

Образование бромфеноловым красным ионных ассоциатов и их взаимодействие с полигексаметиленгуанидином в водных растворах

Т.С.Чмиленко, Е.А. Галимбиевская, Ф.А.Чмиленко

Днепропетровский национальный университет имени О. Гончара, 49010, Украина,
г. Днепропетровск, пр. Гагарина, 72, e-mail: analytcdnu@mail.ru

Поступила: 20 сентября 2009 г./ Принята к публикации: 20 декабря 2009 г.

Описано образование в водных растворах ионных ассоциатов между красителем бромфеноловым красным (БФК) и полигексаметиленгуанидином (ПГМГ) ($M_r=10000$ г/моль). Потенциометрические, турбидиметрические, рефрактометрические и кондуктометрические исследования позволили установить условия образования и состав образующихся ионных ассоциатов

A formation of ion associates between bromphenol red dye (BFK) and polyhexamethylen guanidine (PGMG) ($M_r=10000$ g/mol) occurs in water solutions. Past potentiometric, turbidimetric, refractometric and conductometric study revealed patterns of education and of the formed ion associates.

Ключевые слова: химико-аналитические свойства, полиэлектролит, органический реагент, ассоциат.

Key words: chemical-analytical properties, polyelectrolyte, organic reagent, associates.

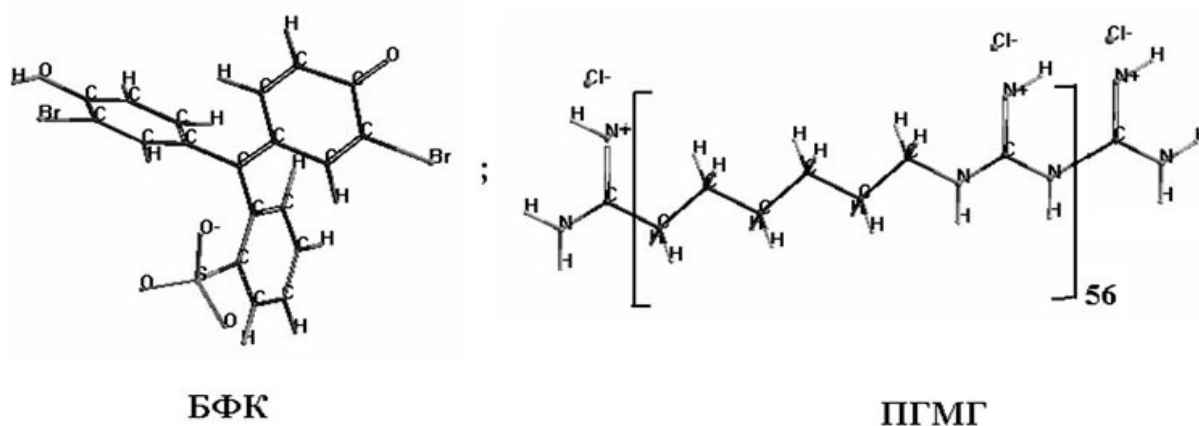


Рис. 1. Структурные формулы БФК и ПГМГ.

ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие в водной среде полиэлектролитов с высокой плотностью зарядов с противоположно заряженными полимерами, ПАВ или органическими реагентами (ОР) приводит, соответственно, к самопроизвольному образованию интерполиэлектролитного (ИПК), ПАВ/полиэлектролитного (ПАВ-ПЭК) комплекса или ОР-полиэлектролитного (ОР-ПЭА) ассоциата.

Для наиболее изученных систем ИПК [1-6], ПАВ-ПЭК [7-8] установлено влияние факторов: соотношения между противоположно заряженными группами полиэлектролит - компонент (полимер, ПАВ), концентрации полимера, неорганических солей и органических растворителей на растворимость комплекса в воде. При стехиометрическом соотношении зарядов ($z=1=[+]/[-]$) комплексы агрегируют и затем седиментируют. Для изучения меж-

частичных взаимодействий в системах ИПК и ПАВ-ПЭК используют физико-химические методы исследования: спектрофотометрию [9], рефрактометрию [10], кондуктометрию и турбидиметрию [11,12].

В аналитической химии полиэлектролиты используют для направленного влияния на химико-аналитические реагенты с целью повышения чувствительности, избирательности реакций ОР с металлами [13]. При изучении взаимодействия органических красителей трифенилметановой природы и катионных полиэлектролитов с образованием ассоциата, основное внимание уделено определению природы связывания красителя с поликатионами. Наименее изучены конформационные превращения макромолекулы полимера в присутствии органического красителя.

Цель настоящей работы – описать механизмы образования ионных ассоциатов между красителем трифенилметанового ряда – бромфеноловым красным (БФК) и катионным полиэлектролитом – полигексаметиленгуанидин хлоридом (ПГМГ) ($M_r = 10000$ г/моль) в водных растворах, установив закономерности образования и состав образующихся ассоциатов с помощью потенциометрических, турбидиметрических, рефрактометрических и кондуктометрических исследований.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве объектов исследования были выбраны реагенты (рис. 1).

ПГМГ очищали путем переосаждения из 50% водного раствора в 25% раствор NaCl, поскольку мономеры и олигомеры ПГМГ - хлорида с $[\eta] < 0,02$ дл/г хорошо растворимы в концентрированном растворе NaCl. Потеря массы при переосаждении технического продукта составляла 7% [14].

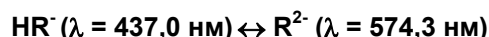
Исходный раствор ($1,0 \cdot 10^{-3}$ М) БФК готовили растворением точной навески реагента в этаноле (спирт : вода = 1 : 4). Раствор ПГМГ ($1,0 \cdot 10^{-5}$ М) ($M_r = 10000$ г/моль) готовили растворением 0,05 г препарата в 1 дм³. Использовали реактивы и растворы квалификации ч.д.а.: кислота HCl, раствор 0,1 М концентрации; зозин Н (индикатор), раствор массовой концентрации 0,065%; глицин NH₂CH₂COOH.

