УДК 543.053

Аналіз солей полігексаметиленгуанідіну у промисловій продукції електрохімічними методами

М.О.Куманьова, В.І.Ткач

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
49005, Дніпропетровськ - 5, пр. Гагаріна, 8

Поступила: Май 28, 2011 г. / Принята к публикации: Июнь 8, 2011 г.

Досліджена реакція взаємодії органічних катіонів полігексаметиленгуанідіну та гексаметилендіаміну з гетерополіаніоном $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ методом амперметричного титрування. Малорозчинні асоціати, що утворилися, були використані як електродноактивних речовин в пластифікованих мембранах іон-селективних електродів, обернених до органічних катіонів полігексаметиленгуанідіну. Запропоновані методики амперметричного та прямого потенціометричного визначення солей полігексаметиленгуанідіну, що відрізняються чутливістю, селективністю, експресністю і точністю.

M.O.Kumaniova, V.I.Tkach. Analysis of the salts of polyhexamethyleneguanidine in industrial objects by electrochemical methods. The reaction of interaction of organic cations of polyhexamethyleneguanidine and gexamethylenediamine with geteropolyanion $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ by the method of: amperometric titration is studied. Appearing sediments were used as electrodnoactive matters in the improved membranes of ion-selective electrodes, convertible to organic cation of polyhexamethylene guanidine. The methods of amperometric titration and direct potentiometric determination of salts of polyhexamethylene guanidine are offered, which differ a high sensitivity, selectivity and accuracy.

Ключевые слова: амперометрическое титрование, ион-селективный электрод, гетерополианион, полигексаметиленгуанидин, гексаметилендиамин

Key words: amperometric titration, ionselective electrode, heteropolyanion, polyhexamethylene guanidine, gexamethylenediamine.

ВСТУП

Солі полігексаметиленгуанідіну являють собою високомолекулярні похідні азотистої основи – гуанідіну. Гуанідінові сполуки широко застосовуються як фізіологічно-активні речовини, зокрема антибіотики. Біоцидні властивості полімерних гуанідінів обумовлені наявністю в їх повторюваних ланках гуанідінових угрупувань, в той час як гідрофобні поліетиленові ланки у їх складі сприяють адсорбції даної речовини на фосфоліпідних мембранах.

Солі полігексаметиленгуанідіну відносяться до групи поверхнево-активних антисептиків, антимікробна активність яких обумовлена здатністю їх міцел змінювати кінетику різноманітних реакцій, в тому числі тих, що проходять з переносом електронів. Вони мають широкий спектр біоцидної активності, низьку токсичність та за своїми дезинфікуючими властивостями в 5-7 разів перевершують фенол, хлорамін та хлорне вапно.

Напрямки використання солей полігексаметиленгуанідіну [1,2]: підготовка води питної якості та очищення стічних вод, дезинфекційна обробка приміщень та обладнання, дезинфекція та предстерилізаційне очищення медичного інструментарію, обробка рук медичного персоналу, дезинфекція пасажирського транспорту, антисептична обробка деревини з одночасним наданням їй вогнезахисних властивостей, добавка в лакофарбові вироби для надання антисептичних властивостей, у бродильному та текстильному виробництві. Дані сполуки також широко використовуються як активно діючих антисептичних добавок у різноманітні лікарські та косметичні засоби та як самостійні лікарські препарати, наприклад, при лікуванні туберкульозу та виведенні важких металів із організму. Є літературні дані по застосуванню солей ПГМГ як сировини для отримання ряду сорбентів [3].

Згідно літературних даних [4] біоцидна активність солей ПГМГ суттєво залежить від різних факторів, зокрема від молекулярної маси, температури та кислотності середовища. Оскільки серед солей полігексаметиленгуанідіну найбільшу біоцидну активність проявляють фосфат

та хлорид, саме ці солі широко використовуються в медицині.

