

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 оксидується, 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 Na_2HPO_4 при потенціометричному контролі рН. 10^{-2} М стандартний розчин ПК (моно- (C_2 - C_{10}) і двоосновні (C_4 - 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°C чи 30°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°C або після досягнення насичення при 30°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: $C_x = c \times m$ (с-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°C і Т мез..перех. 135°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 см^{-1} (N^+-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°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⁺-O⁻ угруповання. Процес окиснення *n*-А на прикладі монопероксикислоти можна представити наступною схемою:

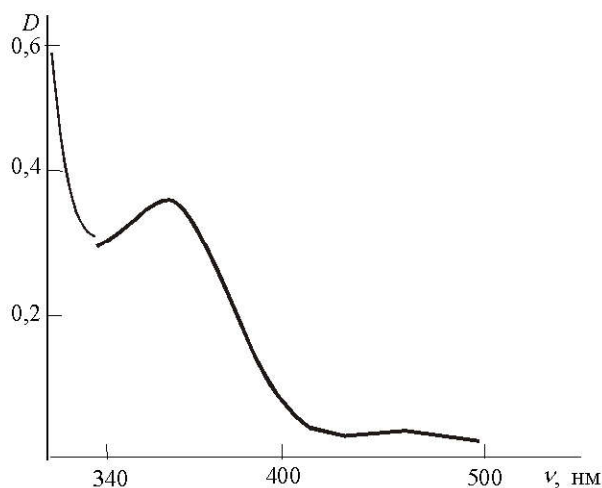


Рис. 1. Спектр світлопоглинання розчину продукту окиснення *n*-анізидину дипероксисебаціною кислотою. $C_{n-A} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $C_{\text{дпск}} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; pH 8,2; $t 20^\circ\text{C}$; $\tau = 30 \text{ хв}$

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 pH 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 ($4664 \text{ хв}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{M}^{-1}$, знайдений при 20°C , що пояснюється невеликою різницею у їх окиснювальній здатності щодо *n*-А. Як приклад, на рис. 2 приведені градуювальні 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 $\epsilon_{\text{ef}} \cdot l (5 \text{ см})$ становлять $5,1 \cdot 10^4$ і $1,1 \cdot 10^5$ відповідно для моно- і дипероксикислот. Нижня межа інтервалу визначування концентрацій пероксикислот за методом тангенсів $C_n 5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, а за насиченням світлопоглинання – $7 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ відповідно ($n=7$, $P=95\%$). Відносна помилка визначення $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ПК обома способами $\leq 4 \%$.

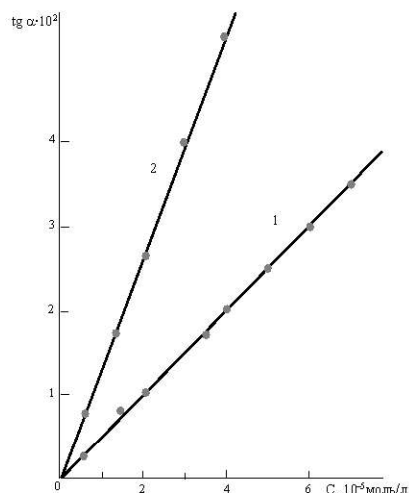


Рис. 2. Градувальні графіки кінетичного визначення дипероксисебацінової кислоти за реакцією окиснення *p*-анізидину. $C_{n-A} = 2 \cdot 10^{-3}$ М; рН 8,2; t °С : 1 – 14,5; 2 – 30

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 ≤ 4 %.

РЕЗЮМЕ

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