

УДК 541.138: 54.061/.062: 543.253: 54-39: 541.459

М. Є. БЛАЖЕЄВСЬКИЙ, О. О. МОЗГОВА

Національний фармацевтичний університет

СУЧАСНІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ДЕЗІНФЕКТАНТІВ ГРУПИ ПЕРОКСИДІВ

Детально розглянута електрохімічна поведінка на різних електродних матеріалах органічних та неорганічних пероксидів, які, як правило, використовуються як дезінфікуючі засоби, антисептики та відбілюючі агенти. На деяких електродах можливе отримання добре диференційованих окисно-відновних піків, а відтак результати вимірювань можуть бути використані для амперометричного та вольтамперометричного визначення цих пероксидів у робочих розчинах дезінфекційних засобів у широкому діапазоні їх концентрацій. Наведені нові прості методики здійснення одночасного електрохімічного визначення різноманітних пероксидів з використанням електродів із платини, золота, нержавіючої сталі, скловуглецю тощо. Детально розглянуті фактори, що впливають на селективність, чутливість та час відгуку. Наведені результати кінетичних досліджень, які в основному зосереджені на модифікаціях електродів, включаючи застосування наноматеріалів, з метою зниження перенапруги та підвищення швидкості перенесення електронів. Наведені методики та показана можливість здійснення визначення електрохімічними методами пероксидів, які мають широке застосування у якості дезінфектантів.

Ключові слова: пероксиди; електрохімічні методи; дезінфектанти

ВСТУП

Препарати групи пероксидів характеризуються високою антимікробною активністю і широким спектром дії, тому вони широко застосовуються в системі охорони здоров'я для дезінфекції, стерилізації та передстерилізаційного очищення. Широкий спектр дії дозволяє використовувати їх при інфекціях різної етіології. Гідрогену пероксид (H_2O_2 , ГП), калію гідрогенпероксомоносульфат ($KHSO_5$) та пероксикарбоні кислоти (ПКК), зокрема перацетатна (ПАК) та монопероксифталева (у вигляді магнієвої солі) кислоти знаходять широке застосування як дезінфекційні засоби у різноманітних галузях [30, 33, 35, 38, 41, 52]. Тому розвиток аналітичних методів їх кількісного визначення має неабияке важливе значення.

Більшість дезінфікуючих засобів є сильними окисниками, які можуть вступати в реакцію з органічними або неорганічними забруднюючими речовинами у воді. В усьому світі вони використовуються окремо або у комбінації один з одним як засоби для очищення води за рахунок окисаційної здатності гідроксильного радикалу $\cdot OH$ (стандартний окисно-відновний потенціал 2,8 В), який зазвичай добувають шляхом поєднання двох окисних процесів [24]. Генерування радикалу $\cdot OH$ ініціює послідовність реакцій, що приводять до видалення забрудників води [8].

Використання пероксидів для дезінфекції вимагає опрацювання надійної аналітичної методики для їх он-лайн моніторингу, яка повинна відповідати таким вимогам:

- висока селективність, тому що можуть використовуватися один або декілька окисників. Особлива увага повинна бути приділена різним співвідношенням концентрацій окисників, які використовуються для дезінфекції;
- надто висока чутливість строго не вимагається, оскільки більшість дезінфікуючих засобів часто використовується у низьких концентраціях, наприклад, при очищенні питної води;
- простота установки для визначення, щоб легко могла бути реалізована можливість застосування її в он-лайн моніторингу.

У літературі описані численні методики визначення пероксидів. У цьому огляді ми розглянемо сучасні електрохімічні методи кількісного визначення пероксидів, які найбільш часто використовуються у медицині, фармації та промисловості.

ГП привертає особливу увагу як проміжний продукт електровідновлення кисню і тому його електрохімічна поведінка широко вивчалася на звичайних і модифікованих електродах. Різноманітні методики його визначення наводилися нами у попередньому огляді [2]. Попередні електрохімічні дослідження інших пероксидів в основному були обмежені, але їх полярографічна поведінка вивчалася за різних умов

© Блажеєвський М. Є., Мозгова О. О., 2015

на різноманітних видах електродів [7, 9, 20, 26, 29, 32, 33, 38, 43-45, 47, 49, 50-52]. Більшість з цих досліджень спрямована на пошук простого способу для їх аналізу.

У праці [42] показана можливість поєднання катодного амперометричного визначення з капілярним зонним електрофорезом як універсального способу кількісного визначення органічних і неорганічних пероксидів. Золотий електрод (ЗЕ), поляризований при 2,6 В відносно хлоридосрібного електроду (ХСЕ), поміщали в кінці капіляру. Оскільки електроосмотичний потік очищає контрольний електрод від кисню, то не було необхідності у дегазації детекторної чарунки або зразка. Завдяки упорскуванню об'ємом близько 1 нл, ГП, KHSO_5 , ПКК і гідропероксиди лінолевої кислоти можуть бути виявлені з межею виявлення 10 мкмоль/л. Диференціювання ізомерних гідропероксидів ненасичених жирних кислот було досягнуто додаванням β -циклодекстрину до електроліту.