Необходимое значение pH создавали добавлением соответствующих количеств H₂SO₄ и NaOH или использовали ацетатный буферный раствор, pH контролировали на измерительной системе InoLab 740. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре SPECORD M 40 (Германия); показатель преломления - с использованием автоматического цифрового рефрактометра с призмой искусственный сапфир RX - 5000a (Россия);

мутность - нефелометрическим турбидиметром TN-100 (Россия); электропроводность – измерительной системой InoLab 740 с активными многофункциональными блоками (Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Равновесие БФК в растворе может быть представлено в виде схемы:



Электронные спектры поглощения изучаемых соединений в водно-органических средах приведены на рис.2.

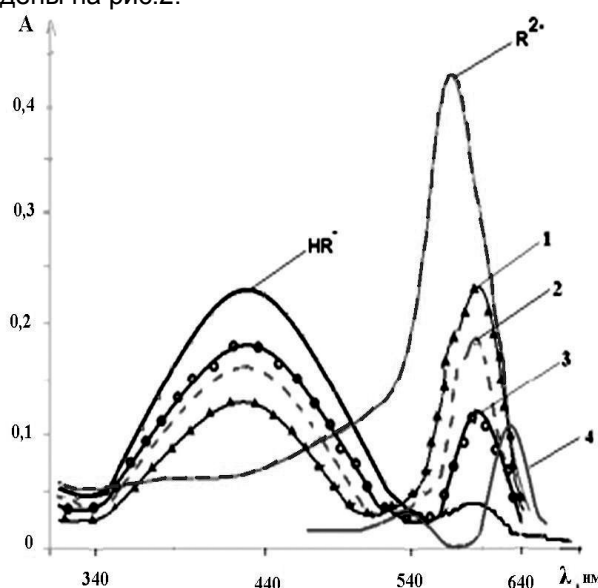


Рис. 2. Спектры поглощения БФК в отсутствии и присутствии ПГМГ. $C_{\text{БФК}} = 4,0 \cdot 10^{-5}$ М, ацетатная буферная смесь, pH = 5,50, $l = 1$ см; $C_{\text{ПГМГ}} = (1 - 1; 2 - 4; 3 - 8; 4 - 12) \cdot 10^{-5}$ М, раствор сравнения 1,3 – вода; 4 – БФК.

Полосы поглощения HR⁻ и R²⁻ хорошо разрешены. За счет достаточного различия pH удается создать практически полное доминирование в растворе желаемого аниона в области pH=5,50, полиэлектролит (ПГМГ) в данной области существует в виде катиона. При введении ПГМГ в длинноволновой области спектра происходит уширение основной полосы поглощения формы R²⁻, проявляется плечо при $\lambda = 559$ нм, батохромное смещение длинноволновой полосы поглощения БФК на ~10 нм свидетельствует о связывании красителя полиэлектролитом в ассоциат (ПГМГ·(R²⁻)) [15].

Коротковолновое плечо ($\lambda = 559$ нм) на основной полосе поглощения относится к димерной форме красителя.

На рис. 3 представлена концентрационная зависимость оптической плотности ΔA от $C_{\text{ПГМГ}}$. Области максимального накопления форм образующихся агрегатов соответствуют экстремальные точки. Обработка экспериментальных данных с учетом экстремальных точек проведена с использованием уравнения второй степени. Коэффициенты корреляции ΔA от $C_{\text{БФК}}$ системы БФК : ПГМГ при $\lambda = 583 \text{ нм}$, $C_{\text{ПГМГ}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, больше 0,960.

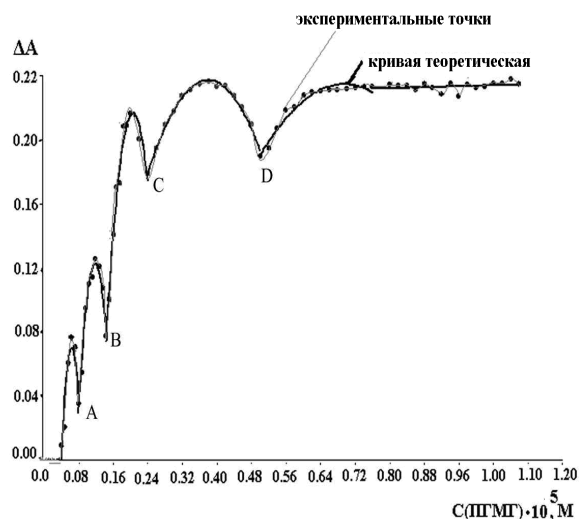


Рис. 3. Зависимость ΔA (форма R^2) от $C_{\text{ПГМГ}}$, $C_{\text{БФК}} = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $\lambda = 583 \text{ нм}$, $l = 2 \text{ см}$, ацетатная буферная смесь, $\text{pH} = 5,50$.

