

**Тернопільський державний  
педагогічний університет  
імені Володимира Гнатюка**

*Наукові*

*ЗАНІСКИ*

*Серія*

*Хімія*

**Випуск 6**

**Тернопіль - 2002**

ББК 24  
Н 34

«Наукові записки» Тернопільського державного педагогічного університету  
ім. Володимира Гнатюка. Серія: Хімія, №6; 2002. – 44 с.

### РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

**Б.Д. Гришук** – доктор хімічних наук, професор (*головний редактор*)  
**Я.Г. Бальон** – доктор хімічних наук, професор  
**М.І. Ганущак** – доктор хімічних наук, професор  
**Г.О. Ковтун** – доктор хімічних наук, професор, член-кор. НАН України  
**В.П. Новіков** – доктор хімічних наук, професор  
**В.І. Станінець** – доктор хімічних наук, професор  
**Я.Ю. Тевтуль** – доктор хімічних наук, професор  
**О.П. Швайка** – доктор хімічних наук, професор  
**М.І. Янчук** – кандидат хімічних наук, доцент (*відповідальний секретар*)

Технічний редактор: В.С. Барановський

*Друкується за рішенням вченої ради Тернопільського державного педагогічного університету імені Володимира Гнатюка від 25.06.2002 року (протокол № 10)*

ББК 24  
Н 34

© Тернопільський державний педагогічний університет

УДК: 543.80

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПЕРОКСИКАРБОНОВИХ КИСЛОТ В ПРИСУТНОСТІ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ ЗА РЕАКЦІЄЮ З *p*-АНІЗИДИНОМ

Для визначення слідових кількостей пероксикислот (ПК) застосовують реакції з йодидом [7], окиснення ароматичних амінів або знебарвлення органічних барвників [1-2,4-6,8]. Межа виявлення пероксикислоти визначається молярним коефіцієнтом вбирання продукту окиснення або барвника, який окисдується, і становить  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  М. Проте не всі вони є достатньо вибірковими в присутності пероксиду водню (ПВ). Так, перший метод не має великого практичного значення, тому що повільно йде реакція йодиду з ПВ і результати аналізу необхідно коректувати [7]. Методики із бензидином і *o*-толідином селективніші йодометричної – дозволяють визначати ПК на рівні  $2 \cdot 10^{-6}$ – $10^{-5}$  М і  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  М відповідно в присутності 0,1–1 М ПВ, оскільки окиснення субстрату ПВ в умовах аналізу кінетично загальмоване [4,5]. Однак бензидин і його похідне – *o*-толідин є сильні канцерогени і систематична робота з ними небезпечна. Розчини обох субстратів нестійкі – тому необхідні спеціальні умови їх виготовлення і зберігання. Серйозним недоліком бензидинового методу є лабільність продукту окиснення, за яким здійснюють аналіз. Отже, розглянуті методи недосконалі, їх недоліки є суттєвими і носять тенденційний характер.

В даній роботі вивчена можливість визначення органічних пероксикислот на фоні значного надлишку ПВ (до 5 М) за новою аналітичною реакцією – окиснення *n*-анізидину (*n*-А).

### Експериментальна частина

**Реактиви.**  $10^{-2}$  М розчин *n*-А (для очистки декілька разів перекристалізували із води з додаванням активованого вугілля). Фосфатний буфер, рН 8.2 готують додаючи 1 М розчин гідроксиду натрію до 0,2 М розчину  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  при потенціометричному контролі рН.  $10^{-2}$  М стандартний розчин ПК ( моно- ( $\text{C}_2$ - $\text{C}_{10}$ ) і двоосновні ( $\text{C}_4$ - $\text{C}_{10}$ ) пероксикислоти одержують за методикою [10] ) в ізопропанолі; від  $4 \cdot 10^{-5}$  до  $4 \cdot 10^{-3}$  М робочі розчини ПК готують відповідним розведенням бідистилятом.