У праці [15] вивчалася електрохімічна поведінка перацетатної кислоти (ПАК) у присутності ГП. На ЗЕ вперше спостерігалися два добре розділених піки відновлення на їх циклічних і квадратно-хвильових вольтамперограмах. Два піки були використані для сумісного визначення ПАК та ГП у випробуваннях зразках методом калібрувального графіка.

Опрацьовано спосіб та показана можливість полярографічного визначення органічних ПКК у водних розчинах на ртутно-крапельному електроді (РКЕ). Спосіб є загальним для моно- ($\text{C}_2\text{-C}_{12}$) і дипероксикарбонових ($\text{C}_4\text{-C}_{10}$) кислот аліфатичного ряду, а також *m*-хлорпербензойної і монопероксифталевої кислот. Показана можливість сумісного визначення ПКК і ГП. Нижня межа визначуваних концентрацій ди-ПКК при рН 8-9,2 – $3 \cdot 10^{-5}$ Моль/л, ГП – $4 \cdot 10^{-5}$ Моль/л. При визначенні $8 \cdot 10^{-5}$ моль/л органічних ПКК RSD < 6 % (P = 95 %, n = 7) [3].

Новий непрямий метод полярографічного визначення органічних ПКК на РКЕ за йодатом, який одержують кількісним окисненням вільного йоду визначуваною ПКК, був описаний в роботі [2]. При виконанні аналізу у зміннострумовому режимі межа виявлення пероксикислот $C_{\text{мін}}$ (P = 95 %, n = 7) 0,25-0,5 мкг/мл розчину, нижня визначувана концентрація $C_{\text{н}}$ 0,5-1 мкг/мл, точність вимірювання – від 25 до ± 5 % (відн.).

Досліджена електрохімічна поведінка ПАК у присутності ГП з використанням циклічної вольтамперометрії і гідродинамічних методів на СВЕ та ЗЕ. Встановлено, що відновлення ПАК, а також ГП характеризуються високою чутливістю до матеріалу електроду. Вперше продемонстрована можливість одночасного вибіркового визначення ПАК і ГП в їх сумішах [16].

Показана можливість одночасного визначення ПАК і ГП у присутності 100-разового надлишку ГП. Для цієї мети успішно застосований метод квадратно-хвильової вольтамперометрії з використанням ЗЕ.

Було виявлено, що проведення ретельної попередньої електрохімічної обробки ЗЕ є ключем для отримання відтворюваних даних. Межа виявлення ПАК становила 45 мкмоль/л [14].

У [50] була розроблена мікрорідинна аналітична система для розділення і виявлення органічних пероксидів з використанням пристрою для капілярного електрофорезу з інтегральним амперометричним детектором. Нова мікросистема заснована на відновному виявленні як пероксидів органічних кислот, так і гідропероксидів при 2700 мВ (відн. ХСЕ). Інтегральна мікросистема дозволяє здійснювати швидкі вимірювання (в межах 130 с) цих пероксидних сполук аж до мікромолярних рівнів. Висока стабільність відгуку (RSD = 0,35-3,12 %; n = 12) відображає незначну пасивацію електроду. Такий пристрій повинен бути привабливим для аналізу органічних пероксидів на місці, де потрібні екологічна перевірка та промисловий моніторинг.

Для визначення KHSO_5 у вигляді потрібної калійної солі запропонована методика потенціометричного визначення шляхом титрування розчином станум хлориду в присутності калію броміду при 70 °С із застосуванням точкового платинового та скляного рН-електродів. Здійснений аналіз робочого розчину дезінфекційного препарату «Віркон» [6]. Недоліками цього методу є необхідність нагрівання розчину випробуваного зразка до температури 70 °С та нестабільність розчину титранту.

Кампанелла зі співроб. запропонували біосенсор для визначення ГП у лікарських і косметичних засобах та дезінфікуючих розчинах, який був отриманий шляхом комбінування кисневого газодифузійного амперометричного електроду та ферменту каталази [23] або двох іммобілізованих ферментів (пероксидази і тирозинази) [22]. Досліджена можливість застосування біосенсора для декількох гідропероксидів (для гідроген пероксиду LOD = 5 мкмоль/л). Доведено, що він здатен також реагувати на водні розчини іонних пероксидів (LOD = 2 мкмоль/л для пероксодисульфату). Біосенсор застосовано для визначення вмісту ГП у водних розчинах дезінфікуючих засобів (RSD% $\leq 0,5$). Вибір розчинника був одним з найважливіших завдань, оскільки аналіти мали різну розчинність [21].

