

Modification of Silica and Cellulose Surface by Polyhexamethyleneguanidine Hydrochloride and Its Determination

O.O. Siryk[†], V.N. Losev[‡], S.L. Didukh[‡], E. V. Elsuf'ev[‡], A.K. Trofimchuk^{*§}

[†] F.D. Ovcharenko Institute of Bio-Colloid Chemistry of NAS of Ukraine, Kyiv, Vernadsky Ave, 42, 03142, Ukraine;

[‡] Kristall Research and Engineering Center, Siberian Federal University, Svobodnyi pr. 79, Krasnoyarsk, 660041 Russia;

[§] Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, 12, Lva Tolstogo str, 01033 Ukraine; *e-mail: aktrof@ernv.biz

Received: January 31, 2018; Accepted: March 29, 2018

DOI: 10.17721/moca.2018.xx-xx

The adsorption of polyhexamethyleneguanidine hydrochloride (PHMG HC) from aqueous solutions on silica and crystalline cellulose (CC) surfaces in batch and dynamic modes have been studied. The formation of PHMG sorbates is due to an interaction of highly basic amino groups of PHMG ($pK_a = 13.5$), which are protonated in wide range pH and capable of forming hydrogen bonds with a hydroxylated surface. Quantitative sorption of PHMGH on silica gels occurs in the pH range 2-8 while on CC – only in the pH range 6-9. This difference in PHMG sorption behavior can be explained by different bond strengths, since the pK_a of silica gel hydroxyl groups is 7.1, and CC is 10, 12 – for the secondary groups and 14 – for the primary groups. By a capillary electrophoresis method, it has been shown that there is a tendency for more "light" polyguanidine oligomers to concentrate on silica, with their subsequent displacement by more "heavy" oligomers that do not desorb even from concentrated HCl solutions. Sorption of PHMG on cellulose, unlike silica, is completely reversible. The use of cellulose for preconcentration of PHMG with its subsequent determination in a sorbent phase by sorption-photometric, colorimetric and test-methods, as well as photometric method in solution after desorption (limit of detection = 0.012 mg/l) is proposed.

Keywords: silica, cellulose, sorption, polyhexamethyleneguanidine hydrochloride, photometry

Закономерности модифицирования поверхности кремнеземов и целлюлозы полигексаметиленгуанидин гидрохлоридом и его определение

Е.А. Сирьк[†], В.Н. Лосев[‡], С.Л. Дидух[‡], Е.В. Елсуфьев[‡], А.К.Трофимчук^{*§}

[†] Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины, бульв. В.И. Вернадского, 42, Киев, 03132;

[‡] Научно-исследовательский инженерный центр "Кристалл" Сибирского федерального университета, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041;

[§] Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64, Киев, Украина, 01033;

*e-mail: aktrof27@gmail.com

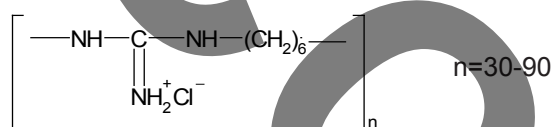
Поступила: 31 января 2018 г; Принята: 29 марта 2018 г

DOI: 10.17721/moca.2018.xx-xx

Изучены закономерности сорбции полигексаметиленгуанидин гидрохлорида (ПГМГХ) в водных растворах на поверхности силикагелей и кристаллической целлюлозы (КЦ) в статическом и динамическом режимах. Образование сорбатов ПГМГХ обусловлено взаимодействием высокоосновных аминогрупп ПГМГХ ($pK_a = 13.5$), протонированных в широком диапазоне pH растворов и способных к образованию водородных связей с гидроксильной поверхностью. Количественная сорбция ПГМГХ на силикагелях происходит при pH растворов 2-8, в то время как на КЦ только при pH 6-9. Такое различие в сорбционном поведении ПГМГХ можно объяснить разной прочностью связей, так как pK_a гидроксильных групп силикагеля составляет 7.1, а КЦ – 10, 12 и 14. Методом капиллярного электрофореза показано, что существует тенденция концентрирования на кремнеземах более "легких" олигомеров полигуанидина, с последующим их вытеснением более "тяжелыми" олигомерами, которые не десорбируются даже из концентрированных растворов HCl. Сорбция ПГМГХ на целлюлозе, в отличие от кремнезема, является полностью обратимой. Предложено использование целлюлозы для предварительного концентрирования ПГМГХ с его последующим определением в фазе сорбента сорбционно-фотометрическим, цветометрическим и тест-методами, а также фотометрически в растворе после десорбции с пределом обнаружения 0.012 мг/дм³.