Таблица 1. Расчет отношения $C(\text{БФК}) : C(\text{ПГМГ})$, $C(\text{БФК}) = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ М}$

Экстремальные точки	$C(\text{ПГМГ}), \cdot 10^6 \text{ М}$	$C(\text{БФК}) : C(\text{ПГМГ})$	Образующийся ассоциат
A	0,7	$54,1 \pm 0,2$	$(\text{ПГМГ})_{n=56} \cdot 8 \cdot R^2 \cdot (\text{HR}^{1-})_{46}$
B	1,6	$25,0 \pm 0,2$	$(\text{ПГМГ})_{n=56} \cdot 8 \cdot R^2 \cdot (\text{HR}^{1-})_{16}$
C	2,5	$16,0 \pm 0,5$	$(\text{ПГМГ})_{n=56} \cdot 8 \cdot R^2 \cdot (\text{HR}^{1-})_8$
D	5,0	$8,0 \pm 0,1$	$(\text{ПГМГ})_{n=56} \cdot 8 \cdot R^2 \cdot (\text{HR}^{1-})$

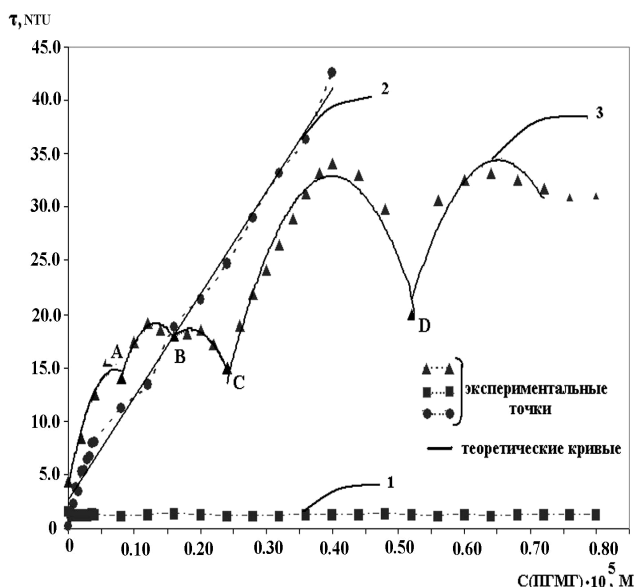


Рис. 4. Зависимость показателя преломления n_d^{20} системы ПГМГ - БФК от концентрации ПГМГ, ацетатный буфер ($\text{pH}=5,60$); 1. ПГМГ; 2. БФК; 3. ПГМГ - БФК, $C_{\text{БФК}} = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ М}$.

Исследуя данную зависимость, следовало бы ожидать при насыщении объема макромолекулы

достижения некоторого постоянства степени связывания и выхода кривых «на плато».

Результаты расчета приведены в табл. 1.

Наблюдаемые экстремальные точки (рис. 3, А - D) связаны со снижением концентрации формы R^2 , а их периодичность соответствует отношению $C(\text{БФК}) : C(\text{ПГМГ}) = 8; 16; 25; \text{ и } 54$.

Экспериментальные результаты рассматривались с позиции двухфазной модели растворов полиэлектролитов [16]. В водно – полиэлектролитной фазе происходит взаимодействие ионизированной формы красителя R^2 с заряженными сегментами полиэлектролита с образованием ассоциата, что приводит к изменению конформации полимера и сжатию полимерной цепи. Сжатие цепи, в свою очередь, приводит к агрегации ионов HR^{1-} на ассоциате [17].

Процесс носит лавинообразный характер. Наступает момент, когда концентрация формы HR^{1-} оказывается недостаточной и восполняется за счет формы R^2 , равновесие системы $R^2 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HR}^{1-}$ сдвигается в сторону образования однократно ионизированной формы красителя, при этом резко уменьшается концентрация формы R^2 , возникают оптические минимумы на кривой,

точки А – D (рис. 3), характеризующие наивысшую организацию системы. При последующем добавлении БФК в раствор происходит восстановление концентрации формы R^{2-} , на оптической кривой (рис. 3) наблюдаются максимумы.

Аналогичные результаты получены при исследовании зависимости концентрации ПГМГ ($8,0 \cdot 10^{-7} - 1,2 \cdot 10^{-5}$) от показателя преломления n_d^{20} системы ПГМГ - БФК, с $C_{БФК} = 4,0 \cdot 10^{-5}$ М, ацетатная буферная смесь, рН = 5,60 (рис. 4). Значительная анизотропия показателя преломления наблюдается в концентрационных областях $(0 - 0,9) \cdot 10^{-5}$ М (рис. 4, кривая 3), экстремальные точки лежат в тех же областях соотношений ПГМГ - БФК, что и при спектрофотометрических исследованиях (рис. 4). Макромолекула полимера и красителя в растворе образуют ассоциаты различных составов. На рис. 4 приведены зависимости показателя преломления от концентрации раствора БФК (рис. 4, кривая 2) и ПГМГ (рис. 4, кривая 1) в буферном растворе. В последних двух случаях n_d^{20} практически не зависит от концентрации, экстремальные точки отсутствуют.

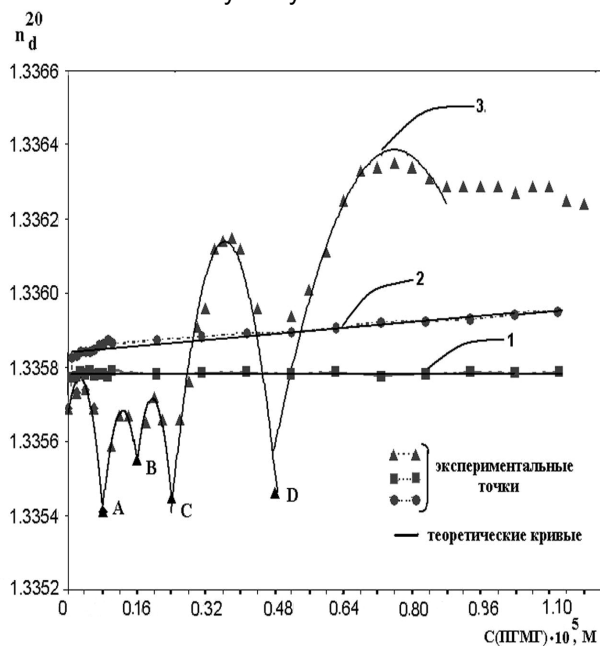


Рис. 5. Зависимость мутности от концентрации ПГМГ ($0 - 0,8 \cdot 10^{-5}$ М), ацетатный буфер (рН=5,60); 1. ПГМГ; 2. БФК; 3. ПГМГ – БФК, $C_{БФК} = 4,0 \cdot 10^{-5}$ М.

