівання і т. ін.), доводять відповідним розчинником до мітки, та вимірюють аналітичний сигнал. Концентрація аналіту у кожній мірній колбі відповідно буде рівна :

$$C_{\text{аналіт}} = \frac{C_{st} \cdot V_{st}}{V_t} + \frac{C_x \cdot V_x}{V_t} (1).$$

Використання методу добавок можливе тільки у інтервалі лінійності градувального графіку, оскільки базується на припущенні, що відгук  $R$  (*response*) прямопропорційно зв'язаний із концентрацією аналіту через рівняння прямої  $R = k \cdot C_{\text{аналіт}}$ .

Для кожної із колб згадане рівняння прямої матиме наступний вигляд:

$$y = k \left( \frac{C_{st} \cdot V_{st}}{V_t} + \frac{C_x \cdot V_x}{V_t} \right) = k \left[ \frac{V_x}{V_t} \left( \frac{C_{st} \cdot V_{st}}{V_x} \right) + \frac{C_x \cdot V_x}{V_t} \right] (2).$$

Позначивши  $C'$  як збільшення концентрації аналіту у вихідному об'ємі розчину  $V_x$  за рахунок добавок стандартного розчину :

$$C' = \frac{C_{st} \cdot V_{st}}{V_x} (3)$$

рівняння 2 записують у лінійній формі

$$y = m \cdot C' + b (4)$$

з крутизною

$$m = k \frac{V_x}{V_t} (5)$$

та

$$b = k \frac{C_x \cdot V_x}{V_t} (6).$$

Відповідна дана залежність графічно представлена на Рис. 3.2.

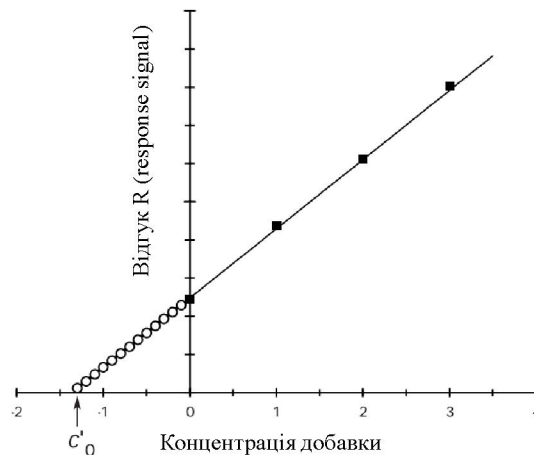


Рис. 3.2. Типова прямолінійна залежність для аналізу методом добавок. Де ■ – експериментальні точки, ○- екстрапольована пряма регресії, що відсікає значення невідомої концентрації аналіту  $C'_0$ .

Перетин осі абсцис  $C'_0$  екстрапольованої залежності отримують при нульовому відгуку  $R=0$  та  $b = -mC'_0$ , що можна записати як відношення  $b/m = -C'_0$ . Використовуючи дану залежність значення концентрації  $C_x$  можна визначити графічно шляхом екстраполяції прямої лінії на вісь абсцис, або ж з використанням рівняння прямої отриманої з даних  $(R, C')$ . Точність визначення  $C_x$  виражену через стандартне відхилення  $S_c$  можна оцінити із похибки визначення  $C'_0$  або похибок визначення коефіцієнтів  $b$  та  $m$ .

Для зручності використані позначення замінюють на більш поширені  $y$  та  $x$ , кількість точок використаних для побудови графіку позначають  $N$ , а відповідні експериментальні точки  $x_i$  та  $y_i$  [35].

Основні статистичні розрахунки в даній лабораторній роботі приведені нижче:

- середні значення  $\bar{x} = \frac{\sum x}{N}$  та  $\bar{y} = \frac{\sum y}{N}$ ,

- суму квадратичних відхилень від середнього значення аргументу  $x$  та функції  $y$  відповідно  $S_{xx}$  та  $S_{yy}$  розраховують як

$$S_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - N(\bar{x})^2$$

$$S_{yy} = \sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum y_i^2 - N(\bar{y})^2$$

- стандартне відхилення навколо лінії регресії  $S_y$

$$S_y = \sqrt{\frac{S_{yy} - m^2 S_{xx}}{N - 2}}$$

- коваріація як міра спільної мінливості двох змінних

$$S_{xy} = \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \sum x_i y_i - N(\bar{x}\bar{y})$$

- коефіцієнти рівняння прямої

$$m = \frac{S_{xy}}{S_{xx}}$$

$$b = \bar{y} - m\bar{x}$$

- для розрахунку стандартної похибки визначення  $C_x$  використовують наступне рівняння

$$S_c^2 = \frac{S_y^2}{m^2} \left( \frac{1}{N} + \frac{\bar{y}^2}{m^2 S_{xx}} \right)$$

- довірчий інтервал розраховують з використанням коефіцієнта Стюдента для  $N-2$  ступенів свободи (Таблиця 3.1.) та рівнем достовірності 95 % і представляють результат аналізу у наступному вигляді  $C = \frac{b}{m} \pm S_c \cdot t_{p,n}$

Таблиця 3.1. Коефіцієнти Стюдента

	Число ступенів свободи $N-2$ ( $N$ кількість точок)							
	3	4	5	6	7	8	9	10
$t_{p,n}$	3,18	2,78	2,57	2,45	2,36	2,31	2,26	2,23

У потенціометрії використання методу добавок потребує додаткових математичних операцій, оскільки залежність аналітичного сигналу потенціометричного сенсора (ЕРС, мВ) від концентрації добавки не є лінійною, а визначається рівнянням Нернста яке має логарифмічну форму.

Тому, значення аналітичного сигналу у вигляді ЕРС перетворюють в умовний аналітичний сигнал з використанням функції Грана яка має наступний вигляд:

$$G = 10^{\frac{-(E_{start}-E_n)}{S}} - 1$$

де:  $E_{start}$  – значення ЕРС комірки на плато, до введення стандартного розчину аналіту,  $E_n$  – значення ЕРС комірки, після внесення n-ної добавки,  $S$  – чутливість сенсора у даних умовах у мВ/рС, яка зазвичай складає 56 мВ/рС при 20 °С.

Завдяки конструкційним особливостям потенціометричної комірки, та широким концентраційним межам визначуваних вмістів потенціометричного сенсора, метод добавок реалізують безпосередньо у комірці, вносячи порції стандартного розчину аналіту прямо у досліджуваний розчин, в який занурена пара електродів. Концентрацію добавки у комірці після кожної порції стандартного розчину розраховують з врахуванням розведення за наступним рівнянням:

$$C_i = \frac{C_{доб} \cdot V_i + C_{i-1} \cdot (V_0 + \sum_{j=0}^{i-1} V_j)}{V_0 + \sum_{j=0}^i V_j}$$

де:

$C_i$  - концентрація аналіту в комірці після  $i$  добавки;

$C_{i-1}$  - концентрація у комірці перед  $i$  добавкою;

$C_{доб}$  - концентрація добавки стандартного розчину аналіту;

$V_0$  - початковий об'єм розчину у комірці;

$V_i$  - об'єм добавки.

Для розрахунків використовують значення ЕРС після встановлення рівноваги для кожної добавки стандартного розчину.

### **Принцип методу.**

Встановлення концентрації бору в досліджуваному розчині проводять потенціометрично з використанням методу добавок. Бор у пробі переводять у аналітичну форму-тетрафторборат іону до якої чутливий використаний потенціометричний сенсор. Далі до точно виміряного об'єму проби додають добавки стандартного розчину аналітичної форми, отриманої за аналогічних умов. Отримані рівноважні значення ЕРС статистично обробляють з метою встановлення довірчого інтервалу.

### **Реактиви та інструменти.**

Реакційну суміш, що містить  $C(F^-)=0,2$  М,  $C(H_3PO_4)=4,0$  М готують розчиняючи 3,7 г  $NH_4F$  у 100 мл дистильованої води в пластмасовому мірному циліндрі (1 М розчин  $NH_4F$ ). 4,0 М  $H_3PO_4$  готують шляхом розведення 85% розчину  $H_3PO_4$ , для чого до 70 мл  $H_3PO_4$  додають 50 мл 1 М розчину  $NH_4F$  та доводять об'єм отриманої суміші до 250 мл. Отриману суміш зберігають в полімерному посуді та використовують як реакційну для переведення бору у тетрафторборат іон.