Швидкий та високоселективний спосіб для одночасного потенціометричного визначення ПАК і ГП був запропонований з використанням СВЕ як індикаторного та I_2/I^- як потенціального буфера. Розглянуті ефекти впливу концентрацій моібдатного каталізатора, H^+ , I_2 , і I^- в потенціальному буфері на селективність, а також чутливість. Продемонстровано, що O_2 не чинить істотного впливу на зміну потенціалу у даному потенціальному буфері [13].

У праці [11] розроблена методика та показана можливість здійснення потенціометричного визначення ПАК у присутності 500-разового надлишку ГП.

Виходячи з того, що швидкість реакції ПАК і Г- набагато вища за таку ГП і Г, був отриманий високий селективний відгук на ПАК. Встановлено, що межа виявлення ПАК, яка знаходиться в мікромолярному діапазоні, залежить від концентрації супутнього ГП.

Вивчена кінетика електровідновлення ПАК на ЗЕ в ацетатних буферних розчинах у діапазоні рН 3-6. Електровідновлення ПАК є незворотнім. Відповідні кінетичні параметри були визначені з використанням циклічної вольтамперометрії, гідродинамічної вольтамперометрії та гідродинамічної хронокулонометрії. Зроблено теоретичне узагальнення стосовно формального окисно-відновного потенціалу пари ПАК/оцтова кислота – вода та здійснений його числовий розрахунок, що становив 1,762 В відн. ХСЕ [10].

Електрохімічна поведінка ПАК і H_2O_2 була досліджена на різних металічних та вуглецевих електродах (тобто, Au, Ag, Cu, Pt, Pd, Rh, Ti, W, Hg, Ni, Fe, СВ та піролітичного графіту (ПГ)) в 0,1 М ацетатному буферному розчині (рН 5,5) з використанням потенціостатичного (тобто методу циклічної вольтамперометрії та вольтамперометрії на дисковому обертовому електроді) і гальваностатичного методів. Було виявлено, що електровідновлення ПАК і H_2O_2 дуже чутливе до природи матеріалу електроду. Обидва деполаризатори поокремо електрохімічно відновлюються на Au, Ag, Cu, Pt, Pd, СВ, і ПГ електродах. З іншого боку, на Fe, Ni, Hg, Rh, Ti, і W електродах вольтамперометричної відповіді на відновлення ПАК не спостерігалось [27].

Бензоїлу пероксид (БП) був визначений за допомогою диференціально-імпульсної вольтамперометрії з використанням СВЕ у суміші дихлорометанацетатної кислоти ($1,5 \times 10^{-2}$ Моль/л) та розчином амонію тетрабутилперхлорату (0,01 Моль/л) у якості фонового електроліту. Потенціал піку дорівнював $-0,045$ В (ХСЕ). Спостерігалася добра лінійна залежність між максимальним значенням величини сили струму і концентрацією БП у діапазоні від $2,5 \times 10^{-6}$ до $1,0 \times 10^{-4}$ Моль/л. Межа виявлення – $2,5 \times 10^{-7}$ Моль/л [51].

У статті [31] був запропонований пристрій для здійснення он-лайн моніторингу концентрації пероксидисульфату, в основу якого покладений кулонометричний метод вимірювання. Цей метод був заснований на управлінні окисно-відновного потенціалу в мініатюрному електрохімічному реакторі. Експериментальні дані ілюструють його динамічні характеристики та достовірність результатів вимірювань.

На підставі попередніх вольтамперометричних досліджень розроблено два можливих ефективних потрійно-імпульсних амперометричних підходи для одночасного визначення ПАК і ГП у пробі, на Pt і Au електродах у водних буферних розчинах у діапазоні рН 0-10. Кращі результати були досягнуті на обох електродах при рН 0 з точки зору точності ($\pm 2-4$ %) і межі виявлення (0,2-0,3 ммоль/л), а також лінійного діапазону, котрий простягається більш ніж на три

порядки. Також була оцінена кінетика рівноваги за участю генерованого ГП у реакції ПАК з водою, оскільки була підозра у ненадійності запропонованих амперометричних підходів [46].

Електрохімічне відновлення пероксицитринової кислоти (ПЦК) в рівноважній суміші з цитриновою кислотою і ГП було вивчено за допомогою циклічної, а також гідродинамічної вольтамперометрії та гідродинамічних хронокулонометричних вимірювань на ЗЕ в ацетатних буферних розчинах, що містили 0,1 Моль/л Na_2SO_4 (рН 2,0-6,0). Відновлення ПЦК характеризується як незворотний, контрольований дифузійною процес, а потенціал піку відновлення був приблизно на 1,0 В більш позитивним, ніж у співіснуюванні з ГП, наприклад, значення E_p отримані при 0,1 В/с для ПЦК і ГП були 0,35 і $-0,35$ В, відповідно, стосовно ХСЕ при рН 3,3 [28].