Турбидиметрия - относительно простой и удобный метод измерения процессов комплексообразования в растворах полимеров [18]. На рис. 5 представлены кривые турбидиметрической регистрации изменений свойств системы при измерении концентрации ПГМГ. Результаты турбидиметрического исследования показывают также экс-

тремальную зависимость мутности (τ , NTU) растворов от концентрации полиэлектролита.

Взаимодействие ПГМГ с БФК обусловлено гидрофильностью макромолекулы ПГМГ. В результате связывания ионов БФК (формы R^{2-}) хиноидной группы и гидроксил-иона происходит ориентация полярных групп красителя в водную фазу. Концентрационная зависимость мутности системы ПГМГ - БФК (рис. 5, кривая 3) проходит через минимумы, которые соответствуют минимальной гидрофобизации макромолекулярного клубка с закрепленными на нем молекулами красителя. Для сравнения приведены кривые 1 и 2 (рис. 5) зависимости мутности раствора от концентрации ПГМГ и БФК соответственно.

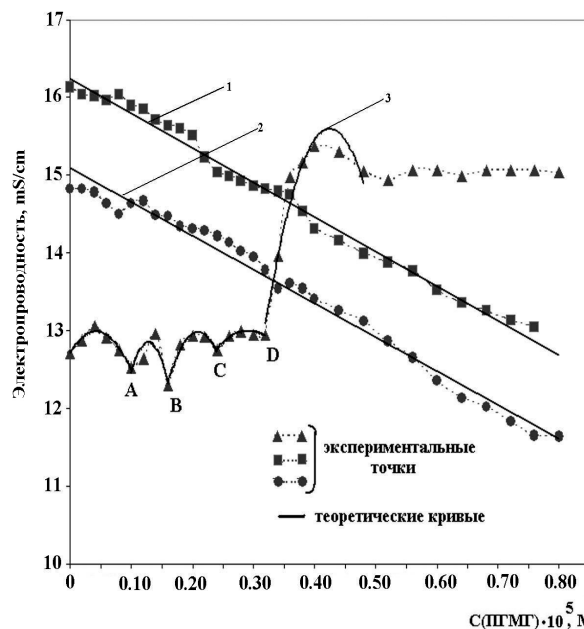


Рис. 6. Зависимость электропроводности от концентрации ПГМГ, ацетатный буфер (рН=5,60); 1. ПГМГ; 2. БФК; 3. ПГМГ – БФК, $C_{БФК} = 4,0 \cdot 10^{-5}$ М.

Сulfогруппы аниона красителя (R^{2-}) электростатически связываются с противоположно заряженными имидными группами полимерной цепи, образуется первичная матрица $[ПГМГ_{n=56} \cdot (R^{2-})_8]$. Максимальное структурирование наблюдается при соотношении $[ПГМГ_{n=56} \cdot 8 R^{2-}]$ (рис. 5, кривая 3, точка D), гидрофобизация полиэлектролита уменьшается, что вызывает уменьшение размеров (компактизацию) макромолекулярного клубка. При дальнейшем повышении концентрации БФК на матрице протекает процесс агрегации формы HR^- , структурирование раствора нарушается, размер макромолекулярного клубка увеличивается и мутность возрастает. Результаты турбидиметри-

ческого исследования системы ПГМГ - БФК не противоречат данным спектрофотометрического и рефрактометрического анализов и дополняют их.

Для изучения взаимодействия системы ПАВ-ПЭК успешно используется кондуктометрический метод [11]. Образование межмолекулярного ассоциата, с компактизацией макромолекулы ПГМГ, подтверждается и концентрационной зависимостью электропроводности в системе ПГМГ – БФК. Имеются экстремальные точки в тех же областях соотношений ПГМГ – БФК, что подтверждает процесс молекулярной ассоциации.

Экспериментальные результаты объясняются в свете существующих представлений о конформации сильно заряженного полиэлектролита [19]. В кислой области ПГМГ имеет конформацию вытянутого стержня с толщиной равной молекулярному размеру звена. Низкомолекулярные ионы (противоионы Cl^- и ионы БФК) распределены вблизи макромолекул следующим образом: часть из них “сконденсирована” на цепи, а остальные считаются свободными и не связанными с поликатионом. Конденсация противоионов происходит в результате чисто электростатических взаимодействий. Для раствора не содержащего ОР (рис. 6, кривая 1), при увеличении концентрации ПГМГ, наблюдается понижение электропроводности системы, что мы объясняем эффектом сворачивания макромолекулы ПГМГ и захватом контрионов Cl^- во внутренний объем макромолекулы, согласно работе [20].

При добавлении БФК в раствор ПГМГ, слой “конденсированных” ионов на цепи состоит из ионов Cl^- и анионов БФК (R^{2-} и HR^1). В интервале отношений БФК : ПГМГ от 56 до 16, как относительно ПГМГ (рис. 6, кривая 1), так и красителя (рис. 6, кривая 2), наблюдается резкое снижение электропроводности для системы ПГМГ - БФК (рис. 6, кривая 3), что свидетельствует о связывании полиэлектролита с красителем, а экстремальные точки наблюдаются в тех же областях, что и приведенные ранее. Учитывая наивысшую структурную организацию водно-полиэлектролитного раствора, исследованы протолитические свойства БФК в присутствии ПГМГ при многократном увеличении концентрации красителя.