Приготування стандартного розчину бору з концентрацією 1000 мг/л готують шляхом розведення 6,1800 г борної кислоти у мірній колбі на 1 л. Стандартний розчин з концентрацією 10 мг/л отримують шляхом послідовного розведення вихідного розчину у пластиковій мірній колбі, з доведенням до мітки реакційною сумішшю, що містить  $C(F^-)=0,2$  М,  $C(H_3PO_4)=4,0$  М. Отриманий розчин використовують для внесення добавок через 30 хв, для завершення отримання аналітичної форми.

Для вимірювання ЕРС використовують ПВХ пластифікований тетрафторборат селективний сенсор на основі іонного асоціату 2-[3-(5,6-диметил-3-ноніл-1,3-бензгіазол-2(3Н)-іліден)пропеніл]-5,6-диметил-3-ноніл-1,3-бензгіазолію тетрафторборат (ДБТК) (див Рис. 1) у парі з хлор-срібним електродом порівняння виконаним у пластиковому корпусі. Потенціометрична комірка має наступну будову:  $Ag/AgCl, KCl \text{ нас.} | 1,0 \times 10^{-4} M[BF_4]^-$  (внутрішній розчин)|пластифікована мембрана| досліджуваний



Розрахунок концентрації бору проводять також графічним способом, шляхом побудови залежності  $\Gamma=f(C_{доб.})$  та екстраполяції отриманої прямої на вісь абсцис, як це показано на Рис. 1.

**Список питань для самоконтролю:**

1. Що таке метод багатократних добавок і в чому його аналітична перевага?
2. Як впливає матриця зразка на точність визначення концентрації аналіту?
3. Чому важливо дотримуватись лінійності аналітичного сигналу при використанні методу добавок?
4. Як графічно визначити концентрацію невідомого зразка?
5. Як обчислюється стандартна похибка визначення концентрації аналіту?
6. Яка роль коефіцієнта Стюдента при розрахунку довірчого інтервалу?
7. Що таке функція Грана і як вона використовується у потенціометрії?
8. Як розраховується концентрація бору після кожної добавки у методиці експерименту?
9. Як впливає чутливість сенсора на результат аналізу?

**3.2.2. Лабораторна робота 2 «Встановлення концентрації бору в екстрактах ґрунту з використанням тетрафторборат селективного сенсора»**

**Специфічні правила для лабораторної роботи:**

- ✓ Особлива обережність потрібна при роботі з розчинами фториду амонію ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) та фосфорної кислоти ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), оскільки вони можуть спричинити опіки шкіри та очей.
- ✓ Використовуйте пластиковий посуд для зберігання та роботи з розчинами, що містять фториди, щоб уникнути травлення скла.
- ✓ Будьте обережні при роботі з потенціометром, щоб уникнути ураження електричним струмом.

- ✓ Додаткові запобіжні заходи потрібні при підготовці проб ґрунту, щоб уникнути вдихання пилу. Використовуйте респіратор, якщо необхідно.
- ✓ При кип'ятінні екстрактів ґрунту використовуйте нагрівальну плиту та витяжну шафу, щоб уникнути вдихання парів.
- ✓ Будьте обережні при роботі з колбами К'ельдаля, щоб уникнути опіків.

### **Теоретичні відомості.**

Бор - важливий для сільськогосподарських культур мікроелемент, оскільки впливає на проникність клітинних мембран, стан внутрішньоклітинних рідин і здатність клітин засвоювати інші поживні речовини [37]. Найбільш доступною для рослин є розчина форма бору – борна кислота. У вигляді борної кислоти бор міститься в багатьох добривах як наприклад борний магній і суперфосфат бору. До складу борного суперфосфату входить 19% оксиду фосфору і 0,2-1,0% борної кислоти а бормагнієве добриво містить до 13% борної кислоти і 15-20% оксиду магнію. Вапняні добрива знижують рухливість водорозчинного бору в ґрунті, а сланцева зола з оксидом кальцію посилюють його фіксацію [38]. Форми бору у ґрунті та найбільш поширені методи його екстракції із метою подальшого визначення представлені у таблиці 3.3. [38]. При визначенні різних форм бору оптимальними є наступні екстрагенти: специфічно-адсорбованого - 0,05 М  $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$ , зв'язаного в оксид - 0,02 М  $\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4$ , вилуговування рухомої форми - 0,01 М  $\text{MgCl}_2$ , органічно зв'язаного - за допомогою окислення сумішшю  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  та загального бору з  $\text{HF}$ ,  $\text{HF-HClO}_4$ .

Таблиця 3.3. Форми знаходження бору у ґрунтах, екстрагенти для його вилуговування та можливий механізм екстракції [38].

Форма бору	Стан в пробі	Механізм екстракції	Реагенти
Розчинний	Вільні іони та іонні пари	Масоперенос	H <sub>2</sub> O
Неспецифічно адсорбований	Адсорбований за рахунок електростатичних взаємодій	Іонний обмін <i>Продовження таблиці 3.3.</i>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , CaCl <sub>2</sub> , MgCl <sub>2</sub> , KCl
Форма бору	Стан в пробі	Механізм екстракції	Реагенти
Специфічно адсорбований	Адсорбований за рахунок ковалентних зв'язків	Заміщення лігандів	CH <sub>3</sub> COOH, CH <sub>3</sub> COONa, KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
У вигляді оксиду	Частина структури оксидів Fe, Al, Mg, ізоморфно заміщений	Кислотний розклад, комплексоутворення	NH <sub>2</sub> OH-HCl NH <sub>4</sub> HC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> OH- HClCH <sub>3</sub> COOH, HCl
Органічно зв'язаний	Зв'язаний у комплекс з органічними молекулами (гумінові кислоти)	Розчинення та окислення	NaOCl-K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> KClO <sub>3</sub> -HCl
Загальний	Входить до складу структур мінералів	Кислотний розклад	HF-HNO <sub>3</sub> -HCl HF, HF-HClO <sub>4</sub> HF- HNO <sub>3</sub> - HClO <sub>4</sub>

### Принцип методу.

Бор у ґрунті визначають у порції екстракту методом добавок потенціометрично з використанням тетрафторборат селективного сенсора після переведення у тетрафторборат-іон у середовищі суміші фосфатної кислоти та фториду натрію.

### Реактиви та інструменти.

Реакційну суміш, що містить  $C(F^-)=0,4$  М,  $C(H_3PO_4)=8,0$  М готують розчиняючи 3,7 г  $NH_4F$  у 100 мл дистильованої води в пластмасовому мірному циліндрі (1 М розчин  $NH_4F$ ). 8,0 М  $H_3PO_4$  готують шляхом розведення 85% розчину  $H_3PO_4$ , для чого до 140 мл  $H_3PO_4$  додають 100 мл 1 М розчину  $NH_4F$  та доводять об'єм отриманої суміші до 250 мл. Отриману суміш зберігають в полімерному посуді та використовують як реакційну. Стандартний розчин бору з концентрацією 1000 мг/л готують шляхом розведення 6,1800 г борної кислоти у мірній колбі на 1 л. Стандартний розчин з концентрацією 5 мг/л отримують шляхом послідовного розведення вихідного розчину у пластиковій мірній колбі, з доведенням до мітки розведеною у 2 рази реакційною сумішшю, що містить  $C(F^-)=0,2$  М,  $C(H_3PO_4)=4,0$  М. Для вимірювань використовують розроблений раніше тетрафторборат селективний сенсор в парі хлорсрібним електродом порівняння ORION Sure-Flow 900200 з епоксидним корпусом та подвійним сольовим містком, що містить 0,22 М розчин  $(NH_4)_2SO_4$  та насичений колоїдний розчин  $AgCl$  ORION 900002 у внутрішньому корпусі тіла електроду.

#### **Хід роботи.**

#### **Скорочення проби**

Вибраний для аналізу ґрунт сушать в сушильній шафі при температурі 35-55 °С. Повітряно-сухий ґрунт масою 500-1000 г рівномірно розсипають на цупкому папері та очищають від коренів, камінців, залишків листя. Великі грудки розтирають у фарфоровій ступці та повертають до проби. Далі пробу усереднюють методом квартування, для чого ретельно перемішаний зразок розміщують на чистому папері, формують квадрат і ділять на 4 рівні частини. Дві протилежні частини залишають, інші дві переносять на інший папір, перемішують, та за необхідності повторюють квартування, відбирають пробу для аналізу із кількості близької до 1/10 частини ґрунту взятого на першому етапі підготовки. Далі ґрунт, просіюють через сито з діаметром 2; 1,5; 1 мм. Грудочки, які залишаються, розтирають в ступці і знову просіюють.