Вивчалось електрохімічне відновлення ГП на електроді із нержавіючої сталі у водному розчині $NaClO_4$ [40]. Циклічно-вольтамперометричне відновлення ГП при низьких концентраціях характеризується катодним піком при $-0,40$ В відн. ХСЕ. Циклічну вольтамперометрію знімали в умовах зміни концентрації ГП у межах від 0,2 мкмоль/л до 20 ммоль/л та швидкості розгортки в діапазоні від 2 до 100 мВ/с. Амперометричне визначення ГП при $-0,50$ В відн. ХСЕ відповідає межі виявлення ГП 5 мкмоль/л.

Запропонована серія композитних плівок з поліанілін-поліакрилової кислоти (ПАН-ПАК) з пористими структурами, які були застосовані для виготовлення безферментного детектора на ГП. Змішування ПАК з ПАН підвищує площу поверхні, електрокаталітичну активність та провідність цих детекторів. За оптимальних умов лінійний характер відгуку з чутливістю $417,5$ мкА·л/ммоль·см² спостерігався в інтервалі концентрацій 0,04-12 ммоль/л ГП. Опрацьованому сенсору ГП притаманні висока швидкість відгуку, відмінна стабільність та висока селективність [36].

Розроблений I_3^- -селективний електрод з ПВХ мембраною, що містить як електродно-активну речовину йонний асоціат кристалічного фіолетового з трийодидом [37]. Робочий діапазон лінійності складає $9 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ Моль/л (рН 2-12). Розроблена методика та показана можливість використання цього електроду для визначення методами потенціометричного титрування дибензоїлу пероксиду і ММПФ у фармацевтичних препаратах.

У [25] для електрохімічного визначення ГП у фосфатному буферному розчині з рН 7 розроблений вбудований 3-в-1 електродний вузол, що містив як робочий електрод суміш наночастинок срібла з Вісмутом, а як допоміжний електрод попередньо окиснений срібний та немодифікований срібний – як електрод порівняння (SPAgE-Binano). Лінійність градуальної залежності спостерігалась в інтервалі $(5-100) \cdot 10^{-6}$ Моль/л з нахилом $0,627 \cdot 10^{-5}$ А·л/моль. Лінійний діапазон детектування ГП – від 100 мкмоль/л до

5 ммоль/л, межа виявлення – ($S/N = 3$) 56,59 мкмоль/л. Різновид детектора на основі SPAGE-BiNano був використаний для визначення ГП у розчинах косметичних засобів; отримані результати характеризувалися доброю репродуктивністю в інтервалі 94,75-101,03 %.

У праці [12] розроблено методику та показана можливість кількісного визначення ПАК у присутності 500-кратного надлишку ГП за допомогою Au(111)-подібного ЗЕ в ацетатних буферних розчинах з рН 5,4. Було виявлено, що цей електрод позитивно зміщує пік відновлення ПАК і в той же час негативно зміщує пік відновлення ГП, досягаючи великої різниці потенціалів (близько 750 мВ) між двома піками відновлення в порівнянні з такими (близько 450 мВ), отриманими на полі-Au електроді, а відтак було покладено в основу методики визначення ПАК у присутності великого надлишку ГП. Крім того, позитивний зсув піку відновлення ПАК зумовлює високу вибірковість стосовно заважаючого впливу розчиненого кисню.

У роботі [5] досліджена можливість здійснення аналізу засобів для відбілювання зубів, що представляють собою полімерні плівки із вмістом пероксидів ~10 %. Для оцінки ефективності дії відбілюючих стоматологічних засобів необхідно було опрацювати аналітичний метод контролю вмісту в них пероксидних сполук. У роботі проведено порівняльне вивчення можливості потенціометричного титрування вищевказаних пероксидів на платиновому електроді різними методами з використанням як окисних ($KMnO_4$, $Ce(SO_4)_2$, NH_4VO_3), так і відновних (KI, Na_2SO_3 , аскорбінова кислота) реагентів. Про правильність знайденого вмісту пероксидів свідчив збіг результатів, отриманих різними аналітичними методами.

Поведінка $KHSO_5$ була вивчена за допомогою зміннострумової вольтамперометрії з квадратно-хвильовою модуляцією потенціалів в інтервалі +1,0...–1,2 В на вуглесталовому електроді ($E_p = 0,25$ В відн. ХСЕ) [15]. Лінійна залежність між піковим струмом і концентрацією була отримана у діапазоні концентрацій $KHSO_5$ 0,9-5,4·10⁻⁵ Моль/л при рН ~0,8 для субстанції. RSD становило 2,68 %, 2,55 % і 2,39 % для 3,6·10⁻⁵, 4,5·10⁻⁵ і 5,4·10⁻⁵ Моль/л концентрацій модельних розчинів $KHSO_5$, відповідно ($\delta = -0,28...+0,44$ %). Метод добавок був використаний для визначення $KHSO_5$ у дезінфікуючому засобі «Екоцид С», RSD становило 2,01 % і 1,88 % відповідно для $c(KHSO_5) = 4,65 \cdot 10^{-5}$ і $7,75 \cdot 10^{-5}$ Моль/л. Отримані результати добре узгоджуються з даними стандартного методу йодометричного титрування з правильністю –0,42 %.