Ключевые слова: кремнеземы, целлюлоза, сорбция, полигексаметиленгуанидин гидрохлорид, фотометрия

ПГМГХ является биоцидным препаратом 4-ой группы токсичности и широко используется в медицине для обеззараживания воды, медицинских инструментов и оборудования. ПГМГХ хорошо растворим в воде (37% при 20°C [1]) и, являясь сравнительно безопасным соединением, составляет основу ряда технических обеззараживающих моющих средств. Недостатком ПГМГХ является склонность к адгезии, что требует постоянного контроля его содержания, особенно на уровне ПДК и ниже. Другим аспектом применения ПГМГХ является его закрепление на поверхности неорганических оксидов с целью получения промежуточного слоя для последующей фиксации анионных красителей, используемых в качестве их новых аналитических форм [2]. Основным критерием выбора ПГМГХ линейного строения:



является пространственное расположение первичных аминогрупп в гуанидиновой группировке, которое не только создаёт благоприятные условия для образования многоцентровых водородных связей, но позволяет иметь и первичные аминогруппы, не связанные с поверхностными гидроксильными группами. Кроме того, ПГМГХ – полиэлектролит, который является более сильным органическим основанием ($pK_a = 13.5$), чем полиэтиленимин ($pK_a = 10$) [3]. Поэтому аминогруппы ПГМГХ протонированы в широком диапазоне pH растворов и способны к образованию водородных связей с гидроксильной поверхностью неорганических оксидов и OH-группами целлюлозы.

Немаловажное влияние на образование поверхностного полиаминного слоя оказывает матрица. Неорганические оксиды имеют различные модификации, характеризуются огромным разнообразием по структуре, удельной поверхности, размером пор, диаметру частиц и количеству поверхностных гидроксильных групп.

Выяснение закономерностей сорбции ПГМГХ в зависимости от свойств матрицы и его олигомерного состава является важным фактором как при разработке методик определения его микроколичеств в воде, так и при модифицировании поверхности сорбентов с целью создания новых твердофазных аналитических форм реагентов, предназначенных для твердофазного сорбционно-фотометрического (люминесцентного) определения соединений.

Аналитические возможности определения как концентраций ПГМГХ, так и сорбатов, фиксированных на поверхности матрицы модифицированной ПГМГХ, можно значительно

расширить при реализации количественного элюирования анализируемых соединений в раствор. Поставленную цель можно достичь при образовании на поверхности матрицы малопрочных водородных связей между ПГМГХ и гидроксильными группами поверхности матрицы. В настоящем исследовании в качестве матрицы использована кристаллическая целлюлоза (КЦ) у которой pK_a вторичных гидроксильных групп составляет 10, 12 и 14 для первичных [4]. Это значительно ниже, чем pK_a гидроксильных групп силикагелей, составляющих 7.1 [5].

Экспериментальная часть

Реагенты. Исследования сорбции ПГМГХ проводили на кремнеземах с различной удельной поверхностью и пористостью (табл.1), а также кристаллической целлюлозе (фирмы «Merck», с размером частиц 60 μm – 0.02 mm).

Таблица 1. Используемые кремнезёмы и характеристики их поверхности.

Наименование, марка	$S_{уд}$, м ² /г	d_p , нм
Силохром С-80	≈ 80*	50**
Силохром С-120	≈ 120*	35**
Silica gel 60	270***	6***

*согласно паспортным данным, **по данным [6], ***согласно нашим данным, определенным методом БЭТ.

Использованы опытные образцы ПГМГХ с $n=30-90$, синтезированные Институтом экологических проблем (г.Москва, Россия) и Шосткинским химкомбинатом (Украина). Стандартные растворы готовили по точной навеске, рабочие – разбавлением стандартных растворов непосредственно перед анализом.

Буферный раствор с pH 6.86 готовили из стандарт-титра $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$. Все растворы готовили на дистиллированной воде.

Раствор зозина-К (0.065%) готовили растворением точной навески красителя в дистиллированной воде.

Анализ состава растворов ПГМГХ проводили методом капиллярного электрофореза. Для этого аликвоту исследуемого раствора ПГМГХ вводили в центрифужную пробирку Эппендорфа емкостью 1.5 см³, добавляли буферную смесь и органический растворитель (при необходимости) и помещали в центрифугу. Выдерживали 10 минут при частоте вращения 3000 об/мин. Затем пробирку помещали в автосамплер установки для капиллярного электрофореза и проводили анализ.

Анализ выполнялся на приборе Капель 105 («Люмекс», г.Санкт-Петербург, Россия), снабженном фотометрическим детектором с переменной длиной волны 190-380 нм и гидравлической

системой ввода пробы. Использовали кварцевый капилляр с внешним полиимидным защитным покрытием. Размеры капилляра: внутренний диаметр 50 мкм; внешний диаметр 375 мкм; общая длина капилляра 75 см; расстояние до детектора 65 см. Термостабилизация капилляра осуществлялась при 20°C.