### **Підготовка проби.**

У колбу К'ельдаля, виготовлену із кварцевого скла що не містить бору, вносять 5 г підготовленого ґрунту. До ґрунту додають 20 мл екстрагенту дистильованої води, змиваючи залишки зі стінок колби на дно та зважують на техніко-хімічних вагах з точністю до другого знаку. Вміст колби повільно кип'ятять протягом 10 хв. Після охолодження та відстоювання, колбу з екстрактом знову зважують та за необхідності додають певну кількість води, якщо маса колби змінилась за рахунок випаровування. Екстракт ретельно перемішують і центрифугують при 4000 об/хв. протягом 5 хв. Для аналізу відбирають 2,5 мл екстракту.

### **Хід аналізу.**

У три поліпропіленові стакани об'ємом 25 мл з допомогою автоматичної піпетки з пластиковим наконечником вносять по 2,5 мл реакційної суміші що містить  $C(F^-)=0,4$  М,  $C(H_3PO_4)=8,0$  М. Далі, обережно, намагаючись не збурювати осад ґрунту авто-піпеткою відбирають 2,5 мл екстракту та переносять його у пластиковий стакан із реакційною сумішшю. Повільними коливними рухами вміст стаканів ретельно перемішують та залишають на 30 хв. за кімнатної температури для утворення аналітичної форми бору  $[BF_4]^-$ . Далі у стакан поміщають якір магнітною мішалки, встановлюють на перемішування та занурюють іон селективний сенсор в парі з електродом порівняння. Після виходу ЕРС на стає значення та у комірку із 5 мл розчину з допомогою автопіпетки вводять добавки стандартного розчину бору з концентрацією 5 мг/л. Отримані стабільні значення ЕРС після кожної добавки використовують для розрахунку концентрацій методом Грана з подальшою відповідною статистичною обробкою[35].

### **Розрахунки**

Концентрацію добавки у комірці після кожної порції стандартного розчину  $U$  перерахунку на мг/кг ґрунту розраховують з врахуванням розведення за наступним рівнянням:

$$C_i = (C_{доб} \cdot V_i + C_{i-1} \cdot (V_0 + \sum_{i=0}^{i-1} V_i)) \cdot \frac{20}{2.5 \cdot m}$$

де:

$C_i$  - концентрація аналіту в комірці після  $i$  добавки, мг/л;

$C_{i-1}$  - концентрація у комірці перед  $i$  добавкою, мг/л;

$C_{доб}$  - концентрація добавки стандартного розчину аналіту, мг/л;

$V_0$  - початковий об'єм розчину у комірці, мл;

$V_i$  - об'єм добавки, мл;

$m$  - маса ґрунту взята для екстракції, г.

Значення аналітичного сигналу у вигляді ЕРС після кожної добавки перетворюють в умовний аналітичний сигнал з використанням функції Грана яка має наступний вигляд:

$$\Gamma = 10^{\frac{-(E_{start} - E_n)}{S}} - 1$$

де:  $E_{start}$  – значення ЕРС комірки на плато, до введення стандартного розчину аналіту,  $E_n$  – значення ЕРС комірки, після внесення  $n$ -ної добавки,  $S$  – чутливість сенсора у даних умовах у мВ/рС, яка зазвичай складає 56 мВ/рС при 20 °С.

Розрахунок концентрації бору проводять також графічним способом, шляхом побудови залежності  $\Gamma = f(C_{доб})$  (див. рис. 1 ) у середовищі програми ексельматематичної екстраполяції отриманої прямої на вісь абсцис шляхом розв'язання рівняння прямої визначеної методом найменших квадратів.

Для зручності виконання лабораторної роботи заповніть таблицю 1.

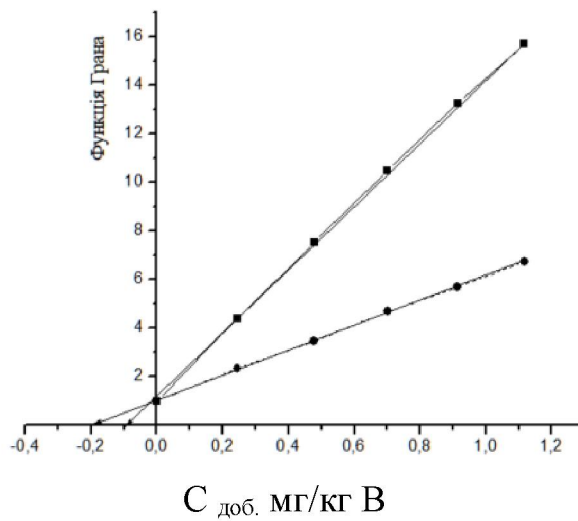


Рис. 3.3. Типові залежності для графічного способу розрахунку концентрації методом Грана.

Таблиця 3.4. Встановлення концентрації бору в екстрактах ґрунту

№	V доб. станд. розч., мл	C доб. мг/кг (x)	ЕРС, мВ	Г (y)	Рівняння прямої $\Gamma = f(C_{\text{доб.}})$	$C_B$ , мг/кг $\pm \Delta C$
1	0					
2						
3						
4						
5						
6						

### Список питань для самоконтролю

1. У якій формі бор найкраще засвоюється рослинами?
2. Як впливають різні типи добрив на рухомість бору в ґрунті?
3. Які форми бору виділяють у ґрунті, і які екстрагенти використовують для його вилуговування?

5. Чому потенціометричний метод є придатним для визначення бору в екстрактах? Як підготувати пробу ґрунту до аналізу?
6. Які реактиви потрібні для утворення аналітичної форми бору?
7. Який сенсор використовується для вимірювання ЕРС?
8. Як проводиться розрахунок концентрації бору в мг/кг?
9. Як використовується функція Грана у розрахунках?
10. Які чинники можуть вплинути на точність потенціометричного вимірювання?

3.2.3. Лабораторна робота 3 «Вивчення ефективності екстракції бору з ґрунтів з використанням сполук здатних до утворення естерів із борною кислотою»

#### **Специфічні правила ТБ для лабораторної роботи:**

- Особлива обережність потрібна при роботі з розчинами фториду амонію ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) та фосфорної кислоти ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), оскільки вони можуть спричинити опіки шкіри та очей.
- Використовуйте пластиковий посуд для зберігання та роботи з розчинами, що містять фториди, щоб уникнути травлення скла.
- Будьте обережні при роботі з потенціометром, щоб уникнути ураження електричним струмом.
- Додаткові запобіжні заходи потрібні при підготовці проб ґрунту, щоб уникнути вдихання пилу. Використовуйте респіратор, якщо необхідно.
- При кип'ятінні екстрактів ґрунту використовуйте нагрівальну плиту та витяжну шафу, щоб уникнути вдихання парів.
- Будьте обережні при роботі з колбами К'ельдаля, щоб уникнути опіків.
- Будьте обережні при нагріванні розчинів, щоб уникнути розбризкування.

### Теоретичні відомості.

Бор є важливим мікроелементом для розвитку рослин, життєдіяльності тварин та людей. Бор необхідний для росту пагонів, його дефіцит сприяє захворюванням репродуктивних органів у рослин, зменшенні ягід, деградації квіток. Бор приймає участь у вуглеводному обміні і є регулятором синтезу рослинних гормонів росту. У організмі людини сполуки бору впливають на утворення стероїдів, метаболізм вітаміну D та інсуліну, формування кісткової тканини, регулюванні рівня естрогену та тестостерону. Основним джерелом бору для людини є їжа рослинного походження. Рослини отримують бор безпосередньо з ґрунту, тому важливим є наявність методик визначення доступних для рослин форм даного мікроелементу.

Найбільш доступною для рослин є розчина форма бору – борна кислота.