Електрокаталітичне відновлення ПАК у присутності іонів тривалентного феруму було вивчено на ЗЕ у 0,5 Моль/л H_2SO_4 [34]. Було виявлено, що іони тривалентного феруму є посередниками відновлення ПАК, але не ГП. Велика відмінність у пікових потенціалах у присутності іонів тривалентного феруму та чітко виражений пік відновлення власне ПАК були

використані як основа для селективного визначення ПАК у присутності ГП із прийнятною чутливістю.

Методом катодної вольтамперометрії з використанням вуглесталового електроду вивчена електрохімічна поведінка $KHSO_5$ у присутності поверхнево-активної речовини натрію додецилбензенсульфонату (НаДБС) на фоні 0,2 моль/л розчину $KHSO_4$ в інтервалі потенціалів $E = +1,0... -1,2$ В (відн. ХСЕ) ($E_n = +0,3$ В) [16]. Вивчений вплив рН середовища фонового електроліту та концентрації НаДБС на потенціал і силу струму піку аналіту. Лінійна залежність спостерігалася у діапазоні концентрацій $KHSO_5$ (1,8-9,0)·10⁻⁵ Моль/л. При визначенні $KHSO_5$ у розчинах дезінфекційного засобу «Екоцид С» з концентраціями 4,65·10⁻⁵, 6,20·10⁻⁵ і 7,75·10⁻⁵ Моль/л RSD становило 0,025, 0,023 та 0,021, відповідно ($\delta = -0,64...+0,16$ %); LOD = 6,50·10⁻⁶ Моль/л, LOQ = 2,17·10⁻⁵ Моль/л.

Електрохімічну поведінку ММПФ було вивчено методом катодної вольтамперометрії з використанням як індикаторного вуглесталового електроду [19]. Пік був отриманий при $E_n = +0,15$ В на фоні 0,1 Моль/л Na_2SO_4 та 0,02 Моль/л $KHSO_4$ (рН ≈ 3). Лінійна залежність спостерігалася у діапазоні концентрацій (2,42-10,72)·10⁻⁵ Моль/л; LOD = 7,26·10⁻⁶ Моль/л, LOQ = 2,42·10⁻⁵ Моль/л. При вимірюваннях модельних розчинів засобу «Дисмозон пур» з концентрацією ММПФ 4,02·10⁻⁵, 5,35·10⁻⁵ та 6,70·10⁻⁵ Моль/л RSD є 1,82, 1,61 та 1,48 % відповідно; $\delta = -0,40...-0,04$ % (відн. середнього референс-методу йодометричного титрування) [1].

ВИСНОВКИ

Отже, підсумовуючи нагромаджені у теперішній час отримані результати, можна дійти висновку, що сучасні дослідження, спрямовані головним чином на розробку нових сенсорів для визначення пероксидів, в основному зосереджені на опрацюванні нових модифікацій електродів, у тому числі з використанням наноматеріалів, яким характерні зниження перенапруги та прискорене перенесення електронів у лімітуючій стадії процесу. Продемонстрована можливість здійснення визначення пероксидів електрохімічними методами у різноманітних об'єктах, починаючи від медичної, фармацевтичної та паперової галузі промисловості та закінчуючи побутовим пральним засобом.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1. Блажеевский Н. Е. Определение магния монопероксифталата в дезинфицирующем средстве «Дисмозон пур» методом вольтамперометрии / Н. Е. Блажеевский, Е. А. Мозговая // Актуальные проблемы современной медицины и фармации: [тез. докл.]. – Мн, 2015. – С. 1685.
2. Блажеевський М. Є. Сучасні електрохімічні методи визначення гідрогену пероксиду / М. Є. Бла-