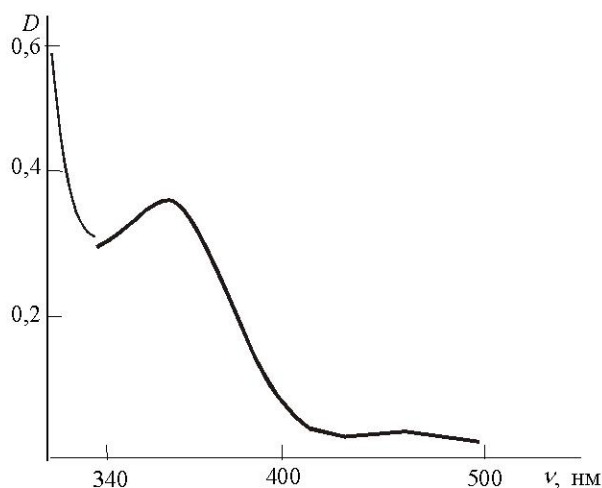
**Методика.** Реактиви і розчин проби вміщують кожний у свій відросток реакційного змішувача і термостатують 15 хв при  $20^\circ\text{C}$  чи  $30^\circ\text{C}$ . Зачинають реакцію струшуванням змішувача, вмикаючи одночасно секундомір. Реакційну суміш переливають в кювету ( $l=1$  або 5 см) і реєструють світловбирання на спектрофотометрі при 358 нм протягом 10 хв через кожні 30 с при  $20^\circ\text{C}$  або після досягнення насичення при  $30^\circ\text{C}$  (як правило через 15-20 хв) у порівнянні до розчину холостого досліду. Обробку результатів здійснювали методом тангенсів (диференційний варіант) [3] або за максимальною оптичною густиною розчину. Із градуовальної залежності одержують прямі дані про концентрацію ПК (с, моль/л). Концентрацію пероксикислоти у зразку знаходять за формулою:  $C_x = c \times m$  ( *c*-концентрація ПК, знайдена за графіком, моль/л; *m* - кратність розбавлення проби зразка. Спектри реєстрували на спектрофотометрі “Specord M-40”; UV ViS (“Цейс”, Йена, ГДР); СФ-16 (ЛОМО, Ленінград).

4,4'-Азоксіанізол ( $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ ): жовтий, дрібнокристалічний порошок з Т топл.  $117$ - $118^\circ\text{C}$  і Т мез..перех.  $135^\circ\text{C}$ . УФ-спектр (етанол):  $\lambda_{\text{макс}}$  242 нм,  $\lg \varepsilon = 3,65$ ;  $\lambda_{\text{макс}}$  358 нм,  $\lg \varepsilon = 3,99$ ; Знайдено, % (теор): С 65,10(64,90), Н 5,41(5,35); N 10,89(11,41); ІЧ-спектр (KBr):  $1250 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{N}^+-\text{O}$ ).

### Результати та їх обговорення

В ході реакції в УФ-ділянці спектру спостерігається виникнення ізольованої смуги з максимумом вбирання при 358 нм, характерної для азоксіоїдного угруповання (рис.1). Кінетичні криві в умовах псевдопершого порядку реакції (надлишок аміну) на початковій стадії суворо прямолінійні, насичення досягається за 15-20 хв при  $30^\circ\text{C}$ . Умовний молярний коефіцієнт вбирання

продукту залишається практично сталим при зміні концентрації пероксикислоти в широких межах. В ІЧ-спектрі виділеного продукту відсутні смуги для груп CO, OH і NH, присутня смуга N<sup>+</sup>-O<sup>-</sup> угруповання. Процес окиснення *n*-А на прикладі монопероксикислоти можна представити наступною схемою:



**Рис. 1. Спектр світлопоглинання розчину продукту окиснення *n*-анілідину дипероксисебаціною кислотою.  $C_{n-A} = 2 \cdot 10^{-3}$  М;  $C_{\text{дпск}} = 1,4 \cdot 10^{-5}$  М; рН 8,2;  $t$  20°C;  $\tau = 30$  хв**

Очевидно, 4,4'-азоксіанізол ( $\lg \epsilon_{358} = 3,99$ ) утворюється в результаті конденсації *n*-нітросоанізолу і *n*-фенілгідроксиламіну, які утворюються на початковій стадії процесу, і є, напевне, єдиним основним продуктом реакції.

Присутність ПВ до 5 М практично не чинить впливу на швидкість утворення продукту. Максимальна швидкість окиснення досягається при рН 8,2. Зменшення швидкості реакції в лужному середовищі зумовлене процесом дисоціації ПК (про це, зокрема, свідчить обернено-пропорційна залежність між швидкістю реакції і парціальними мольними частками депротонованих форм ПК ( $r = 0,99$ ), а відтак – зниженням окисно-відновного потенціалу системи ПК. Кут нахилу графічної залежності  $\text{tg } \alpha - c$  ( $r = 0,99$ ) практично однаковий для моно- ( $C_2-C_{10}$ ) і двоосновних ( $C_4-C_{10}$ ) пероксикислот ( $4664 \text{ хв}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{М}^{-1}$ , знайдений при 20°C, що пояснюється невеликою різницею у їх окиснювальній здатності щодо *n*-А. Як приклад, на рис. 2 приведені градувальні графіки кінетичного визначення дипероксисебацінової кислоти, одержані при 14,5 і 30°C ( $l = 1 \text{ см}$ ).