За рахунок наявності на атомі бору вільної *p*-орбіталі здатної приймати пару електронів вона поводить себе як кислота Льюїса. У водних розчинах борна кислота реагує з молекулою води з утворення тетраборат аніону та зміною типу гібридизації атома бору із  $sp^2$  в  $sp^3$ :

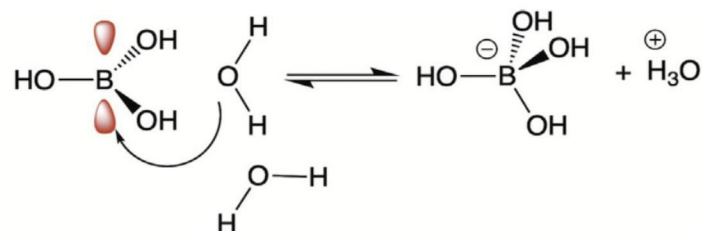


Рис. 3.4. Процес іонізації борної кислоти у водному розчині як кислоти Льюїса.

Тому борна кислота здатна до взаємодії з біомолекулами, такими як аміно- і гідроксикислоти, вітаміни, нуклеотиди, з утворенням монохелатних або біс-хелатних комплексів. Утворені сполуки мають планарну будову, володіють нульовим чи негативним зарядом та є лабільними у водному розчині. Рівноваги етерів борної кислоти у водному розчині що містить 1,2-діоли представлені на Рис. 2.

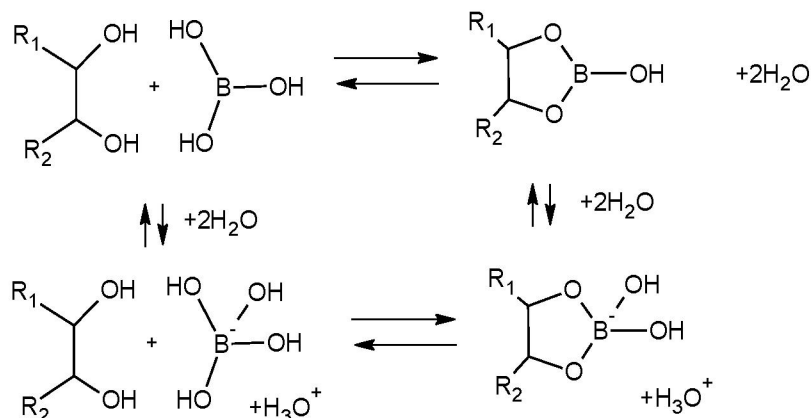


Рис. 3.5. Рівноваги етерів борної кислоти із 1,2 діолами у водному розчині [39].

Подібні реакції проходять із сполуками які містять не тільки 1,2- та 1,3-діольні фрагменти але і карбоксильні, тіольні та навіть амінні замісники. Так, описано утворення комплексних сполук борної кислоти складу 1:2 та 1:1 з аскорбіною, саліциловою та глюкоуроною кислотами. Гідрокси-кислоти за рахунок карбоксилатних та  $\beta$ -гідрокси-атомів кисню, утворюють шестичленний халатний цикл з бором (Див. Рис.3)

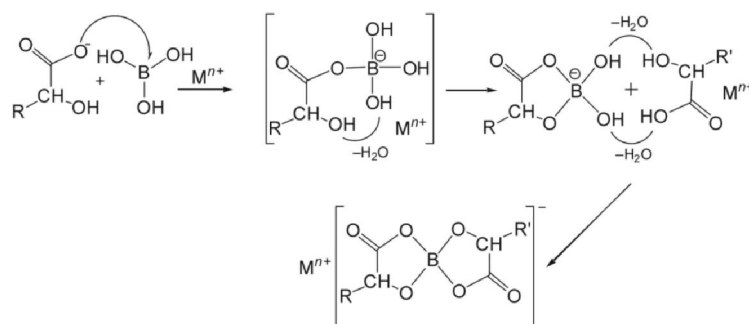


Рис. 3.6. Реакція борної кислоти з гідрокси-кислотами [40].

Реакція комплексоутворення проходить у дві стадії за участі аніонного ліганду та атомом бору як центром кислоти Льюїса з утворенням монохелатного комплексу. Далі в реакцію вступає другий нейтральний ліганд, що супроводжується утворенням біс-хелатного комплексу із виділенням молекули води.

Із саліциловою кислотою подібний механізм утворення комплексу з утворенням монохелатного проміжного продукту, що потім вступає у реакцію

конденсації з повністю протонованими молекулами органічної кислоти з отриманням біс-хелатного комплексу (див. Рис.4).

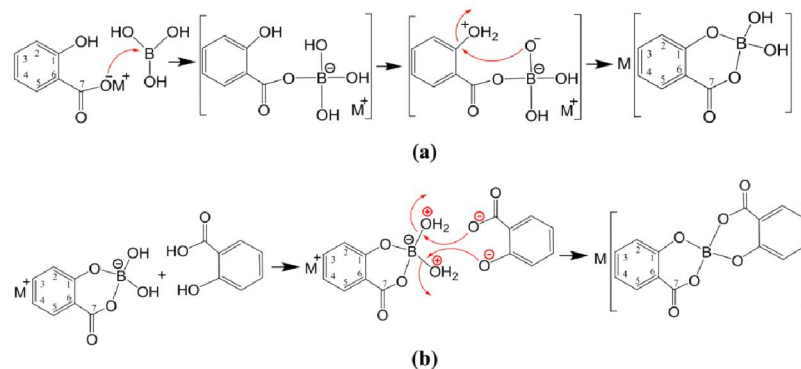


Рис. 3.7. Механізм комплексоутворення борної кислоти з саліциловою кислотою з утворенням біс-хелатної структури (b) [41].

Здатність борної кислоти утворювати комплекси з такими сполуками можна використати для екстракції її форм із ґрунтів із можливістю подальшого аналітичного визначення.

Таким чином, здатність борної кислоти утворювати комплекси з сполуками такої природи можна використати для екстракції форм бору із ґрунтів для подальшого аналітичного визначення методом потенціометрії після отримання аналітичної форми  $[\text{BF}_4]^-$  у оптимальних умовах.

### Принцип методу.

Властивість розробленого раніше тетрафторборат селективного сенсора на основі активних речовин із делокалізованим зарядом давати відгук на  $[\text{BF}_4]^-$  у кислому середовищі, використовують для дослідження ефективності екстрагентів бору з ґрунтів з використанням рівняння градуовального графіка. Встановлення параметрів ГГ сенсора проводять у динамічних умовах, шляхом внесення у комірку із реакційною сумішшю, що містить 4 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,2 М  $\text{NH}_4\text{F}$ , порцій стандартного розчину бору з  $C_B = 5$  мг/л. Отримані значення ЕРС після кожної добавки використовують для побудови градуовального графіку у координатах  $EPC = f(-\log C_B)$ .

Окремі порції ґрунту кип'ятять протягом 10 хв у розчинах екстрагентів: манітолу, гліцеролу, фруктози, глюкози, лимонної кислоти, оксалатної

кислоти, мигдальної кислоти та аскорбінової кислоти. Порції отриманих екстрактів ґрунту вносять у середовище 4 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  та 0,2 М  $\text{NH}_4\text{F}$  для отримання аналітичної форми, та вимірюють ЕРС після завершення реакції. Отримані значення використовують для розрахунку концентрації бору у екстракті з використанням рівняння градувального графіку побудованого у середовищі програми Excel чи Origin. Порівнюючи отримані дані роблять висновок про ефективність досліджених екстрагентів.

### **Реактиви та інструменти.**

Для вимірювання ЕРС використовують ПВХ пластифікований тетрафторборат селективний сенсор на основі іонного асоціату 2-[3-(5,6-диметил-3-ноніл-1,3-бензтіазол-2(3H)-іліден)пропеніл]-5,6-диметил-3-ноніл-1,3-бензтіазолію тетрафторборат (ДБТК) у парі з хлор-срібним електродом порівняння виконаним у пластиковому корпусі. Потенціометрична комірка має наступну будову:  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,  $\text{KCl}$  нас. |  $1,0 \times 10^{-4}$  М  $[\text{BF}_4]^-$  (внутрішній розчин) | пластифікована мембрана | досліджуваний розчин | 2 М розчин  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  |  $\text{KCl}$ , нас.,  $\text{AgCl}$  колл.,  $\text{AgCl}/\text{Ag}$ . Вимірювання ЕРС проводять при кімнатній температурі на потенціометрах-іономірах з високим вхідним опором.