Полігексаметиленгуанідіну фосфат отримують шляхом поліконденсації гуанідінових солей (гідрохлориду або карбонату) з гексаметилендіаміном в середовищі розчинника, що має обмежену розчинність по відношенню до ПГМГ та його солей, із подальшою нейтралізацією отриманого продукту - хлориду полігексаметиленгуанідіну ортофосфатною кислотою [4]. Іншим запатентованим способом отримання фосфату ПГМГ є розклад хлориду полігексаметиленгуанідіну з гідрофосфатом амонію [5-7]. Очистку отриманого продукту від домішок вихідних речовин, що не прореагували, проводять переосадженням або аніонним обміном з використанням операції розшарування [8]. Операцію очистки виконують додаванням до полігуанідіну води та хлористого натрію, води та гідроксиду натрію або води та гідрофосфату амонію з подальшим розшаруванням реакційної суміші видаленням розчинів хлористого натрію або амонію.

Згідно літературних даних найбільш поширеними методами визначення вмісту солей полігексаметиленгуанідіну є фотометричні методи з використанням барвника еозину К (2,4,5,7-тетрабромфлуоресцину) або еозину Н (суміш ди- і тетрабромфлуоресцину). Методика заснована на вимірюванні оптичної густини іонного асоціату полігексаметиленгуанідіну з еозином. Вимірювання проводять при pH 9,2, де еозин присутній у вигляді двозарядного аніону [9-10].

Оскільки фотометричне визначення ПГМГ реакцією з еозином можна використовувати тільки для високомолекулярних гуанідінів, авторами [9] був розроблений спосіб фотометричного визначення низькомолекулярних гуанідінів з використанням двох кольорових реакцій – із барвниками сульфонітразо Е та сульфонітразо Р. Високомолекулярний ПГМГ в цих умовах утворює осад.

Відома також фотометрична методика визначення ПГМГ у вигляді комплексу із йодом [11].

Недоліками існуючих методик є складність виконання, коштовність обладнання та реактивів та тривалість експерименту. Оскільки утворені асоціати є нестійкими у часі, необхідною також є додаткова стабілізація розчинів допоміжними компонентами. Окрім того, дані методики можна застосовувати тільки для аналізу чистих водних розчинів солей полігексаметиленгуанідіну, що робить неможливим використання їх для аналізу багатьох композиційних лікарських та косметичних засобів.

Таким чином, актуальною аналітичною проблемою є розробка альтернативних способів кількісного визначення солей полігексаметиленгуанідіну в промисловій продукції, що дозволять визначати дані сполуки у косметичних засобах та лікарських формах в присутності допоміжних компонентів без їх попереднього відокремлення.

Використання електрохімічних методів аналізу (амперометричного титрування та прямої потенціометрії) є альтернативою існуючим методикам і дає можливість розробити нові прості та експресні способи кількісного визначення вмісту солей полігексаметиленгуанідіну в косметичних засобах та лікарських формах, що будуть відрізнятися достатніми аналітичними та метрологічними параметрами (експресністю, чутливістю, селективністю), простотою та невисокою вартістю обладнання.

В даній роботі запропоновані нові методики кількісного визначення вмісту солей полігексаметиленгуанідіну в косметичних та лікарських засобах методом амперометричного титрування та методом прямої потенціометрії з використанням іон-селективних електродів, чутливих до органічного катіону гексаметилендіаміну (продукту деструкції полігексаметиленгуанідіну). Для отримання електродноактивних речовин (ЕАР) для іон-селективних електродів як протиіони були використані гетерополіаніони структури Кегіна. Оскільки біоцидні властивості солей полігексаметиленгуанідіну, зокрема його токсичність суттєво залежить від молекулярної маси зразку [4], була також розроблена методика визначення молекулярної маси ПГМГ методом амперометричного титрування з 12-молібдофосфатною кислотою.