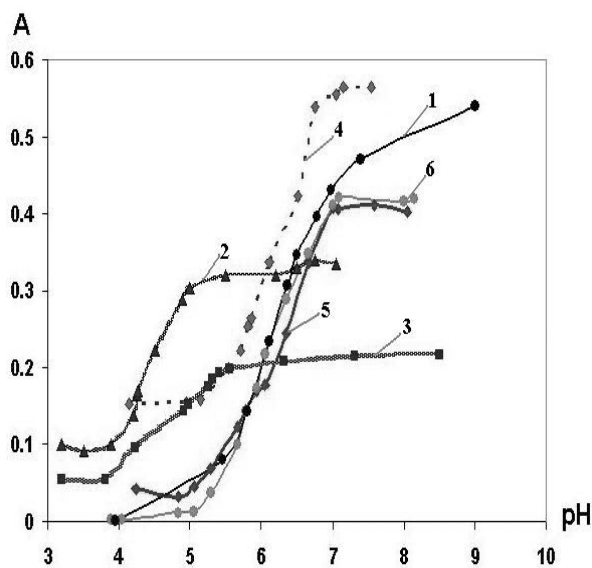
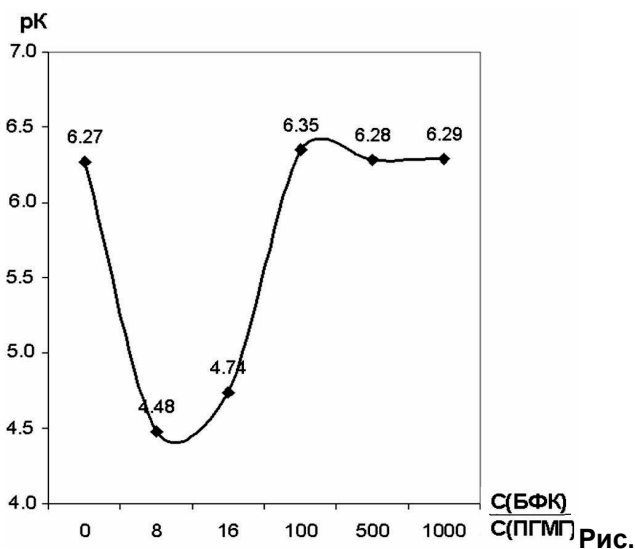


Рис. 7. pH - кривые для ассоциатов ПГМГ - БФК. 1 - R^{2-} ($C=1 \cdot 10^{-3} M$); 2 - $(ПГМГ)_{n=56} \cdot 8 \cdot R^{2-} \cdot (HR^1)$; 3 - $(ПГМГ)_{n=56} \cdot 8 \cdot R^{2-} \cdot (HR^1)_8$; 4 - $(ПГМГ)_{n=56} \cdot 8 \cdot R^{2-} \cdot (HR^1)_{100}$; 5 - $(ПГМГ)_{n=56} \cdot 8 \cdot R^{2-} \cdot (HR^1)_{500}$; 6 - $(ПГМГ)_{n=56} \cdot 8 \cdot R^{2-} \cdot (HR^1)_{1000}$.



8. Зависимость $rK_{усл}$ от соотношения концентраций $C(БФК)/C(ПГМГ)$.

На рис. 7 приведены pH - кривые для ассоциатов ПГМГ с БФК, в которых концентрация БФК превышает концентрацию ПГМГ в 8, 16, 100, 500 и 1000 раз.

Рассчитано $rK_{усл}$ для БФК и в областях наивысшей структурной организации растворов, содержащих ПГМГ - БФК (таблица 2).

При соотношении $C(БФК) : C(ПГМГ) = 100, 500$ и 1000 pH кривые практически совпадают с $rK_{усл}$ кривыми чистого красителя.

В области наивысшей организации системы при соотношении $C(\text{БФК}) : C(\text{ПГМГ}) = 8$ наблюдается смещение $pK_{\text{усл}}$ в кислую область (рис. 8).

Для аналитического контроля количеств ПГМГ в дезинфицирующих средствах применяется Эозин [14].

Таблица 2. Условные константы диссоциации БФК и систем ПГМГ - БФК.

№ на спектре	Реагент	$C(\text{БФК}) : C(\text{ПГМГ})$	$pK_{\text{усл}}$
1	БФК	-	$6,27 \pm 0,08$
2	ПГМГ - БФК	8	$4,48 \pm 0,05$
3	ПГМГ - БФК	16	$4,74 \pm 0,06$
4	ПГМГ - БФК	100	$6,35 \pm 0,09$
5	ПГМГ - БФК	500	$6,28 \pm 0,10$
6	ПГМГ - БФК	1000	$6,29 \pm 0,12$

Таблица 3. Результаты определения ПГМГ с эозином ($P = 0,95, n = 3$).

Экспериментальные точки	Введено, $C_{\text{ист}}$, мг/л	Найдено C_x , мг/л	$\bar{X} \pm \Delta X$, мг/л
1	1,6	0,8; 0,9; 1,0	$0,9 \pm 0,1$
2	1,8	2,3; 2,5; 2,4	$2,4 \pm 0,1$
3	2,2	3,3; 3,3; 3,2	$3,2 \pm 0,1$
4	3,0	5,7; 5,6; 5,7	$5,6 \pm 0,1$
5	4,4	3,4; 3,4; 3,2	$3,3 \pm 0,1$
6	5,6	7,8; 7,7; 7,7	$7,7 \pm 0,1$
7	7,2	7,0; 6,8; 6,9	$6,9 \pm 0,1$
8	8,8	7,9; 7,8; 7,8	$7,8 \pm 0,1$

Таблица 4. Результаты регрессионного анализа

Вид калибровки	Интервал концентраций, мг/л	Достоверность аппроксимации, R	«Mandel-тест»
Линейная	0,6-10,0	0,849	$7,828_{(\text{расч.})} > 4,667_{(\text{теор})}$
Квадратичная	0,6-10,0	0,887	

Результаты определения ПГМГ в модельных растворах по методике [21] с красителем эозином ($C(\text{Эозина}) = 4,0 \cdot 10^{-4}$ мг/л) в глициновом буферном растворе ($pH=3,5$) приведены в табл. 3.