Стандартний розчин бору (у формі тетрафторборат аніону) готують з борної кислоти за день до проведення експерименту на фоні реакційної суміші з концентраціями реагентів 4 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  та 0,2 М  $\text{NH}_4\text{F}$ . Реакційне середовище для аналізу екстрактів містить  $\text{C}(\text{F}^-)=0,4$  М,  $\text{C}(\text{H}_3\text{PO}_4)=8,0$  М. Розчини досліджуваних екстрагентів здатних до комплексоутворення з бором (маніт, гліцерол, фруктоза, глюкоза, лимонна кислота чи її солі, оксалатна кислота, мигдальна кислота та аскорбінова кислота) готують на дистильованій воді з розрахованих попередньо технічних наважок з розрахунку на 100 мл розчину з концентрацією 0,1 моль/л.

### **Хід роботи.**

#### **Проведення екстракції**

У колби К'ельдаля або високі стакани, виготовлені із кварцового скла що не містить бору, вносять 5 г повітряно-сухого ґрунту просіяного через сито з діаметром 1 мм. До ґрунту додають 20 мл досліджуваних екстрагентів різної природи, змиваючи залишки зі стінок та зважують на техніко-хімічних вагах. Суспензії повільно кип'ять протягом 10 хв, слідкуючи, щоб не відбувалось розбризкування на стінки посуду. Після охолодження та відстоювання, колбу чи стакани із екстрактами знову зважують та за необхідності додають певну кількість води, якщо їх маса змінилась за рахунок випаровування. Екстракт ретельно перемішують і центрифугують при 4000 об/хв. протягом 10 хв. Для аналізу акуратно відбирають 2,5 мл екстракту з розчину над осадом, (попадання невеликої кількості ґрунту у відібраний екстракт не є критичним для методики аналізу).

У три поліпропіленові стакани об'ємом 25 мл з допомогою автоматичної піпетки з пластиковим наконечником вносять по 2,5 мл реакційної суміші що містить  $C(F^-)=0,4$  М,  $C(H_3PO_4)=8,0$  М. Далі 2,5 мл екстракту переносять його у пластикові стакани із реакційною сумішшю. Повільними коливними рухами вміст стаканів ретельно перемішують та залишають на 30 хв. Для завершення процесу утворення аналітичної форми бору – іону  $[BF_4]^-$ . Далі у стакан поміщають якір магнітної мішалки, встановлюють на перемішування та занурюють іон селективний сенсор в парі з електродом порівняння. Значення приладу зчитують після виходу ЕРС на стає значення протягом 2 хв. Отримані значення ЕРС після кожної добавки використовують для розрахунку концентрацій використанням побудованого раніше градуовального графіку з подальшою відповідною статистичною обробкою результатів.

#### **Побудова градуовального графіку**

Для розрахунку концентрації бору у екстрактах використовують рівняння градувального графіка отриманого у аналогічних умовах. Для побудови градувального графіка у комірку що містить 5 мл реакційної суміші (4.0 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  та 0.2 М  $\text{NH}_4\text{F}$ ) по чергово вводять порції стандартного розчину борної кислоти з концентрацією 5-10 мг/л ( $C_{\text{СТ}}$ ) отримуючи таким чином точки калібровки які містять 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мл стандартного розчину ( $V_{\text{СТ}}$ ). Стандартний розчин бору готують заздалегідь з метою переведення борної кислоти у аналітичну форму. Отримані значення ЕРС після введення кожної добавки використовують для розрахунку рівняння градувального графіку та крутизни електродної функції сенсора. Розрахунок концентрації після кожної добавки проводять за рівнянням:

$$C = \frac{C_{\text{СТ}} \cdot V_{\text{СТ}}}{5 + V_{\text{СТ}}}$$

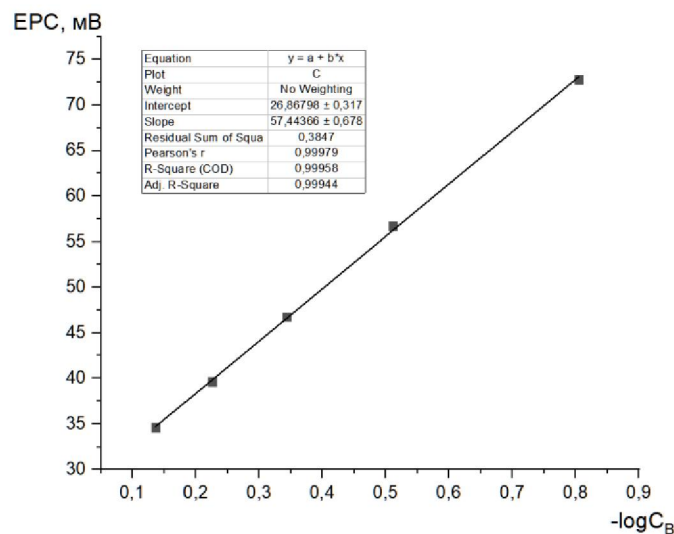


Рис. 3.8. Типовий вигляд градувальної залежності потенціометричного визначення бору у екстрактах ґрунту.

У процесі виконання лабораторної роботи заповніть таблицю 3.5. Аналізуючи та критично осмислюючи отримані результати роблять висновок про ефективність, придатність чи непридатність конкретного екстрагенту для визначення бору у ґрунтах, записують можливі структурні формули утворених комплексів з бором.

Таблиця 3.5. Підбір оптимального екстрагенту з ґрунтів потенціометричним методом.

<b>Побудова градувального графіку</b>						
Концентрація стандартного розчину бору $C_{ст}$ , мг/л					$C_{ст} = ?$	мг/л
№	$V_{ст}$ , мл	$C$ , мг/л	$-\log C_B$	ЕРС, мВ	Рівняння прямої $ЕРС = f(-\log C_B)$	
1	0,1					
2	0,2					
3	.....					
4						
5						

<b>Аналіз екстрактів</b>						
Досліджуваний екстрагент та його концентрація				Наприклад Маніт, 0,1 М		
Значення ЕРС, мВ		$-\log C_B$	$C_B$ , мг/л	Середнє $C_B$ , мг/л	$\pm \Delta C_B$ , мг/л	RSD
1						
2						
3						

1. Які сполуки утворюють ефективні комплекси з борною кислотою?
2. Як борна кислота проявляє властивості кислоти Льюїса у водному середовищі?
3. Який механізм утворення комплексів бору з 1,2-діолами?
4. Які хімічні властивості екстрагентів забезпечують ефективну екстракцію бору?
5. Які речовини використовуються як екстрагенти у лабораторній роботі?
6. Як проводиться побудова градувального графіка?

7. Чому для побудови графіка використовуються значення  $-\log C_B$ ?
8. Як інтерпретувати нахил на графіку  $EPC=f(-\log C_B)$ ?
9. Як здійснюється порівняння ефективності різних екстрагентів?
10. Як розраховується середнє значення концентрації бору з кількох вимірювань?

### 3.3. Компетентісний підхід в вивченні аналітичної хімії.

Як можна констатувати із літературного огляду, основною метою виконання лабораторного практикуму з аналітичної хімії з точки зору навчання полягає в закріпленні теоретичних знань і формуванні практичних навичок, необхідних для проведення якісного і кількісного хімічного аналізу речовин у реальних зразках. Якісною оцінкою такого закріплення є набуття студентами певних компетенцій. Загальні компетенції або універсальні знання це уміння, навички та особисті якості, які не залежать від конкретної спеціальності, але необхідні для успішної професійної діяльності, навчання, міжособистісної взаємодії та саморозвитку. До них відносять когнітивні, комунікативні, інформаційно-цифрові, управлінські, етичні та соціальні навички. Для спеціаліста хіміка важливими є ряд загальних компетентностей які можна розділити на декілька груп: здатність до критичного та логічного мислення, здатність до ефективної комунікації, здатність працювати в команді, здатність до самонавчання, цифрова грамотність, здатність до адаптації та гнучкості, екологічна свідомість, відповідальність та управління часом (тайм менеджмент) [58]. Завдяки елементам інтеграції у запропонованих лабораторних роботах, їх виконання надає можливість здобувачам освіти набутти ряд професійних компетенцій які перераховані у таблиці. 3.6.

Таблиця 3.6. Загальні компетентності що набуваються студентами при виконанні розроблених лабораторних робіт.