Перевагою запропонованого реагенту є його вища контрастність: різниця між положенням смуг вбирання основного продукту індикаторної реакції - 4,4' -азоксіанізолу і продукту окиснення *n*-А в побічній реакції з киснем становить більше 160 нм. Це призводить до суттєвого зменшення абсолютних значень величини холостого досліду та їх коливань, а відтак дозволяє значно покращити аналітичні можливості методу: коефіцієнти інструментальної чутливості при визначенні за кривими насичення при 30°C  $\epsilon_{\text{ef}} \cdot l$  (5 см) становлять  $5,1 \cdot 10^4$  і  $1,1 \cdot 10^5$  відповідно для моно- і дипероксикислот. Нижня межа інтервалу визначуваних концентрацій пероксикислот за методом тангенсів  $C_n$   $5 \cdot 10^{-7}$  М, а за насиченням світлопоглинання –  $7 \cdot 10^{-7}$  М відповідно ( $n=7$ ,  $P=95\%$ ). Відносна помилка визначення  $5 \cdot 10^{-6}$  М ПК обома способами  $\leq 4\%$ .

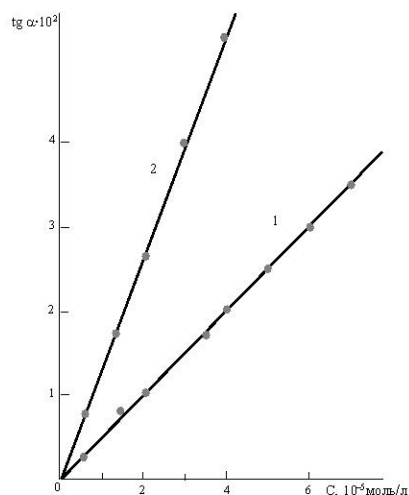


Рис. 2. Градувальні графіки кінетичного визначення дипероксисебацінової кислоти за реакцією окиснення *p*-анізидину.  $C_{n-A} = 2 \cdot 10^{-3}$  М; рН 8,2;  $t$  °С : 1 – 14,5; 2 – 30

### Висновки

Застосування як реагенту на пероксикислоти *p*-анізидину дозволяє кількісно визначати останні на фоні великого надлишку пероксиду водню із достовірною точністю. Опрацьований метод за чутливістю в 3-4 рази переважає відомий бензидиновий і забезпечує безпечні умови праці.

### РЕЗЮМЕ

Розроблено новий метод спектрофотометричного визначення органічних пероксикислот у присутності 5 М пероксиду водню, що базується на селективному окислюванні *p*-анізидину водним розчином пероксикислоти при рН 8,2 і 20-30°C протягом 15-20 хв. *p*-Анізидин у таких умовах не окиснюється 5 М розчином пероксиду водню. Відносна похибка визначення  $\leq 4$  %.

### РЕЗЮМЕ

Разработан новый метод спектрофотометрического определения органических пероксикислот в присутствии 5 М пероксида водорода, основанный на селективном окислении *p*-анізидина водным раствором пероксикислоты при рН 8,2 и 20-30°C на протяжении 15-20 мин. *p*-анізидин в таких условиях не окисляется 5 М раствором пероксида водорода. Относительная ошибка определения  $\leq 4$  %.

### SUMMARY

A new spectrophotometrical method is developed for the determination of peroxyacid in the presence 5 M of hydrogen peroxide, which is based on the selective oxidation of *p*-anisidine by aqueous solutions of peroxyacids with рН 8,2 and at 20-30°C during 15-20 min. *p*-anisidine in such conditions is not oxidified by 5 M of hydrogen peroxide. The accuracy of the method  $\leq 4$  %.

### ЛІТЕРАТУРА

1. А.с. № 1030707 СССР, мки G 01 21/78 / Кабанов Г.А., Королев Н.И., Климов В.С. и др. Опубл. 23.07.83, Б.И.№ 27.
2. Борисова М.А., Шапилов О.Д., Костюковский Я.Л. // Журн. аналит. химии. 1974. - Т.29, № 3. - С. 606-608.
3. Марк Г., Рехниц Г. Кинетика в аналитической химии: Пер. с англ./ Под. ред. К.Б. Яцимирского. М.: Мир, 1972. - 368 с.
4. Шапилов О.Д., Костюковский Я.Л. // Журн. аналит. химии. - 1970. - Т.25, № 4. - С. 788-790.
5. Шапилов О.Д. // Журн. аналит. химии. - 1968. - Т.23, № 12. - С. 1857-1858.
6. Шапилов О.Д. // Журн. аналит. химии. - 1971. - Т.26, № 2. - С. 384-387.
7. Devis D.M., Deary M.E. // Analyst. - 1988. - V.113, № 9. - P. 1477-1479.
8. Frew J.F., Jones P. // Anal. chimica Acta. - 1983. - V.155. - P. 139-150.
9. Krause A., Slawek J. // Chemia Analit. - 1968. - V.13, № 5. - P. 1329-1330.
10. Parker W.E., Witnauer L.P., Swern D. // J. Am. Chem. Soc. - 1957. - V.79, № 8 - P.1929-1931.