Изучив электронные спектры полигуанидинов, выбрали рабочую длину волны детектирования 200 нм. На разрешающую способность электрофореза влияют многие параметры процесса. При выборе оптимальных условий проведения анализа, руководствовались следующими критериями: рабочее напряжение варьируется таким образом, чтобы получаемые хроматографические пики были достаточно узкие и симметричные; ток при этом не должен превышать критических значений (200 мкА); время проведения анализа должно быть достаточным для хорошего разделения компонентов. Активирование поверхности капилляра проводилось промыванием его 0.1M NaOH, дистиллированной водой, электрофоретическим буферным раствором. Результаты экспериментов обрабатывали, используя программу «МультиХром» для Windows-95\98\NT. Количество вводимого в капилляр вещества определяется продолжительностью ввода пробы и давлением в системе ввода пробы.

Необходимую кислотность и pH создавали добавлением 0.1 M HCl и 0.1 M NaOH и контролировали pH-метром-милливольтметром pH-150M со стеклянным электродом.

Для получения спектров диффузного отражения использовали спектрофотометр Specord M-40 (Германия).

Содержание ПГМГХ определяли титриметрически по методике, описанной в [7], и фотометрически по методике [8].

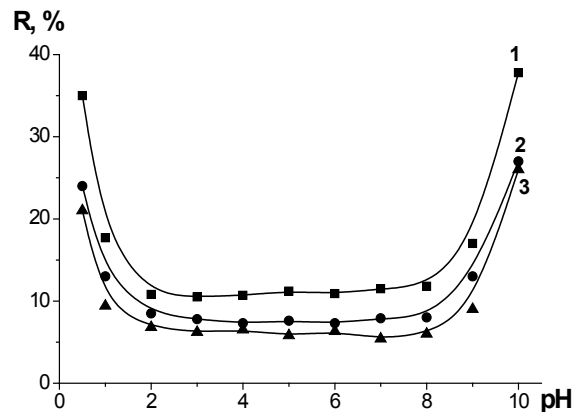
Результаты и их обсуждение

Исследование влияния кислотности среды на степень извлечения ПГМГХ. Как видно из рис. 1, в интервале pH=2-8 степень извлечения ПГМГХ постоянно независимо от типа силикагеля. При pH<2 происходит усиленная протонизация и образование на поверхности полимолекулярных слоёв ПГМГХ, которые удаляются при обработке модифицированной поверхности растворами при pH 2-8. При pH>8 начинается постепенное растворение кремнезёма, происходит разрыхление и разрушение поверхностного слоя, что приводит к увеличению поверхности кремнезёма и, как следствие, к увеличению степени извлечения ПГМГХ.

При повторной обработке поверхности силикагеля с сорбированным ПГМГХ в этих же условиях его поверхностная концентрация практически не меняется. Это свидетельствует о том, что уже при однократной обработке

силикагеля раствором ПГМГХ достигается полное заполнение его поверхности.

Рис.1. Зависимость степени извлечения ПГМГХ силикагелями Силохром С-80 (1), С-120 (2), Merck 0.06-0.2 мм (3) от pH. (0.1 г сорбента, $C_{\text{ПГМГХ}} = 1 \text{ г/дм}^3$, $V_{\text{ПГМГХ}} = 10 \text{ см}^3$, $T = 298\text{K}$, $t = 30 \text{ мин}$).



Влияние поверхности силикагеля на степень извлечения ПГМГХ. Известно, что увеличение удельной поверхности силикагелей достигается уменьшением среднего диаметра пор и увеличением их количества. Между тем степень извлечения ПГМГХ на рассматриваемых сорбентах максимальна на сорбенте с минимальной удельной поверхностью (табл.1). Полученные результаты можно объяснить тем, что молекулы ПГМГХ, характеризующиеся большой молекулярной массой и длиной, в процессе сорбции на поверхности силикагеля закрывают собой узкие мезо- и макропоры. В результате этого общая поверхность, на которой возможно закрепление ПГМГХ, оказывается значительно меньше удельной поверхности кремнезёма.

Исследование сорбции полигуанидинов на поверхности диоксида кремния в зависимости от их молекулярной массы методом капиллярного электрофореза. Используя этот метод, авторы [9] показали, что коммерческие препараты ПГМГХ состоят из огромного количества молекул различной молекулярной массы. Нами для определения форм полигуанидинов, извлекающихся из водных растворов силикагелями, также использован метод капиллярного электрофореза, позволяющий разделить все присутствующие в смеси соединения, зарегистрировать последовательность их выхода и провести сравнительный анализ смеси различных полигуанидинов как до сорбции, так и после сорбции.

Эти исследования позволяют оценить влияние молекулярной массы полигуанидинов (n) на равновесный процесс, происходящий на границе раздела фаз раствор ПГМГХ – силикагель, т.е. на степень сорбции ПГМГХ.