№	Назва компетентності	Характеристика та приклад реалізації
1	Знання теоретичних основ аналітичної хімії	Розуміння принципів потенціометрії, функції Грана, методу добавок та екстракції аналітів
2	Уміння працювати з аналітичними сенсорами та електрохімічними методами	Використання тетрафторборат-селективного сенсора, вимірювання ЕРС
3	Оволодіння навичками приготування стандартних розчинів	Приготування розчинів борної кислоти, екстрагентів, реакційних сумішей
4	Уміння проводити хімічні вимірювання з урахуванням хімічних рівноваг	Переведення бору в аналітичну форму; визначення лінійності відгуку
5	Здатність виконувати статистичну обробку результатів	Розрахунок середніх значень, похибок, довірчих інтервалів, RSD
6	Навички побудови градуювальних графіків і роботи з Excel / Origin	Побудова залежностей Грана, градуювальних кривих, екстраполяція
7	Здатність до самостійного планування і виконання хімічного експерименту	Самостійне приготування проб, вибір методу екстракції, введення добавок
8	Здатність аналізувати вплив матриці та складних середовищ на результати аналізу	Врахування ефекту ґрунтової матриці, впливу інших компонентів на чутливість сенсора

## Продовження таблиці 3.6

№	Назва компетентності	Характеристика та приклад реалізації
9	Навички роботи з аналітичними пробами навколишнього середовища (грунт)	Підготовка ґрунтових зразків, екстрагування, центрифугування, розрахунок концентрації у мг/кг
10	Компетентність у виборі реагентів і умов аналізу залежно від хімічної природи аналізованих сполук	Вибір відповідного екстрагенту для ефективної екстракції бору
11	Вміння оформлювати результати експерименту відповідно до вимог наукового звіту	Заповнення таблиць, обґрунтування методики, побудова графіків, формулювання висновків
12	Критичне мислення та наукове пояснення розбіжностей у результатах	Аналіз причин відхилень, перевірка правильності розрахунків, оцінка надійності результатів

Фахові компетентності- це сукупність спеціалізованих знань, умінь, навичок та особистих якостей, які забезпечують здатність здобувача освітивиконувати професійні завдання у певній галузі відповідно до стандартів вищої освіти та вимог ринку праці. Основними характеристиками фахових компетентностей є наступні :

- профільність: здобуті компетентності стосуються конкретної спеціальності;
- прикладний характер: спрямовані на практичне застосування знань у реальних умовах;
- інтеграційність знань: поєднують теоретичні знання з практикою;
- професійна ефективність: забезпечують готовність молодого спеціаліста випускника до розв'язання фахових задач.

Наприклад, для хіміка-аналітика важливим є набуття таких компетентностей як здатність проводити кількісний та якісний аналіз, здатність працювати на сучасних аналітичних приладах, вміти розробляти та валідувати методики аналізу, правильно оцінювати результати аналізу та їх достовірність, володіти методами пробопідготовки. Виконання запропонованих лабораторних робіт у процесі вивчення хімічних дисциплін аналітичного спрямування сприятиме набуттю здобувачами освіти фахових компетенцій перелічених у таблиці. 2.

Таблиця. 3.7. Фахові компетентності, що формуються при виконанні розроблених лабораторних робіт.

№	Назва фахової компетентності	Характеристика прояву у лабораторних роботах
1	Володіння методами інструментального аналізу	Застосування потенціометрії з іон-селективними електродами, обробка аналітичного сигналу
2	Уміння здійснювати кількісний хімічний аналіз складних матриць (розчинів, ґрунтів)	Аналіз проб із природного середовища з урахуванням впливу супутніх компонентів
3	Здатність до калібрування та метрологічного забезпечення аналітичного вимірювання	Побудова градуовального графіка, розрахунок чутливості сенсора, перевірка лінійності
4	Компетентність у використанні хімічних реагентів і методів пробопідготовки	Приготування реакційних сумішей, застосування кислотного середовища
5	Уміння проводити екстракцію аналітів із твердих і рідких середовищ	Вилучення бору з ґрунтів за допомогою органічних сполук і мінеральних екстрагентів

№	Назва фахової компетентності	Характеристика прояву у лабораторних роботах
6	Навички роботи з ґрунтовими пробами відповідно до агрохімічних методик	Підготовка, просіювання, екстрагування, розрахунок концентрацій у перерахунку на масу ґрунту
7	Здатність до статистичного аналізу експериментальних результатів	Розрахунок стандартної похибки, довірчих інтервалів, відносного стандартного відхилення (RSD)
8	Уміння аналізувати ефективність методів аналітичного контролю	Порівняння екстрагентів за ефективністю вилучення бору з ґрунту
9	Здатність до критичної оцінки аналітичних даних і формування висновків	Аналіз похибок, побудова графіків, обґрунтування вибору методик
10	Інтеграція хімічних знань з біологічними, екологічними та агрономічними задачами	Визначення бору як мікроелементу, що впливає на ріст рослин і родючість ґрунтів

Для майбутніх молодих спеціалістів важливими також є так звані *Soft skills* (м'які навички) — це особисті якості, міжособистісні та когнітивні навички, які визначають ефективність поведінки людини в соціальному, професійному й навчальному середовища [42]. Вони не пов'язані напряму з вузькофаховими знаннями (на відміну від *hardskills*), але критично важливі для успішної комунікації, співпраці, адаптації та лідерства. Такі навички тісно переплітаються із загальними компетентностями, але містять елемент самостійності, здатності до саморозвитку та адаптації відповідно до ситуації та поставлених завдань. З цієї точки зору спеціалісти хіміки часто проявляють себе як приклади «софт-скілованих» спеціалістів, адже проявляють свої

здібності і у суміжних напрямках. У професійній діяльності софт-скіле впливають на ефективність командної роботи, адаптацію до змін, здатність до лідерства та управління а також часто визначають конкурентоспроможність на ринку праці. У процесі навчання такі навички полегшують засвоєння знань через ефективне управління часом та увагою, сприяють успішній презентації навчальної діяльності та стимулюють саморозвиток. Soft skills — це «гнучкі інструменти» особистості, які не застарівають і залишаються актуальними незалежно від професії. У сучасному світі роботодавці дедалі частіше оцінюють кандидатів не лише за технічними знаннями, а й за їхньою здатністю ефективно комунікувати, працювати в команді та вчитися новому. Аналізуючи зміст запропонованих лабораторних робіт можна виділити наступні м'які навички які перераховані у таблиці. 3.8.

Таблиця 3.8. Soft Skills, що формуються при виконанні лабораторних робіт.

№	Soft Skill	Прояв у процесі виконання лабораторних робіт
1	Критичне мислення	Оцінка точності вимірювань, аналіз похибок, аргументація вибору методики
2	Аналітичне мислення	Обробка результатів вимірювань, побудова графіків, виявлення закономірностей
3	Увага до деталей	Точне дотримання інструкцій, правильне приготування розчинів, акуратність у записах
4	Самоорганізація	Планування послідовності дій, самостійне виконання завдань без зовнішнього контролю
5	Робота в команді	Обговорення результатів, спільне використання приладів, узгодження ролей у групі
6	Комунікація	Пояснення ходу роботи, формулювання висновків, представлення результатів
7	Уміння вирішувати проблеми	Реакція на відхилення результатів, пошук причин та шляхів усунення похибок
8	Цифрова грамотність	Використання Excel, Origin, обробка даних, побудова графіків
9	Адаптивність	Підлаштування до особливостей проб, зміни послідовності процедур за потреби
10	Відповідальність	Якісне виконання аналізів, дотримання правил техніки безпеки, завершення роботи в строк

У сучасному освітньому просторі все більшу увагу приділяють інтегративному підходу до навчання, який дозволяє поєднувати знання з різних галузей у межах єдиного навчального процесу. Однією з найперспективніших освітніх моделей, що відповідає викликам часу, є STEM-освіта. Аббревіатура STEM походить від англійських слів Science (наука), Technology (технології), Engineering (інженерія) та Mathematics (математика).

Вона охоплює міждисциплінарний підхід до навчання, у межах якого здобувачі освіти не лише вивчають окремі предмети, а й формують системне мислення, розвивають здатність застосовувати знання у реальних, практичних ситуаціях [1].

Основна ідея STEM-підходу полягає в тому, щоб навчити студентів не лише теоретично розуміти наукові закони, а й практично застосовувати їх у вирішенні прикладних завдань, використовуючи сучасні технології та інженерні рішення. Особлива увага приділяється розвитку критичного мислення, аналітичних здібностей, навичок роботи з даними, а також вмінню співпрацювати в команді. Такий підхід надзвичайно важливий для підготовки конкурентоспроможних фахівців, особливо у галузях, що швидко змінюються під впливом науково-технічного прогресу[5].