Поступило до Редакції 20.11.2001 р.

## ЗМІСТ

<b>ОРГАНІЧНА ХІМІЯ.....</b>	<b>3</b>
Б.Д. Грищук, П.М. Горбовий, В.С. Барановський, Л.І. Власик, А.В. Блндер, С.І. Климнюк	
<b>СИНТЕЗ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ ПОХІДНИХ НЕНАСИЧЕНИХ СПОЛУК РЕАКЦІЄЮ АНІОНАРИЛЮВАННЯ.....</b>	<b>3</b>
В.В.Листван, В.М.Листван, В.В.Авдєєва	
<b>2-АЦИЛІНДАНДІОНИ ЯК НАПВПРОДУКТИ ДЛЯ СИНТЕЗУ НОВИХ СПОЛУК З ПОТЕНЦІЙНОЮ ФІЗІОЛОГІЧНОЮ АКТИВНІСТЮ.....</b>	<b>13</b>
<b>АНАЛІТИЧНА І ФІЗИЧНА ХІМІЯ.....</b>	<b>17</b>
В.І. Супрунович, Ю.І. Шевченко, О.В. Новохатько	
<b>ЗАЛЕЖНІСТЬ ПОЛОЖЕННЯ СМУГ ВАЛЕНТНИХ КОЛИВАНЬ <math>\nu</math> (C-S) ВІД ПРИРОДИ ЛІГАНДА В РІЗНОЛІГАНДНИХ ТІОКСИНАТАХ АРГЕНТУМУ.....</b>	<b>17</b>
М.Є. Блажеєвський	
<b>СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПЕРОКСИКАРБОНОВИХ КИСЛОТ В ПРИСУТНОСТІ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ ЗА РЕАКЦІЄЮ З <i>l</i>-АНІЗИДИНОМ.....</b>	<b>21</b>
О.П. Приймак, А.Г. Ахметшина, А.Г. Ахметшин	
<b>КУПРУМСЕЛЕКТИВНІ СЕНСОРИ НА ОСНОВІ МІДНОГО ДРОТУ.....</b>	<b>24</b>
М.І.Янчук, Л.М. Іванець	
<b>ОРГАНІЧНІ РОЗЧИННИКИ ЯК КАТАЛІЗАТОРИ ПРОЦЕСУ УТВОРЕННЯ ФОСФОРОВМІСНИХ СЕМИКАРБАЗИДІВ.....</b>	<b>30</b>
Л.Д. Масленникова, Ф.Г. Фабуляк	
<b>ВПЛИВ МОЛЕКУЛЯРНИХ ВЗАЄМОДІЙ НА ЗМІНУ ТЕМПЕРАТУРИ ДЕБАЯ В СУМІШАХ ПОЛІМЕРІВ ТРЬОХВИМІРНИЙ ПОЛІЗОПРЕН – ПОЛІВІНІЛАЦЕТАТ.....</b>	<b>36</b>
А.Є. Демид, А.Г. Ахметшин	
<b>АНАЛІТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГАЛОГЕНКУПРАТІВ (I) І (II) ТА СУЛЬФУРОВМІСНИХ ОРГАНІЧНИХ РЕАГЕНТІВ.....</b>	<b>39</b>
<b>ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ.....</b>	<b>43</b>
<b>ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ.....</b>	<b>45</b>
<b>АВТОРИ НОМЕРУ.....</b>	<b>46</b>
<b>ЗМІСТ.....</b>	<b>47</b>



---

Здано до складання 14.05.2002. Підписано до друку 9.07.2002. Формат 60×84/18. Папір друкарський. Умовних друкованих аркушів 7,6. Обліково видавничих аркушів 5,5.

Замовлення № 47. Тираж 300 прим.

Видавничий відділ ТДПУ ім. Володимира Гнатюка 46027, м. Тернопіль, вул. М. Кривоноса,  
2.

Свідоцтво про реєстрацію ТР №241, від 18.11.97