Электрофоретическое определение ПГМГХ представляет собой сложную задачу, поскольку ПГМГХ в водных растворах находится в виде положительно заряженных ионов, которые сорбируются на отрицательно заряженной стенке кварцевого капилляра, что искажает электрофореграмму. Поэтому актуальным остается вопрос варьирования значений pH и ионной силы буферного раствора. После проведения серии экспериментов электрофоретического разделения полигуанидинов (на примере ПГМГХ) установили оптимальное значение pH = 6.86.

В оптимальных условиях анализа водных растворов полигуанидинов с использованием капиллярного электрофореза нами изучена их сорбция силикагелями в динамическом и статическом режимах.

Для сорбции полигуанидинов в динамическом режиме в стеклянную миниколонку (внутренний диаметр 3 мм и высотой 10 см) помещали 0.2 г силикагеля (фирмы Merck: Grade 10184, фракция 0.063-0.2 мм, диаметр пор 100 Å, площадь поверхности 300 м²/г; Grade 7734, фракция 0.063-0.2 мм, диаметр пор 60 Å, площадь поверхности 550 м²/г), через который с помощью перистальтического насоса прокачивали по 10 см³ водных растворов полигуанидинов со скоростью 0.5-2 см³/мин. Было установлено, что количественная сорбция полигуанидинов наблюдается при минимальных скоростях движения растворов (0.5-0.7 см³/мин). Увеличение скорости движения растворов приводит к уменьшению степени сорбции.

Для выявления особенностей сорбции поли-

гуанидинов в динамическом режиме осуществляли следующий способ отбора проб на анализ: первый отбор – при прохождении первых миллилитров раствора; второй отбор – после прохождения половины объема раствора; третий отбор – при прохождении последних миллилитров раствора.

Из приведенных на рис.2 электрофореграмм видно, что при сорбции ПГМГХ из водного раствора в первую очередь наблюдается (рис. 2б) практически количественная сорбция олигомеров малой и средней молекулярной массы, которым отвечают пики на электрофореграмме с временами удерживания 24-36 минут (рис. 2а). В тоже время наблюдается незначительная сорбция олигомеров средней и большой молекулярной массы, которым отвечают пики на электрофореграмме с временами удерживания 36-45 минут. После прохождения половины объема раствора ПГМГХ в анализируемой фракции раствора присутствуют олигомеры малой и средней молекулярной массы, интенсивность пиков (рис.2в) которых, превышает соответствующие интенсивности на электрофореграмме раствора ПГМГХ до сорбции. Такой вид электрофореграмм может говорить о том, что на силикагеле наблюдается концентрирование олигомеров малой и средней молекулярной массы, и их последующее вытеснение олигомерами средней и большой молекулярной массы. Анализируя электрофореграмму, полученную при анализе последней фракции раствора ПГМГХ (рис. 2г), можно заключить, что тенденция концентрирования более «легких» олигомеров, с последующим их вытеснением более «тяжелыми» олигомерами, сохраняется.