- жеєвський, О. О. Мозгова // Проблеми екол. мед. генет. клін. імунол. – 2014. – Вип. 4 (124). – С. 70-86.
3. Блажеєвський М. Є. Особливості полярографічного визначення органічних пероксикислот на меркурієвому крапельному електроді у водних розчинах / М. Є. Блажеєвський // Вісник фармації. – 2001. – № 3. – С. 33.
 4. Блажеєвський М. Є. Непряме полярографічне визначення пероксикарбовоних кислот у водних розчинах / М. Є. Блажеєвський // Вісник фармації. – 2001. – № 3. – С. 32.
 5. Каранди И. В. Потенциометрическое определение пероксидных соединений в полимерных пленках / И. В. Каранди, Л. Н. Булатникова // VIII Всерос. конф. «ЭМА 2012» Уфа-Абзаково, 3-9 июня 2012 г. – С. 98.
 6. Крейнгольд С. У. Определение монопероксосульфата калия в дезинфицирующих средствах / С. У. Крейнгольд // Дез. дело. – 2003. – № 1. – С. 45-46.
 7. Пятницкий И. В. Потенциометрическое титрование H_2O_2 , кислоты Каро и $H_2S_2O_8$ растворами восстановителей / И. В. Пятницкий, Дао Ван Чунг // Укр. хим. журн. – 1969. – Т. 35, № 7. – С. 749-754.
 8. Andreozzi R. Antibiotic removal from wastewaters / R. Andreozzi, M. Canterino, R. Marotta // J. Hazard. Mat. – 2005. – Vol. 122, № 3. – P. 243-250.
 9. Antonello S. Electroreduction of Dialkyl Peroxides. Activation-Driving Force Relationships and Bond Dissociation Free Energies / S. Antonello, M. Musumeci, D. D. M. Wayner // J. Amer. Chem. Soc. – 1997. – Vol. 119, № 40. – P. 9541-9549.
 10. Awad M. I. Electroreduction of peroxyacetic acid at gold electrode in aqueous media / M. I. Awad, A. Denggerile, T. Ohsaka // J. Electrochem. Soc. – 2004. – Vol. 151, № 12. – P. 358-363.
 11. Awad M. I. Potentiometric analysis of peroxyacetic acid in the presence of a large excess of hydrogen peroxide / M. I. Awad, T. Ohsaka // J. Electroanal. Chem. – 2003. – Vol. 544. – P. 35-40.
 12. Awad M. I. Selective electroanalysis of peracetic acid in the presence of a large excess of H_2O_2 at Au (111)-like gold electrode // Anal. Chim. Acta. – 2012. – Vol. 730. – P. 60-65.
 13. Awad M. I. Simultaneous potentiometric determination of peracetic acid and hydrogen peroxide / M. I. Awad, T. Oritani, T. Ohsaka // Anal. Chem. – 2003. – Vol. 75, № 11. – P. 2688-2693.
 14. Awad M. I. Electroanalysis of peracetic acid in the presence of a large excess of hydrogen peroxide / [M. I. Awad, C. Harnooode, K. Tokuda et al.] // Anal. Lett. – 2001. – Vol. 34, № 7. – P. 1215-1221.
 15. Awad M. I. Simultaneous electroanalysis of peracetic acid and hydrogen peroxide using square-wave voltammetry / [M. I. Awad, C. Harnooode, K. Tokuda et al.] // Electrochem. – 2000. – Vol. 68, № 11. – P. 895-897.
 16. Awad M. I. Simultaneous Electroanalysis of Peroxyacetic Acid and Hydrogen Peroxide / [M. I. Awad, C. Harnooode, K. Tokuda et al.] // Anal. Chem. – 2001. – Vol. 73, № 8. – P. 1839-1843.
 17. Blazheyevskiy M. Ye., Mozgova O. O. Voltammetric determination of potassium hydrogenperoxomonosulfate in pure substance and disinfectant "Eco-cid S" // J. Chem. Pharm. Res. – 2013. – Vol. 5 (11). – P. 489-496.
 18. Blazheyevskiy M. Ye. Quantitative determination of potassium hydrogenperoxomonosulfate in disinfectant "Eco-cid S" / M. Ye. Blazheyevskiy, O. O. Mozgova // News Pharm. – 2014. – № 2 (78). – P. 48-52.
 19. Blazheyevskiy M. Ye. Electrochemical behavior of magnesium monoperoxyphthalate at carbosital electrode / M. Ye. Blazheyevskiy, O. O. Mozgova // Прикладні аспекти електрохім. аналізу: [тез. доп.]. – Львів, 2014. – С. 18-20.
 20. Boyer A. Voltammetric behavior of perborate on Prussian-blue-modified carbon paste electrodes / A. Boyer, K. Kalcher, R. Pietsch // Electroanal. – 1990. – Vol. 2, № 2. – P. 155-161.
 21. Campanella L. A new catalase enzyme sensor able to determine the hydrogen peroxide directly in chloroform / [L. Campanella, U. Martini, M.P. Sammartino et al.] // Analysis. – 1996. – Vol. 24. – P. 288-294.
 22. Campanella L. Determination of hydrogen peroxide in disinfectant solutions using a biosensor with two antagonist enzymes / [L. Campanella, G. Favero, D. Giancola et al.] // J. Pharm. Biomed. Anal. – 2003. – Vol. 32, № 4. – P. 737-751.
 23. Campanella L. Hydrogen peroxide determination in pharmaceutical formulations and cosmetics using a new catalase biosensor / [L. Campanella, R. Rover-si, M. P. Sammartino et al.] // J. Pharm. Biom. Anal. – 1998. – Vol. 18. – P. 105-116.
 24. Chiron S. Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art / [S. Chiron, A. Fernandez-Alba, A. Rodriguez et al.] // Water Res. – 2000. – Vol. 34, № 2. – P. 366-377.
 25. Chiu M.-H. Cosmetic hydrogen peroxide detection using nano bismuth species deposited built-in three-in-one screen-printed silver electrode / [M.-H. Chiu, A. S. Kumar, S. Sornambikai et al.] // J. Electrochem. Sci. – 2011. – Vol. 6. – P. 2352-2365.
 26. Csányi L. Adotak a peroxi-vegyületek analití kájóhoz. V. A peroxi-vegyületek meghatározása arzén-sav mérőoldat segítségével / L. Csányi, F. Solomosi // Magyar Kém. folyóirat. – 1958. – Vol. 64, № 5. – P. 176-180.
 27. Denggerile A. Effect of electrode materials on the kinetics of the electro-reduction of peroxyacetic acid / [A. Denggerile, M. I. Awad, T. Okajima et al.] // Electrochim. Acta. – 2004. – Vol. 49, № 24. – P. 4135-4141.
 28. Ferdousi B. N. Electroreduction of peroxycitric acid coexisting with hydrogen peroxide in aqueous solu-