У хімічній освіті, зокрема в аналітичній хімії, STEM-освіта знаходить надзвичайно широке поле для реалізації. Лабораторний практикум з аналітичної хімії є ідеальним середовищем для поєднання усіх компонентів STEM. Наука тут реалізується через вивчення хімічних процесів, таких як потенціометричне визначення іонів, комплексоутворення, реакції екстракції тощо. Студенти досліджують хімічну природу бору, його роль як мікроелемента, аналітичні форми існування у природному середовищі та методи їх перетворення [6].

Технологічний компонент виявляється через використання сучасних приладів — потенціометрів, іон-селективних сенсорів, цифрових інтерфейсів, а також програмного забезпечення, як-от Excel або Origin, для обробки експериментальних даних, побудови градувальних графіків, виконання статистичного аналізу. Це сприяє розвитку цифрової грамотності студентів, що є важливою умовою для їхньої подальшої професійної самореалізації.

Інженерна складова проявляється у вмінні студентів самостійно модифікувати аналітичну методика відповідно до специфіки зразків, адаптувати експериментальні умови, розробляти прості сенсорні пристрої та

приймати рішення щодо вибору оптимального способу аналізу. Наприклад, в рамках лабораторних робіт студенти вчатьс я добирати ефективні екстрагуючі агенти для бору з ґрунту, виходячи з його хімічної природи.

Не менш важливою є математична складова, яка включає численні розрахунки: концентрацій, масових часток, аналітичних похибок, довірчих інтервалів, побудову рівнянь регресії. Розв'язання подібних задач формує у студентів аналітичне мислення та навички роботи з експериментальними даними на професійному рівні. Згідно цього можна виділити компоненти STEM, які наведені у таблиці.4.

Таблиця 3.9. Інтеграція STEM-компонентів у лабораторних роботах.

№	STEM-компонент	Сутність реалізації	Приклад
1.	S -Science (Наука)	Розуміння хімічної природи бору, його аналітичних форм, ролі в живих організмах, механізмів екстракції та іонізації	Вивчення форми існування бору у ґрунтах, реакцій з утворенням комплексів з борною кислотою (роботи 2–3)
2.	T-Technology (Технології)	Використання сучасних електрохімічних сенсорів, потенціометрів, цифрових приладів, програм Excel/Origin	Застосування тетрафторборат-селективного сенсора, обробка даних в Excel, побудова функції Грана (роботи 1–3)
3.	E-Engineering (Інженерія)	Створення потенціометричної комірки, модифікація методики, підбір умов для екстракції бору з матриці	Розробка сенсора, підбір екстрагентів (глюкоза, маніт, саліцилова кислота тощо) у роботі 3

№	STEM-компонент	Сутність реалізації	Приклад
4.	M-Mathematics (Математика)	Розрахунки концентрацій, статистичне опрацювання, похибки, побудова графіків, використання рівнянь прямої	Побудова градуювального графіка, функції Грана, розрахунок довірчого інтервалу, Sc, RSD (робота 1)

## ВИСНОВКИ

Сенсори, особливо хімічні сенсори, є предметом досліджень практично всіх галузей хімічної науки у симбіозі із іншими дисциплінами, такими як фізика, математика, біохімія та біоінженерія, нанотехнології та біологія фармація та медицина. Тому комплексність досліджень з використанням сенсорів дозволяє проводити інтеграцію різних напрямків науки та хімічних дисциплін у одне ціле, що є класичним прикладом STEM технологій і є корисним для здобувачів освіти у їхній професійній педагогічній діяльності. У процесі виконання дипломної роботи досягнуто наступних результатів:

- розроблено просту потенціометричну методику визначення бору у ґрунтах;
- на її основі запропоновано ряд лабораторних робіт для практикумів з аналітичних дисциплін;
- розглянуто компетентності та soft skills що набуватимуть студенти при вивченні даних та виконанні лабораторного практикуму;
- у запропонованих лабораторних роботах інтегровано хімічні математичні задачі на розрахунок масової частки, приготування розчинів, розрахунок концентрацій, графічне представлення експериментальних даних, статистичну обробку результатів отриманих методом добавок;
- здобувачі освіти ознайомлюються із роллю бору як мікроелемента для рослин, тварин та здоров'я людей, формами існування бору у ґрунтах, процесами комплексоутворення бору з поліолами та фторидом, конструюванням потенціометричних сенсорів із рідким контактом, побудовою залежностей у середовищі програм origin та excel.

### Резюме

У дипломній роботі представлено розробку потенціометричної методики визначення бору у ґрунтах із використанням тетрафторборат-селективного сенсора. Методика ґрунтується на реакції утворення тетрафторборат-іону з борної кислоти у присутності фторид-іонів у кислому середовищі, з подальшим потенціометричним визначенням за методом багатократних добавок. Встановлено оптимальні умови перебігу реакції. На основі отриманих результатів запропоновано серію лабораторних робіт, адаптованих для практикумів із аналітичної хімії, з урахуванням принципів STEM-освіти. Практичне значення роботи полягає в поєднанні аналітичного експерименту з освітнім процесом, що дозволяє формувати у здобувачів вищої освіти практичні, аналітичні й дослідницькі компетентності.

**Ключові слова:** *потенціометрія, бор у ґрунтах, тетрафторборат, селективний сенсор, STEM-освіта, аналітична хімія.*

### Summary

The thesis presents the development of a potentiometric method for determining boron in soils using a tetrafluoroborate-selective sensor. The method is based on the formation of the tetrafluoroborate ion from boric acid in the presence of fluoride ions in an acidic medium, followed by potentiometric determination using the multiple standard additions technique. The optimal conditions for the reaction were established. Based on the obtained results, a series of laboratory exercises was proposed, adapted for analytical chemistry practicums and aligned with STEM education principles. The practical significance of the study lies in the integration of analytical experimentation into the educational process, enabling students to develop practical, analytical, and research competencies.

**Keywords:** *potentiometry, soil boron, tetrafluoroborate, selective sensor, STEM education, analytical chemistry*

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Reid N., Shah I. The role of laboratory work in university chemistry // *Chemistry Education Research and Practice*. – 2007. – Vol. 8, No. 2. – P. 172–185.
2. Carnduff, J. Reid, N. Enhancing undergraduate chemistry laboratories: pre-laboratory and post-laboratory exercises. – Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2003. – 75 p.
3. Wink D. J., Fetzer-Gislason S., Kuehn J. E. Working with chemistry: A laboratory inquiry program. – New York: Macmillan, 2004. – 320 p.
4. Seery M. K., Agustian H. Y., Christiansen F. V., Gammelgaard B., Malm R. H. 10 guiding principles for learning in the laboratory // *Chemistry Education Research and Practice*. – 2024. – Vol. 25, № 2. – P. 383–402.
5. Grancharova D. The role of STEM lab experiments in building science literacy in chemistry education // *International Journal of Multidisciplinary Research in Arts, Science and Technology*. – 2024. – Vol. 2, No. 8. – P. 42–50.
6. Sasapan F. R. U., Lintasan A. M., Abdurakil J. D., Evalle F. S. P., Madjid A. A., Kiram A. J., Sabbaha N. A. Effect of laboratory activities on the science performance of STEM students in Mindanao State University-Sulu // *Ignatian International Journal for Multidisciplinary Research*. – 2024. – Vol. 2, No. 5. – P. 2351–2361.
7. Методика викладання хімії у вищій школі: конспект лекцій / укладач: Е. М. Кадикало. Луцьк: ФОП Гетьманчук В. Г., 2024. 92 с.
8. Reid N., Shah I. The role of laboratory work in university chemistry // *Chemistry Education Research and Practice*. – 2007. – Vol. 8, No. 2. – P. 172–185.
9. Agustian H. Y. Methodological rigor in laboratory education research // *Laboratories*. – 2024. – Vol. 1, No. 1. – P. 74–86.
10. Agustian H. Y., Seery M. K. Reasserting the role of pre-laboratory activities in chemistry education: a proposed framework for their design // *Chemistry Education Research and Practice*. – 2017. – Vol. 18, No. 4. – P. 518–532.
11. Agustian H. Y., Pedersen M. I., Finne L. T., Jørgensen J. T., Nielsen J. A., Gammelgaard B. Danish university faculty perspectives on student learning