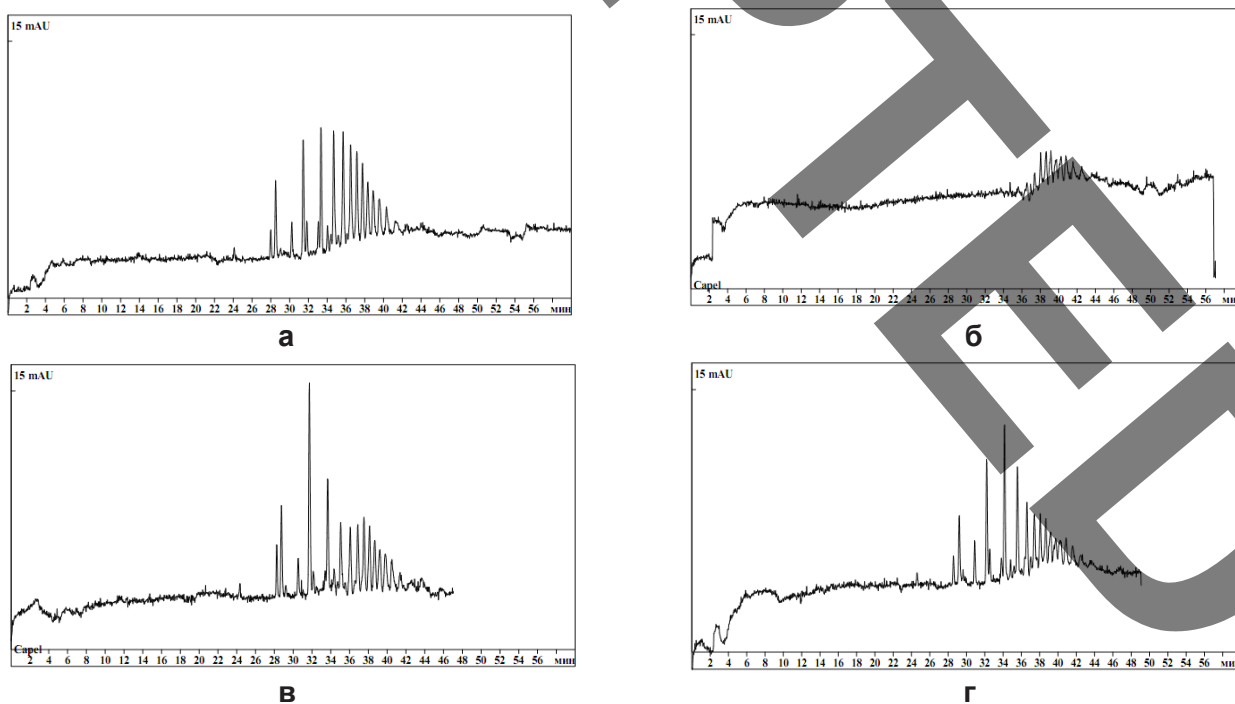


Рис.2. Электрофореграмма растворов ПГМГХ: а – до сорбции, б – 1-ый отбор, в – 2-ой отбор, г – 3-ий отбор; $C_{\text{ПГМГХ}}$ (до сорбции) = 1 г/дм³.

Из [10] известно, что на начальной стадии адсорбции полиэлектролитов доминирует диффузионный фактор, поэтому сначала поверхность будет покрыта преимущественно «легкими» молекулами из-за более высокой скорости диффузии. Последующее замещение может происходить по двум механизмам: через «прямой контакт» (адсорбируясь длинные молекулы вытесняют некоторые короткие молекулы) и дополнительной реконформации (расправляющиеся молекулы замещают некоторые соседние молекулы).

Устойчивость удерживания полигуанидинов на поверхности силикагелей проверяли введением в динамическом режиме хлорида натрия, различной концентрации, контролируя при этом олигомерные формы полигуанидинов в десорбируемых растворах.

Изучение десорбции полигуанидинов в динамическом режиме проводили используя 0.2 г силикагеля с сорбированным ПГМГХ в динамическом режиме, помещенного в миниколонку. Через колонку с помощью перистальтического насоса прокачивали по 10 см³ водных растворов хлорида натрия при тех же скоростных режимах что и проведении сорбции полигуанидинов - 0.5-0.7 см³/мин.

Анализ полученных электрофореграмм указывает на то, что с помощью растворов хлорида натрия осуществляется преимущественно десорбция олигомеров полигуанидинов малых и средних молекулярных масс. Десорбция полигуанидинов больших молекулярных масс отсутствует или мала (неразрешима с помощью электрофоретического определения).

Сорбция полигуанидинов в статическом режиме проводилась следующим образом. В градуированную пробирку объемом 20 см³ помещали 10 см³ водного раствора ПГМГХ или приготовленного с добавлением фосфата или сульфата натрия для создания необходимой ионной силы, добавляли 0.2 г силикагеля и встряхивали в течение 10-30 мин.

Исследование сорбции различных олигомерных форм полигуанидинов силикагелями, характеризующимися одинаковым фракционным составом, но различными диаметрами пор, показало, что на силикагеле с большим диаметром пор (100 Å) сорбируются преимущественно олигомеры с большой молекулярной массой, а на силикагелях с меньшим диаметром пор (40, 60 Å) – олигомеры с малой и средней молекулярной массой. Эти данные подтверждают высказанные выше суждения о расположении молекул ПГМГХ на поверхности кремнезёмов с различным диаметром пор.

Из приведенных данных следует, что сорбция полигексаметиленгуанидинов на поверхности кремнезёмов является сложным процессом, зависящим от топологии поверхности, располо-

жения и концентрации гидроксильных групп, молекулярного веса олигомерных форм и их концентрации. Для полиаминов с малой молекулярной массой (низким значением n) процесс сорбции является обратимым, однако с увеличением n десорбция ПГМГХ не происходит даже при действии концентрированной хлористоводородной кислоты.

Сорбция ПГМГХ на поверхности кристаллической целлюлозы также происходит преимущественно за счет образования водородных связей между её гидроксильными группами и аминогруппами полимера [11]. Однако если количественная сорбция ПГМГХ из водных растворов на силикагеле происходит в интервале рН равном 2-8, то на КЦ только при 6-9. Такое различие в сорбционном поведении ПГМГХ можно объяснить разной прочностью связей на этих носителях.