Точки 1-8 (рис.9) – истинные значение ПГМГ в растворе; C_1-C_8 – количество ПГМГ, определенное по градуировочному графику методом линейной регрессии.

Аналитические границы определения ПГМГ методом градуировочной прямой найдены с помощью калибратора ISO 11843 (EXCEL). Параметры линейной и квадратичной регрессионной модели калибровки и проверка на линейность по данным средних значений, с использованием Mandel-теста [22], приведены в табл.4.

Согласно Mandel-теста, расчетное значение остаточных квадратичных отклонений линейной и квадратичной калибровок больше теоретического, что дает основание заключить о нелинейности градуировки и невозможности использования линейной калибровки методом градуировочного графика по [21] для определения ПГМГ с эозином.

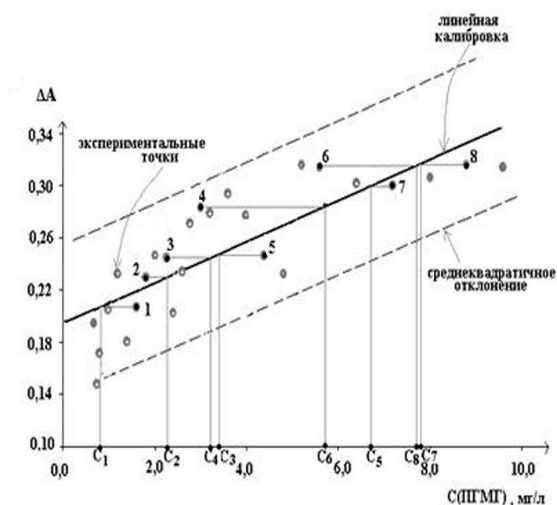


Рис. 9. Зависимость оптической плотности ассоциата ПГМГ - Эозин, $C_{Эозин} = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $\lambda = 535 \text{ нм}$, $l = 2 \text{ см}$, глициновый буфер, $\text{pH} = 3,50$, раствор сравнения – краситель.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПГМГ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ.

Нами разработана методика количественного определения ПГМГ с БФК в водных растворах в две стадии. На первой стадии проводили предварительную оценку концентрации ПГМГ по линейному градуировочному графику (рис.10).

На второй определяли точную концентрацию в растворе по градуировочному графику, полученному обработкой экспериментальных данных с использованием уравнения полинома 2-й степени [23-25].

Из раствора «Полидеза» (ПД) (ТУ 9392-018-46907113-2002) с содержанием активного вещества $\approx 20\%$, двукратным разбавлением получали рабочий раствор концентрации $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$: в колбу на 100 см^3 помещали 1 см^3 раствора ПД (раствор № 1), отбирали 5 см^3 раствора № 1 и доводили до метки в колбе на 100 см^3 (рабочий раствор). В мерную колбу на 25 см^3 отбирали $x \text{ см}^3$ рабочего раствора ПД (точки X, Y рис. 10), добавили 1 см^3 раствора БФК ($C = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) и 5 см^3 ацетатного буфера ($\text{pH} = 5,50$), через 2 часа определяли оптическую плотность ($l = 2 \text{ см}$, $\lambda = 583 \text{ нм}$) на спектрофотометре SPECORD M 40. За величину оптической плотности брали среднее арифметическое значение 3-х показаний.

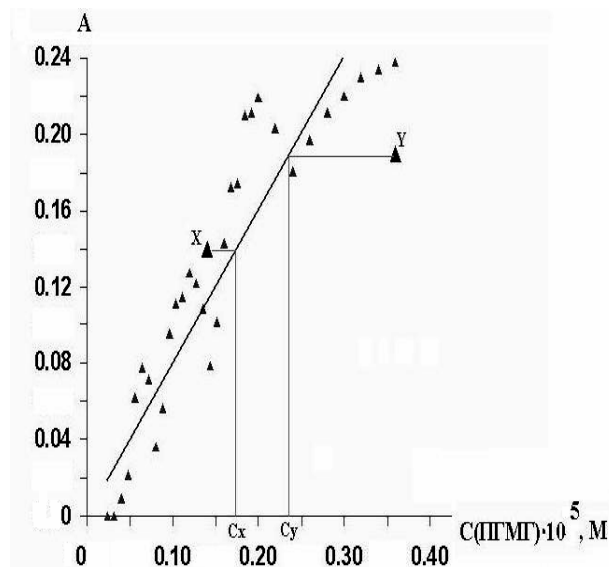


Рис. 10. Зависимость оптической плотности системы ПГМГ-БФК от $C_{ПГМГ}$, $C_{БФК} = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $\lambda = 583 \text{ нм}$, $l = 2 \text{ см}$, ацетатная буферная смесь, $\text{pH} = 5,50$, коэффициент корреляции линейной калибровки 0,844.

По калибровочному графику (рис. 3) находили концентрацию ПГМГ в ПД, калибровочный график построили с использованием ПГМГ, содержание основного вещества 94% , ТУ У 25274537.004-98. Точкам X, Y (рис. 10) отвечают значения $\Delta A = 0,140$; $0,190$ и $C_{ПГМГ} (C_X = 0,17; C_Y = 0,24) \cdot 10^{-5} \text{ M}$ соответственно. Предварительно найденная концентрация ($C_{ПГМГ}^{np}$) ПГМГ в растворе ПД: $C_{ПГМГ}^{np} = 0,021 \text{ M}$, $w, \% \approx 21 \pm 5\%$ ($P=0,95$, $n=3$).