- tion / B. N. Ferdousi, M. M. Islam, T. Okajima // *Electrochim. Acta.* – 2007. – Vol. 53, № 2. – P. 968-974.
29. Fiedler U. Coulometric microdetermination of peroxides-II. Organic peroxides / U. Fiedler // *Talanta.* – 1973. – Vol. 20. – P. 1309-1317.
30. Ganguly N. C. Oxidative Deprotection of Oximes Using Pyridinium Fluorochromate and Hydrogen Peroxide / [N. C. Ganguly, A.K. Sukai, S. De et al.] // *Synth. Commun.* – 2001. – Vol. 31, № 10. – P. 1607-1612.
31. Giebler E. On-Line Measuring Method for the Concentration of Peroxodisulphate / E. Giebler, H. Kirmse // *J. Appl. Electrochem.* – 2005. – Vol. 35, № 10. – P. 985-989.
32. Gruber M. P. Determination of Benzoyl Peroxide Stability in Pharmaceuticals / M. P. Gruber, R. W. Klein // *J. Pharm. Sci.* – 1967. – Vol. 56. – P. 1505-1508.
33. Gui J. Clean synthesis of adipic acid by direct oxidation of cyclohexene with H_2O_2 catalysed by $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ and acidic ionic liquids / [J. Gui, D. Liu, X. Cong et al.] // *J. Chem. Res.* – 2005. – Vol. 2005, № 8. – P. 520-522.
34. Hakoila E. Polarographic currents in potassium peroxydisulphate-alkali halide systems and the determination of peroxydisulphate ion / E. Hakoila // *Talanta.* – 1968. – Vol. 15, № 1. – P. 55-61.
35. Hazazi O. A. Electrocatalytic Ethaneperoxoic Acid reduction at Gold Electrode / O. A. Hazazi // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2013. – Vol. 8. – P. 12377-12384.
36. Heinonen-Tanski H. Performic acid as a potential disinfectant at low temperature / H. Heinonen-Tanski, H. Miettinen // *J. Food Proc. Eng.* – 2010. – Vol. 33, № 6. – P. 1159-1172.
37. Hua M.-Y. Preparation of a Porous Composite Film for the Fabrication of a Hydrogen Peroxide Sensor / [M.-Y. Hua, Ch.-J. Chen, H.-Ch. Chen et al.] // *Sensors.* – 2011. – Vol. 11, № 6. – P. 5873-5885.
38. Kormosh Z. Design and Application of a Triiodide-Selective Membrane Electrode / [Z. Kormosh, T. Savchuk, S. Korolchuk et al.] // *Electroanal.* – 2011. – Vol. 23, № 9. – P. 2144-2147.
39. Martin H. Synergism between hydrogen peroxide and seventeen acids against six bacterial strains / H. Martin, P. Maris // *J. Appl. Microb.* – 2012. – Vol. 113, № 3. – P. 578-590.
40. Murty N. K. Reductimetric determination of peroxydisulphate, hydrogen peroxide, sodium perborate, nitrate and nitrite in concentrated phosphoric acid medium with iron(II) / N. K. Murty, V. Satyanarayana, Y. F. Rao // *Talanta.* – 1977. – Vol. 24, № 12. – P. 757-759.
41. Patra S. Electrochemical reduction of hydrogen peroxide on stainless steel / S. Patra, N. Munichandriaiah // *J. Chem. Sci.* – 2009. – Vol. 121, № 5. – P. 675-683.
42. Raber E. Decontamination Options for Bacillus anthracis-Contaminated Drinking Water Determined from Spore Surrogate Studies / E. Raber, A. Burkklund // *Appl. Envir. Microbiol.* – 2010. – P. 6631-6638.
43. Ruttinger H.-H. Determination of peroxides by capillary zone electrophoresis with amperometric detection / H.-H. Ruttinger, A. Radschuweit // *J. Chromatogr.* – 2000. – Vol. 868. – P. 127-134.
44. Salvato B. Differential pulse polarography of some organic peroxides / [B. Salvato, C. Jambon, O. Vittori et al.] // *Electroanal.* – 1995. – Vol. 7, № 1. – P. 88-91.
45. Secco F. Mechanism of peroxide reactions: the reduction of peroxomonophosphoric acid at a platinum electrode / F. Secco, M. Venturini // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1977. – Vol. 7. – P. 634-638.
46. Suznjevic D. Polarographic determination of hydrogen peroxide in perborate containing commercial detergents under the bleaching process / [D. Suznjevic, S. Blagojevic, D. Vucelic et al.] // *Electroanalysis.* – 1997. – Vol. 9, № 1. – P. 861-864.
47. Toniolo R. Simultaneous detection of peracetic acid and hydrogen peroxide by amperometry at Pt and Au electrodes / [R. Toniolo, A. Pizzariello, S. Susmel et al.] // *Electroanal.* – 2006. – Vol. 18, № 21. – P. 2079-2084.
48. Vasudevan D. Cyclic voltammetric studies on the electroreduction of peroxides in aprotic media / D. Vasudevan // *Bull. Electrochem.* – 2000. – Vol. 16, № 6. – P. 277-279.
49. Venturini M. Voltammetric behavior in the reduction of the peroxyacids of P(V) at a platinum electrode / M. Venturini, G. Raspi, A. Indelli // *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* – 1971. – Vol. 33, № 1. – P. 99-108.
50. Venturini M. Voltammetric Study of Some Perbenzoic Acids. Mechanism of Reduction at a Platinum Electrode / M. Venturini, F. Secco // *J. C. S. Perkin II.* – 1973. – P. 491-493.
51. Wang J. Capillary electrophoresis-electrochemistry microfluidic system for the determination of organic peroxides / [J. Wang, A. Escarpa, M. Pumera et al.] // *J. Chromatogr. A.* – 2002. – Vol. 952, № 1. – P. 249-254.
52. Wang C. Determination of benzoyl peroxide as a bleacher in wheat flour by differential pulse voltammetry / [C. Wang, X. Hu, Y. Chen et al.] // *Chin. J. Anal. Labor.* – 2005. – Vol. 24, № 1. – P. 46-48.
53. Young S. B. Mechanisms of killing of Bacillus subtilis spores by Decon and Oxone TM, two general decontaminants for biological agents / S. B. Young, P. Setlow // *J. Appl. Microbiol.* – 2004. – Vol. 96. – P. 289-301.