Различие в прочности связи ПГМГХ на силикагеле и кристаллической целлюлозе подтверждает и то, что предварительно сорбированный полиамин на силикагеле лишь частично десорбируется раствором NaCl (рис.3 кр.1), тогда как с поверхности целлюлозы ПГМГХ десорбируется полностью (рис.3 кр.2). При этом извлечение ПГМГХ целлюлозой (в статическом режиме сорбции) из 0.05 М раствора NaCl составляет 65%, а из 0.01 М – 93%.

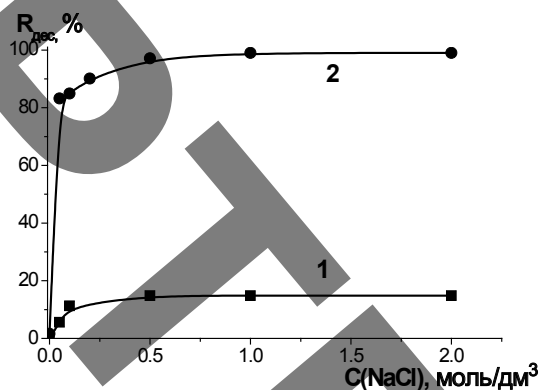


Рис. 3. Зависимость степени десорбции ПГМГХ с поверхности силикагеля и КЦ от концентрации C_{NaCl} : 1 – силкагель ($m_{СГ}=0.2$ г, $\tau_{дес}=60$ мин), 2 – КЦ ($m_{КЦ}=0.1$ г, $\tau_{дес}=60$ мин).

Изотермы адсорбции ПГМГХ на КЦ и СГ (рис. 4) имеют вид, характерный для полиэлектролитов с низкой плотностью заряда [12], и описываются уравнением Ленгмюра. Сорбционная емкость КЦ, определенная по горизонтальному участку изотермы сорбции, составляет 2.5 мг/г. Из представленных изотерм видно, что на обоих носителях ПГМГХ сорбируется количественно.

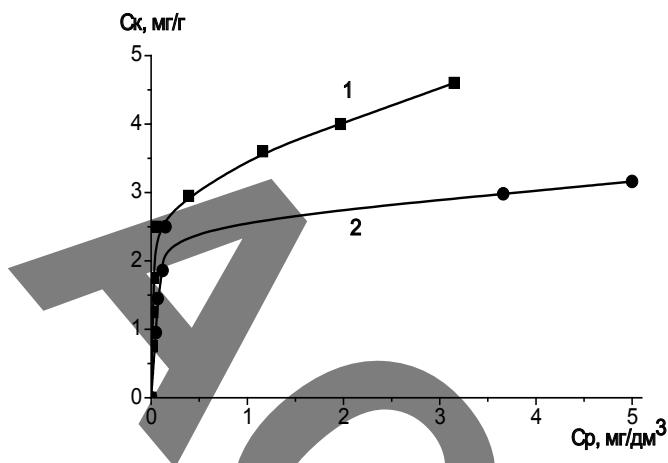


Рис.4. Изотермы сорбции ПГМГХ на силикагеле (1) и кристаллической целлюлозе (2) ($m_{\text{сорб.}}=0.1 \text{ г}$, $t_{\text{сорб.}}=60 \text{ хв}$, $\text{pH}\approx 6.5$).

Сорбцию ПГМГХ на КЦ в динамическом режиме проводили следующим образом: в колонку диаметром 8 мм помещали 0.3 г микрокристаллической целлюлозы и пропускали через нее раствор ПГМГХ ($\text{pH}=6.5$) со скоростью $\sim 1 \text{ см}^3/\text{мин}$. Концентрацию ПГМГХ после прохождения раствора определяли фотометрически. В результате исследований установлено, что в указанных условиях при сорбции ПГМГХ до концентрации ниже сорбционной емкости КЦ он извлекается количественно. Установлено, что в динамическом режиме десорбция ПГМГХ с поверхности КЦ 2М раствором NaCl происходит только на 50%. Количественная десорбция достигается при промывании колонки $10 \text{ см}^3 0.02 \text{ М НСl}$.

Возможности количественной сорбции ПГМГХ на КЦ и его последующей десорбции использованы нами для разработки методик его количественного определения.

Определение ПГМГХ в воде с использованием КЦ. При обработке сорбатов ПГМГХ на гидроксिलированных поверхностях анионными красителями наблюдается образование окрашенных ассоциатов на поверхности, причем существует линейная зависимость интенсивности окраски поверхности от количества полимера на поверхности [13].

Для разработки сорбционно-фотометрической методики определения ПГМГХ, сорбированного на КЦ, был выбран эозин, который используется для фотометрического определения полиаминов [8]. Кроме того, этот краситель взаимодействует с аминогруппами ПГМГХ и не образует окрашенных комплексов с металлами, присутствующими в природной воде.