- outcomes in the teaching laboratories of a pharmaceutical sciences education // *Journal of Chemical Education*. – 2022. – Vol. 99, No. 11. – P. 3633–3643.
12. Bocwinski R., Finster D. C., Weizman H. Framework for teaching safety case studies using a risk management approach // *Journal of Chemical Education*. – 2021. – Vol. 98, No. 12. – P. 3824–3830.
13. Seery, M. K., Agustian, H. Y., Christiansen, F. V., Gammelgaard, B., & Malm, R. H. 10 Guiding principles for learning in the laboratory // *Chemistry Education Research and Practice*. – 2024. – Vol. 25, № 2. – P. 383–402.
14. George-Williams, S. R., Karis, D., Ziebell, A. L., Kitson, R. R. A., Coppo, P., Schmid, S., Thompson, C. D., Overton, T. L. Investigating student and staff perceptions of students' experiences in teaching laboratories through the lens of meaningful learning // *Chem. Educ. Res. Pract.* – 2019. – Vol. 20, № 1. – P. 187–196.
15. Towns, M., Harwood, C. J., Robertshaw, M. B., Fish, J., & O'Shea, K. The digital pipetting badge: A method to improve student hands-on laboratory skills // *Journal of Chemical Education*. – 2015. – Vol. 92, № 12. – P. 2038–2044.
16. Agustian, H. Y., Finne, L. T., Jørgensen, J. T., Pedersen, M. I., Christiansen, F. V., Gammelgaard, B., & Nielsen, J. A. Learning outcomes of university chemistry teaching in laboratories: A systematic review of empirical literature // *Review of Education*. – 2022. – Vol. 10, № 2. – Article e3360.
17. Lanigan, K. C. Teaching analytical method development in an undergraduate instrumental analysis course // *Journal of Chemical Education*. – 2008. – Vol. 85, № 1. – P. 138.
18. Yulina, I. K., Permanasari, A., Hernani, H., & Setiawan, W. Analytical thinking skill profile and perception of pre-service chemistry teachers in analytical chemistry learning // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2019, February. – Vol. 1157, № 4. – P. 042046.
19. Frederick, K. A., & Harper-Leatherman, A. S. An inquiry-based in-person or remote laboratory using iron analysis and paper microfluidics to teach analytical

- method development // *Journal of Chemical Education*. – 2022. – Vol. 99, № 12. – P. 4024–4031.
20. Goldbach, H. E., Wimmer, M. A. Boron in plants and animals: is there a role beyond cell-wall structure // *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. – 2007. – Vol. 170, № 1. – P. 39–48. – DOI: 10.1002/jpln.200625161.
21. Sah, R. N., Brown, P. H. Boron determination – a review of analytical methods // *Microchemical Journal*. – 1997. – Vol. 56, № 3. – P. 285–304. – DOI: 10.1006/mchj.1997.1428.
22. Parks, J. L., Edwards, M. Boron in the environment // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2005. – Vol. 35, № 2. – P. 81–114. – DOI: 10.1080/10643380590900200.
23. Katagiri, J., Yoshioka, T., & Mizoguchi, T. Basic study on the determination of total boron by conversion to tetrafluoroborate ion ( $\text{BF}_4^-$ ) followed by ion chromatography // *Analytica Chimica Acta*. – 2006. – Vol. 570, № 1. – P. 65–72.
24. Balogh, I. S., Andruch, V., Kadar, M., Billes, F., Posta, J., & Szabova, E. A simple method of boron determination in mineral waters using Victoria blue 4R // *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*. – 2009. – Vol. 89, № 6. – P. 449–459. – DOI: 10.1080/03067310802710621.
25. Čížek, Z., & Študlarová, V. Extraction-spectrophotometric determination of small amounts of boron in copper metal and copper-base alloys with methylene blue // *Talanta*. – 1984. – Vol. 31, № 7. – P. 547–549. – DOI: 10.1016/0039-9140(84)80136-8.
26. Vernon, F., & Williams, J. M. Spectrophotometric determination of boron in steel with methylene blue // *Analytica Chimica Acta*. – 1970. – Vol. 51, № 3. – P. 539–540. – DOI: 10.1016/S0003-2670(01)95757-5.
27. Škrliková, J., Andruch, V., Balogh, I. S., Sklenářová, H., & Solich, P. The application of ultrasound for the improvement of analytical procedures: Determination of boron // *Analytical Methods*. – 2010. – Vol. 2, № 9. – P. 1275–1279.

28. Zeebe, R. E., & Rae, J. W. Equilibria, kinetics, and boron isotope partitioning in the aqueous boric acid–hydrofluoric acid system // *Chemical Geology*. – 2020. – Vol. 550. – Article 119693.
29. Kluger, F., & Koeberl, C. Determination of boron at low abundance levels in geological materials with a tetrafluoroborate-selective electrode // *Analytica Chimica Acta*. – 1985. – Vol. 175. – P. 127–134. – DOI: 10.1016/S0003-2670(00)82724-5.
30. Lopalco, A., Lopodota, A. A., Laquintana, V., Denora, N., Stella, V. J. Boric acid, a Lewis acid with unique and unusual properties: formulation implications // *Journal of Pharmaceutical Sciences*. – 2020. – Vol. 109, № 8. – P. 2375–2386.
31. Wamser, C. A. Equilibria in the system boron trifluoride—water at 25 // *Journal of the American Chemical Society*. – 1951. – Vol. 73, № 1. – P. 409–416.:
32. Фершал, М. В., Студеняк, Я. І. Потенціометрія при встановленні умов утворення тетрафторборату як аналітичної форми бору // *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія "Хімія"*. – 2023. – Т. 49, № 1.
33. Fershal, M., Yankovych, H., Studenyak, Y., Bazel, Y., Koplík, R., & Revenco, D. Combination of sequential injection analysis with an integrated [BF<sub>4</sub>]-potentiometric sensor for the kinetic determination of boron // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2019. – Vol. 297. – Article 126778.
34. Петруляк, Я. Ю., Фершал, М. В., Галас, М. В. Гідроксикислоти та поліоли як потенційні екстрагенти для іонометричного визначення бору в ґрунтах // *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія "Хімія"*. – 2021. – Т. 46, № 2. – С. 41–48.
35. Bruce, G. R., Gill, P. S. Estimates of precision in a standard additions analysis // *Journal of Chemical Education*. – 1999. – Vol. 76, № 6. – P. 805.
36. Khadka, D., Amgain, R., Joshi, S., Shrestha, G., Baral, B. R., Chaurisiya, V., & Shrestha, S. R. Evaluation of different methods of boron extraction under plain deep soil domains of Nepal // *Nepalese Journal of Agricultural Sciences*. – 2018. – Vol. 17. - P. 192-199.

37. Das, R., Kumar, R., Sarkar, D., Das, S., Pradhan, A. K., Das, D., & Mandal, B. Boron fractions and its availability in soils of the Indo-Gangetic plains // *Catena*. – 2023. – Vol. 222. – Article 106877.
38. Hou, J., Evans, L. J., & Spiers, G. A. Chemical fractionation of soil boron: I. Method development // *Canadian Journal of Soil Science*. – 1996. – Vol. 76, № 4. – P. 485–491.
39. Köse, D. A., Zümreoglu-Karan, B., & Hökelek, T. A comparative examination of mono- and bis-chelate salicylatoborate complexes and the crystal structure of layered magnesium bis-salicylatoborate // *Inorganica Chimica Acta*. – 2011. – Vol. 375, № 1. – P. 236–241.
40. Dursun Ali Köse, Birgül Zümreoglu-Karan. Mixed-ligand complexes of boric acid with organic biomolecules // *Chemical Papers*. – 2011. – Vol. 66, № 1. – P. 54–60.
41. Zümreoglu-Karan, B., & Köse, D. A. Boric acid: a simple molecule of physiologic, therapeutic and prebiotic significance // *Pure and Applied Chemistry*. – 2015. – Vol. 87, № 2. – P. 155–162.
42. Agustian, H. Y., Finne, L. T., Jørgensen, J. T., Pedersen, M. I., Christiansen, F. V., Gammelgaard, B., & Nielsen, J. A. (2022). Learning outcomes of university chemistry teaching in laboratories: A systematic review of empirical literature. *Review of Education*, 10(2), e3360.