Для точного определения ПГМГ в растворе ПД, по предварительно найденной $C_{ПГМГ}^{np} = 0,021 \text{ M}$ в ПД, приготовили рабочий раствор с концентрацией $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Объемы рабочего раствора ПД (V_X) для определения концентрации ПГМГ по градуировочной кривой (рис. 3) ($C_{БФК} : C_{ПГМГ} = (8 - 56) : 1$), соответствуют $V_X = 2 - 12 \text{ см}^3$.

Провели серию из 10 измерений: в колбы емкостью 25 см^3 вносили 1 см^3 раствора БФК ($C = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) и 5 см^3 ацетатного буфера ($\text{pH} = 5,50$), добавляли рабочий раствор ПД с шагом 1 см^3 , доводили до метки дистиллированной водой.

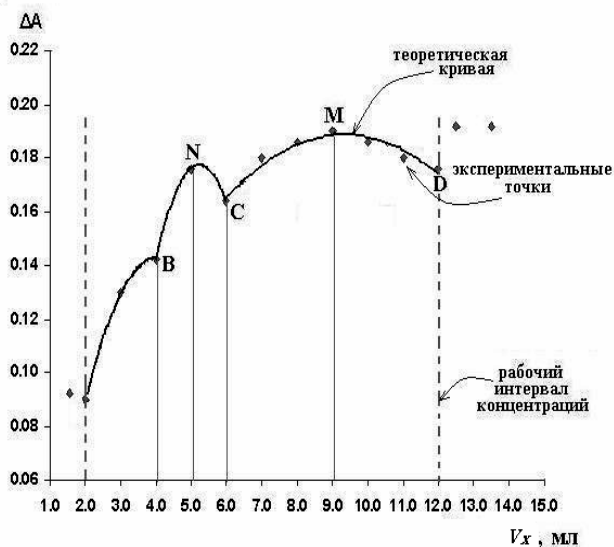


Рис. 11. Зависимость ΔA (форма R^2) от V_x , $C_{\text{БФК}} = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $\lambda = 582 \text{ нм}$, $l = 2 \text{ см}$, ацетатная буферная смесь, $\text{pH} = 5,50$.

Аналитические характеристики определения ПГМГ в водных растворах приведены в таблице 5.

Для определения точной концентрации ПГМГ использованы экстремальные точки (минимумы – В, С и максимум – N) на кривой (рис. 11).

Концентрация ПГМГ (табл. 6) в данных точках соответствует экстремальным точкам калибровочной кривой (рис. 3).

Математическая обработка полученных значений проведена с использованием полинома 2-й степени. Зависимость ΔA системы ПД– БФК от V_x , имеет отчетливые минимумы оптической плотности (рис. 11).

Таблица 5. Аналитические характеристики кривой (рис.11) для определения ПГМГ с БФК.

Параметры кривой полинома 2-й степени	
Интервал концентраций ПГМГ, $\cdot 10^5 \text{ M}$	Достоверность аппроксимации, R
0,08-0,14	0,996
0,14-0,24	1,000
0,24-0,48	0,934

Таблица 6. Определение концентрации ПГМГ в растворе «Полидеза», ($P=0,95$, $n=3$).

$C_x \cdot 10^5, \text{ M}$ (экстремальные точки)	$V_x, \text{ см}^3$ в экстремальных точках (рис.11)	$C_{\text{ПГМГ}}^m \cdot 10^2, \text{ M}^*$	w (ПГМГ в ПД), %	$\bar{X} \pm \Delta X$	S_r

ВЫВОДЫ

1. Показано, что добавление полиэлектролитов в водные растворы красителей вызывает изменение химико-аналитических свойств системы ПГМГ - БФК, характерное для процессов ассоциации. При этом эффективность ассоциации зависит от соотношения концентраций молекул красителей и полиэлектролита.

2. С помощью спектрофотометрического, рефрактометрического, турбидиметрического и кондуктометрического методов анализа установлены условия образования и составы ионных ассоциатов бромфеноловый красный – полигексаметиленгуанидин: $(\text{ПГМГ})_n = 56 \cdot 8 \cdot R^2 \cdot (\text{HR}^{1-})_x$ ($x = 1, 8, 16, 46$). Поведение ассоциатов ПГМГ - БФК в растворах аналогично системам интерполиэлектролитных комплексов.

3. При определении ПГМГ в водных растворах необходимо учитывать его поведение в системе с ОР, оценка порядка содержания может быть проведена по линейному градуировочному графику, а количественное определение только по уравнению полинома 2-й степени.

4. Разработана методика спектрофотометрического определения ПГМГ в водных растворах дезинфицирующих средств.

Методика обеспечивает точное определение массовой концентрации ПГМГ в диапазоне $(0,1-0,5) \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

0,16 (B)	4,0	2,00	17,9	18,1±0,4	0,02
	3,9	2,05	18,4		
	4,0	2,00	17,9		
0,20 (N)	5,0	2,00	17,9	17,7±0,6	0,04
	5,2	1,92	17,2		
	5,0	2,00	17,9		
0,24 (C)	6,0	2,00	17,9	17,8±1,0	0,02
	5,7	2,05	18,4		
	6,3	1,90	17,1		

* концентрацию ПГМГ в ПД рассчитывали с учетом разбавления, $C_{\text{ПГМГ}}^m = \frac{C_x \cdot 10^4 \cdot 25}{V_x \cdot 5}$

где C_x – концентрация ПГМГ, найденная по калибровочному графику, М (рис. 3);

V_x – объем рабочего раствора ПД, в экстремальных точках (рис.11), см³;

Согласно разработанной нами методики, точная концентрация ПГМГ в растворе ПД равна 17,9±0,7 % (P=0,95, n=3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. Алма - Ата: Наука. - 1977. – 264 с.

