

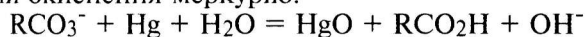
УДК 543. 253: 54-39

ОСОБЛИВОСТІ ПОЛЯРОГРАФІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ОРГАНІЧНИХ ПЕРОКСИКИСЛОТ НА МЕРКУРІЄВОМУ КРАПЕЛЬНОМУ ЕЛЕКТРОДІ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

М.Є. Блажеєвський

Національна фармацевтична академія України

Електровідновлення органічних пероксикислот (ПК) на меркурієвому крапельному електроді (м.к.е.) ускладнене супутніми хімічними реакціями окиснення меркурію:



$\text{HgO} + 2e + \text{H}_2\text{O} = \text{Hg} + \text{OH}^-$ (на катоді при $\text{pH} > 7$), а відтак — відновленням оксиду меркурію, що призводить до виникнення передхвиль (максимумів) на полярограмах і спотворення основної хвилі ПК. Тому пряме визначення ПК методом полярографії на м.к.е. у лужних розчинах є вельми утруднене [1].

Для покращення форми аналітичної хвилі зроблена спроба зв'язати продукти хімічних реакцій уведенням в досліджуваний розчин контрольованих додатків пероксиду водню, який відновлює продукти окиснення меркурію до вільного меркурію за реакцією: $\text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Hg}^0 + \text{O}_2 + 2\text{H}^+$ (E^0 для напівреакцій $\text{Hg}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Hg}^0$ і $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ відповідно дорівнюють 0,85 і 0,68 В). Експериментально перевірена можливість перебігу цієї реакції.

Апаратура і реактиви. Полярографічні дослідження проводили в класичному режимі у скляній термостатованій чарунці із гідрозатвором при 20°C на електронному полярографі ППТ-1 (ЗИП, Гомель, Беларусь). Використовували насичений каломельний електрод порівняння і м.к.е. з постійною капілярю $m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} = 2,37 \text{ мг}^{2/3} \cdot \text{с}^{-1/2}$ ($E = -0,01 \text{ В}$) і $m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} = 2,03 \text{ мг}^{2/3} \cdot \text{с}^{-1/2}$ ($E = -1,01 \text{ В}$). У всіх випадках для підтримки необхідного рН середовища використовували універсальні буферні суміші [2], які виготовляли із реактивів хч і чда. Пероксикарбонові кислоти синтезували за методикою [4]. Вміст пероксикислот контролювали методом йодометрії [3]. Видалення кисню із аналізованих розчинів здійснювали барботуванням аргону осч протягом 15 хв. Контроль рН здійснювали потенціометрично на Іономірі І-130 зі скля-

ним електродом ЭСЛ-43-07. Концентрацію ПК знаходили по наперед побудованому градууювальному графіку $I_{\text{ГР}}$ (мкА) — с, моль/л.

Результати та їх обговорення. При додаванні пероксиду водню в розчини ПК передхвиля зменшується в результаті чого форма основної аналітичної хвилі ПК покращується. Оптимальним є співвідношення концентрацій H_2O_2 : ПК = 1 : 1 (для дипероксикислот 2 : 1). Подальше підвищення вмісту H_2O_2 практично не впливає на полярограми ПК. Е 1/2 хвилі ПК в присутності H_2O_2 знаходиться в межах від -0,03 до -0,2 В в залежності від концентрації ПК. Висока поверхнева активність ПК, особливо монопероксикарбонових (C_8 - C_{12}), обумовлює і значний зсув Е 1/2 хвилі H_2O_2 у бік більших від'ємних значень поляризуєчих потенціалів (від -0,86 до -1,2 В) при збільшенні концентрації ПК.

Викладені факти покладені в основу опрацювання методик сумісного визначення ПК і H_2O_2 в слабко кислих і лужних розчинах методом полярографії. Спосіб є загальним для моно- (C_2 - C_{12}) і дипероксикарбонових (C_4 - C_{10}) аліфатичного ряду, а також м- хлорпербензойної і монопероксифталевої кислот. Величини граничних значень дифузійних струмів ($I_{\text{ГР}}$) пропорційні концентрації ПК і H_2O_2 незалежно від природи ПК, причому значення величин $\Delta I_{\text{ГР}}/\Delta c$ в інтервалі $2 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-4}$ М приблизно у 1,7 рази вищі для дипероксикарбонових кислот, ніж для моно-ПК. Нижня межа визначування концентрацій ди-ПК при рН 8-9,2 — $3 \cdot 10^{-5}$ М, H_2O_2 — $4 \cdot 10^{-5}$ М. Відносна похибка визначення $8 \cdot 10^{-5}$ М органічних пероксикислот $\leq 6\%$ ($P=95\%$, $n=7$).

ВИСНОВКИ

Опрацьований новий загальний метод полярографічного визначення органічних пероксикислот у водних розчинах на меркурієвому крапельному електроді.

ЛІТЕРАТУРА

1. Левин Э.С., Ямщиков А.В. // *Прогресс электрохимии органических соединений*. — М.: Наука, 1969. — С. 357-381.
2. Лурье Ю.Ю. *Справочник по аналитической химии*. — М.: Химия, 1979. — 480 с.
3. Полюдек-Фабини Р., Бейрих Т. *Органический анализ: Пер. с нем./ Под ред. А.Б. Томчина*. — Л.: Химия, 1981. — 624 с.
4. Parker W.E., Witnauer L.P., Swern D. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1957. — Vol. 79, №8. — P. 1929-1931.