Получение градуировочной зависимости цветности от концентрации ПГМГХ в воде проводили следующим образом. Навеску кристаллической целлюлозы массой 0.1 г контактировали при перемешивании с 25 см^3 раствора ПГМГХ в дистиллированной воде в течении 30 мин., равновесный

раствор декантировали и к адсорбату добавляли $10 \text{ см}^3 0.0065\%$ раствора эозина, который контактировали в течении 30 мин. Адсорбат отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до исчезновения окраски промывных вод. Высушивали при комнатной температуре и проводили измерения окраски твердой фазы фотометрически либо цветометрически.

В спектрах диффузного отражения образцов (рис.5) наблюдается максимум при 535 нм и существует линейная зависимость функции Кубелки-Мунка-Гуревича ($F(R)$) от концентрации ПГМГХ в растворе в области 0 – 4 $\text{мкг}/\text{см}^3$, которая описывается уравнением: $F(R)=0.169+0.049\cdot C(\text{ПГМГХ})$.

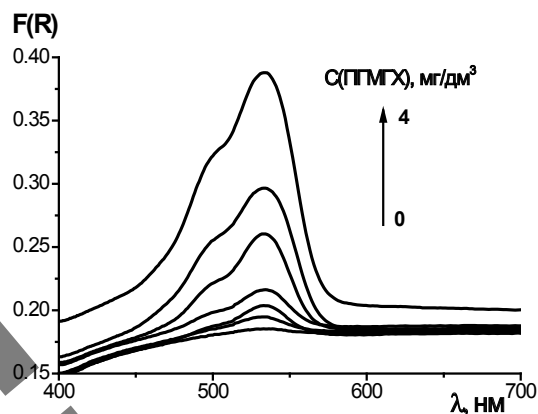


Рис.5. СДО сорбатов ПГМГХ на КЦ обработанных эозином от концентрации ПГМГХ ($\text{мкг}/\text{см}^3$).

Результаты определения ПГМГХ в модельных растворах методом «введено - найдено» с использованием КЦ и эозина методом СДО представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты определения ПГМГХ в модельных растворах с использованием КЦ и эозина ($n=3$, $P=0.95$).

C(ПГМГХ) мкг/см ³	C(ПГМГХ) _{найдено} мкг/см ³	
	СДО	Цветометрия
0.6*	0.71±0.11	0.78±0.17
1.2*	1.24±0.12	1.4±0.3
3.6*	3.50±0.17	3.4±0.6
2**	2.12±0.14	2.2±0.3

* дистиллированная вода, ** водопроводная вода

Образование окрашенных ассоциатов на поверхности позволяет использовать метод цветометрии. Образцы помещали в кювету и сканировали на офисном сканере с разрешением 300 dpi. Полученные файлы изображений цветовой шкалы были проанализированы в координатах RGB с помощью программы Adobe Photoshop. Для этого выделяли овальную область на изображении

образца, по которой проводили усреднение цвета и выбирали необходимый цветовой канал. Градуировочная зависимость построена в координатах «интенсивность наименее яркого канала (G) от концентрации ПГМГХ» и описывается убывающей экспонентой первого порядка (рис. 6). Данным методом можно определять от 0.4 мкг/см³ ПГМГХ.

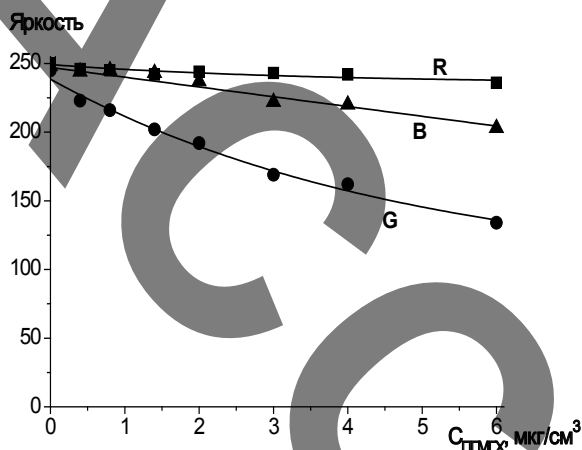


Рис.6. Зависимость R, G, B-составляющих окраски образцов ПГМГХ сорбированного на КЦ с эозином от концентрации ПГМГХ в растворе.

Поскольку интенсивность окраски поверхности зависит от количества ПГМГХ на поверхности, была создана тест-шкала для определения концентрации полимера в воде в статическом режиме, которая позволяет визуально определять концентрацию ПГМГХ в интервале 0.4 – 4 мкг/см³.