2. Праздничная О.В., Юргенс И.Д., Кораблева С.В. и др. Трехкомпонентные интерполимерные комплексы с низкомолекулярным посредником – некоторые особенности надмолекулярной структуры // Высокомогл. соед. Сер. А. - 1994. - Т. 36. - № 8. - С. 1316 - 1321.

3. Родин В.В, Харенко А.В, Кеменова В.А Структура и свойства интерполимерных комплексов как полимерных носителей биологически активных соединений // Коллоид. журнал. - 1996. - Т. 58. - № 5. - С. 659 - 667.

4. Карибьянц Н.С., Филиппова О.Е., Стародубцев С.Г. Конформационные переходы в интерполимерных комплексах гель полиметакриловой кислоты – полиэтиленгликоль // Высокомогл. соед. Сер. Б. - 1995. - Т. 37. - № 8. - С. 1386 - 1391.

5. Рогачева В.Б., Превыш В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. Интерполимерные реакции между сетчатыми и линейными полиэлектролитами // Высокомогл. соед. Сер. А. - 1988. - Т. 30. - № 10. - С. 2120 - 2127.

6. Челушкин П.С., Лысенко Е.А., Бронич Т.К., Эйзенберг А., Кабанов В.А., и др. Устойчивость интерполиэлектrolитных полистирол

- блок - поли - N - этил - 4 - винилпиридиний бромида и полиметакрилата натрия // Структура и динамика молекулярных систем. Выпуск X. - 2003. – Часть 1. - С.4 - 51.

7. Панарин Е.Ф., Копейкин В.В. Биологическая активность синтетических полиэлектролитных комплексов ионогенных поверхностно - активных веществ // Высокомогл. соед. Сер. С. - 2002. - Т. 44. - № 12. - С. 2340 - 2351.

8. Шакирова Д.Ф., Шилова С.В., Билалов А.В., Третьякова А.Я., Барабанов В.П. Структурные изменения ассоциатов сильнозаряженный полиэлектролит поверхностно - активный противоион в водно - спиртовых растворах // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2002. – Т. 3. – № 11. – С. 193 - 197.

9. Иванов В.М., Мамедова А.М. Влияние ПАВ на кислотно - основные и цветометрические характеристики пирогаллолового красного и бромпирогаллолового красного // Вестн. Моск. ун - та. Химия. - 2002. - Т. 43. - № 5. - С. 291 - 296.

10. Иценко А.А., Шаповалов С.А. Разнородная ассоциация ионов красителей // Журнал прикладной спектроскопии. – 2004. - № 71. - С. 557 – 580.

11. Кулагина Е.М., Потапова М.В., Курмаева А.И., Барабанов В.П. Образование комплекса полиамфолит - катионный ПАВ // Химия и

компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. - 2001. - № 4. - Ч. 1. - С. 31 - 34.

12. Вережников В.Н., Минькова Т.В., Пояркова Т.Н. Синтез полимеров на основе N, N - диметиламиноэтилметакрилата и их флокулирующая способность // Конденсированные среды и межфазные границы. - 2005. - Т. 7. - № 4. - С. 424 - 429.

13. Водорозчинні полімери як аналітичні реагенти / Чмиленко Ф.О., Жук Л.П., Чмиленко Т.С., Мікуленко О.В., Терещенко О.В. // Вопросы хим. и хим. технологи. - 2005. - № 6. - С. 31-42.

14. Гембицкий П.А., Воинцева И.И. Полимерный биоцидный препарат полигексаметиленгуанидин. - Запорожье: Полиграф, 1998. - 44 с.

15. Чмиленко Т.С., Терещенко О.В., Чмиленко Ф.А. Образование ассоциата бромкрезоловый пурпурный - катионное ПАВ // Вісн. Дніпропетр. держ. ун - ту. Хімія. - 2006. - № 6. - С. 75 - 79.

16. Хохлов А.Р., Дормидонтова Е.Е. Самоорганизация в ионсодержащих полимерах // Успехи физ. наук. - 1997. - Т. 167. - № 2. - С. 113 - 128.

17. Чмиленко Т.С., Терещенко О.В., Чмиленко Ф.А. Спектрофотометрическое исследование агрегации хлорфенолового красного в присутствии хлорида полигексаметиленгуанидиния // Вопросы хим. и хим. технологии. - 2007. - № 5. - С. 16 - 21.

18. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. - М.: Химия, 1983. - 248 с.

19. M. Le Bret. Twist and writhing in shortcircular DNA according to first order elasticity// Biopolymers. - 1984. - V. 23. - P. 1835 - 1867.

20. Билалов А.В., Манюров И.Р., Третьякова А.Я., Барабанов В.П. Переход клубок - глобула в водных растворах кватернизованных производных поли - 4 - винилпиридина и додецилсульфата натрия // Высокомолек. соед. Сер. А. - 1996. - Т. 38. - № 1. - С. 94 - 102.

21. Методические рекомендации "Контроль качества и безопасности минеральных вод по химическим и микробиологическим показателям" № 96 - 225, М.: Химия. - 1997. С. 54.

22. Van Loco J., Elskens M.T., Beernaert H. Linearity of calibration curves: use and misuse of

the correlation coefficient // Accreditation and Quality Assurance: Journal for Quality Comparability and Reliability in Chemical Measurement. - 2002. - V. 7. - № 7 - P. 281 - 285.

23. Шараф М.А., Иллман И.Л., Ковальски Б.Л. Хемометрика. Ленинград: Химия. - 1989. - 272 с.

24. Lowell M. Schwartz. Nonlinear Calibration // Analytical chemistry. - 1977. - V. 49. - P. 2062 - 2068.

25. Родионова О.Е., Померанцев А.Л. Хемометрика: достижения и перспективы // Успехи химии. - 2006. - Т. 75, № 4. - С. 302 - 306.