УДК 541.138: 54.061/.062: 543.253: 54-39: 541.459**Н. Е. Блажеевский, Е. А. Мозговая****СОВРЕМЕННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДЕЗИНФЕКТАНТОВ ГРУППЫ ПЕРОКСИДОВ**

Подробно рассмотрено электрохимическое поведение на разнообразных электродных материалах органических и неорганических пероксидов, которые, как правило, используются в качестве дезинфицирующих средств, антисептиков и отбеливающих агентов. На некоторых электродах возможно получение хорошо дифференцированных окислительно-восстановительных пиков, следовательно, результаты измерений могут быть использованы для амперометрического и вольтамперометрического определения этих пероксидов в рабочих растворах дезинфицирующих средств в широком диапазоне концентраций. Приведены новые простые методики осуществления одновременного электрохимического определения различных пероксидов с использованием электродов из платины, золота, нержавеющей стали, стеклоуглерода и пр. Подробно рассмотрены факторы, влияющие на селективность, чувствительность и время отклика. Указаны результаты кинетических исследований, которые в основном сосредоточены на модификациях электродов, включая применение наноматериалов, с целью снижения перенапряжения и повышения скорости переноса электронов. Приведены методики и показана возможность осуществления определения электрохимическими методами пероксидов, которые имеют широкое применение в качестве дезинфектантов.

Ключевые слова: пероксиды; электрохимические методы; дезинфектанты

UDC 541.138: 54.061/.062: 543.253: 54-39: 541.459**М. Ye. Blazheyevskiy, O. O. Mozgova****MODERN ELECTROCHEMICAL METHODS OF PEROXIDE DISINFECTANT DETERMINATION**

The electrochemical behavior of peroxides, typically used as disinfectants, antiseptics and bleaching agents on the different electrode materials was introduced in detail. At some electrodes an excellent separation of their redox peaks can be obtained and the results are utilized in the amperometric and voltammetric electroanalysis of these peroxides over a wide range of their concentrations. A simple novel methods was given for a simultaneous electrochemical analysis of these peroxides using platinum, gold, stainless steel, carbon glass electrodes *etc.* Factors affecting the selectivity, sensitivity and response time were examined in detail. The current research on peroxides detection is mainly focused on electrode modifications including the application of nanomaterials in order to decrease the overpotential and increase the electron transfer kinetics was showed. The possibility of peroxides determination by electrochemical methods with applications as disinfectant was shown.

Key words: peroxides; electrochemical methods; disinfectant

Адреса для листування:

61118, м. Харків, вул. Блюхера, 4.

Тел. (0572) 67-98-38.

Національний фармацевтичний університет

Надійшла до редакції 01.10.2015 р.