Разработана методика тест-определения концентрации ПГМГХ в динамических условиях. Навеску кристаллической целлюлозы массой 0.05 г помещали в колонку с диаметром 4 мм, при этом высота сорбента в колонке ~ 7 мм. Далее через колонку пропускали 25 см³ раствора, содержащего ПГМГХ, скорость пропускания ~ 0.1 см³/мин. После этого через сорбент пропускали 1 см³ 0.065% раствора эозина и промывали 5 см³ дистиллированной воды. Градуировочный график строили в координатах «высота окрашенного столбика от количества ПГМГХ». Результаты тест-определения ПГМГХ в динамическом режиме в модельных растворах с использованием КЦ и эозина представлены в таблице 3.

Литература

1. Гембицкий П.О., Воинцева И.И. Полимерный биоцидный препарат полигексаметиленгуанидин. Запорожье «Полиграф», 1998. С. 44.
2. Losev V.N., Buyko O.V., Trofimchuk A.K., Zuy O.N. Silica sequentially modified with polyhexamethylene guanidine and Arsenazo I for

После проведения сорбционного концентрирования ПГМГХ в динамических условиях десорбцию осуществляли пропусканием 10 см³ 0.02 М раствора HCl. Содержание полимера определяли фотометрическим методом с эозином с использованием методики [8], согласно которой определение ведут в присутствии фосфатного буфера с pH=6.86. Градуировочная зависимость описывается уравнением: $A = 0.0038 \cdot m(\text{ПГМГХ}) + 0.002$ (при $l=3$ см). Предел обнаружения, рассчитанный по уравнению $C_{\min} = 6S_0/b$, равен 0.012 мг/дм³ (при $V=500$ дм³). Результаты определения микроконцентраций ПГМГХ в модельных растворах после предварительного концентрирования целлюлозой представлены в таблице 4.

Таблица 3. Результаты тест-определения ПГМГХ в динамическом режиме в модельных растворах с использованием КЦ и эозина (n=3, P=0.95).

$V_{\text{раствора}}, \text{ см}^3$	$m(\text{ПГМГХ}), \text{ мкг}$	
	Введено	Найдено
25	40	41±8
100	40	39±7
200	40	38±8

Таблица 4. Результаты определения ПГМГХ в модельных растворах фотометрическим методом после десорбции с КЦ (n=3, P=0.95).

$V_{\text{раствора}}, \text{ см}^3$	$C(\text{ПГМГХ}), \text{ мкг/см}^3$	
	Введено	Найдено
250	0.120	0.12±0.04
500	0.050	0.053±0.006
1000	0.025	0.023±0.017

Таким образом, фотометрический метод определения ПГМГХ, с использованием КЦ для его концентрирования и последующей десорбции, является более чувствительным в сравнении с сорбционно-фотометрическим определением в фазе сорбента и позволяет определять его концентрацию значительно ниже ПДК.

preconcentration and ICP-OES determination of metals in natural waters. *Microchem. J.* 2015, 123, 84-89.

3. Жук Д.С., Гембицкий П.А., Каргин В.А. Успехи химии полиэтиленimina. *Успехи химии.* 1965, 34(7), 1249-1271.
4. Burkinshaw S.M. Physico-chemical aspects

of textile coloration. *Wiley*, 2016. P. 648.

5. Hair M.L., Hertl W. Acidity of surface hydroxyl groups. *J. Phys. Chem.* 1970, 74(1), 91–94.

6. Химия привитых поверхностных соединений. Под редакцией Г.В.Лисичкина, *Москва: Физматлит*, 2003. С. 592.

7. Инструкция № 4 по применению средства дезинфицирующего "Дезофан" производства ООО "Макферон", Россия на предприятиях мясной промышленности. *Москва*, 2005. С.10.

8. Крейнгольд С.У., Шестаков К.А. Определение N,N-бис(3-аминопропил)додециламина, катионных ПАВ и полигексаметиленгуанидина в дезинфицирующих средствах. *Дезинфекционное дело*. 2004, 1, 31–33.

9. Руднев А.В., Джераян Т.Г. Определение полигексаметиленгуанидина методом капиллярного электрофореза. *Журн. аналит. химии*. 2006,

61(10), 1086–1089.

10. Hoogeveen N.G., Cohen Stuart M.A., Fleer G.J. Polyelectrolyte adsorption on oxides II. Reversibility and exchange. *J. Colloid Interface Sci.* 1996, 182, 146–157.

11. Blackburn R.S., Harvey A., Kettle L.L., Payne J. D., Russel S.J. Sorption of poly(hexamethylenebiguanide) on cellulose: mechanism of binding and molecular recognition. *Langmuir*. 2006, 22(13), 5636–5644.

12. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. Пер. с англ. *Москва: "Мир"*, 1986. С.488.

13. Trofimchuk A.K., Maglyovana T.V., Leshchenko V.N. Development of the analytic form of reagents on the basis of silica gel impregnated with polyhexamethyleneguanidine chloride. *Polish J. Chem.* 2008, 82, 453–459.