Вивчення реакцій взаємодії гетерополіаніонів (ГПА) з органічними катіонами (ОК) нітрогеновмісних сполук дало змогу використовувати дані реакції як аналітичні при амперометричному титруванні, а малорозчинні продукти даних реакцій з іонно-асоціативним характером зв'язку між ГПА і ОК – як ЕАР при розробці іон-селективних електродів (ІСЕ), оборотних до даних органічних катіонів.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

В даній роботі були використані наступні хімічні реактиви:

1. МФК (12-молібдофосфатна кислота) $H_3PMo_{12}O_{40}\cdot 26\ H_20$, марки «ч. д. а.»

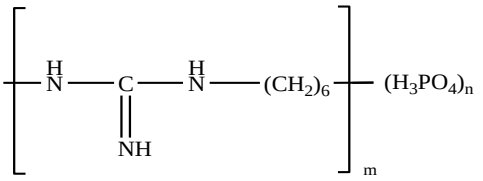
100 мл розчину МФК концентрацією 10^{-2} моль/л готують наступним чином: наважку МФК масою 2,2940 г розчиняють в дистильованій воді в колбі на 100 мл, розчин нагрівають на водяній бані до повного розчинення наважки.

2. ВФК (12-вольфрамофосфатна кислота) $H_3PW_{12}O_{40}\cdot 29\ H_20$, марки «ч. д. а.»

100 мл розчину ВФК концентрацією 10^{-2} моль/л готують наступним чином: наважку ВФК масою 3,4040 г розчиняють в дистильованій воді в колбі на 100 мл, розчин нагрівають на водяній бані до повного розчинення наважки.

3. Полігексаметиленгуанідіну фосфат (полі(імінокарбонілімідоіліміно-1,6-гександеіл), фосфат), $(C_7H_{15}N_3)_m(H_3PO_4)_n$, відношення m/n = 1-2) з М.м ~ 15000 (визначено віскозіметрично).

© М.О.Куманьова, В.І.Ткач



4. Для проведення амперометричного титрування використовували прилад АУ-4М, що складається з наступних вузлів: мікроамперметр М-95, блок живлення, система з двох електродів: індикаторний – торцевий графітовий електрод з діаметром робочої поверхні 5 мм (швидкість обертання 660 об/сек) та електрод порівняння – насичений каломельний напівелемент.

Методика визначення еквівалентної молярної маси полігексаметиленгуанідіну методом амперометричного титрування.

Точну наважку в межах 0,0700–0,0750 г ПГМГ розчиняють у воді, переносять в мірну колбу та розводять водою до 50,0 мл. До аліквоти 10,0 мл отриманого розчину додають 5,0 мл 0,1 М розчину Na_2SO_4 (полярографічний фон) та по краплях розчин $NaOH_{розв.}$ до pH = 7,0 або pH = 9,0; переносять в електрохімічну комірку з системою електродів (катод – торцевий графітовий електрод; анод – насичений каломельний), накладають напругу + 0,1В і через 60 с фіксують величину "нульового" струму. Титрують $1\cdot10^{-3}$ М водним розчином 12-молібдофосфатної гетерополікислоти порціями по 0,2 мл. Величину сили дифузійного струму фіксують через 30–35 с після додавання титранту. Амперометричне титрування закінчують після різкого збільшення сили дифузійного струму. Об'єм титранта, який був використаний на титрування, визначають графічно на кривій амперометричного титрування.

Методика амперометричного визначення полігексаметиленгуанідіну.

Точну наважку в межах 0,065–0,075 г субстанції ПГМГ фосфату розчиняють у невеликій кількості води, переносять в мірну колбу, розводять водою до 25,0 мл, до отриманого розчину додають по краплях розчин $NaOH_{розв.}$ до pH = 9,0; переносять в електрохімічну комірку з системою електродів (індикаторний – торцевий графітовий електрод; електрод порівняння – насичений каломельний), накладають напругу + 0,1В і через 60 с фіксують величину "нульового" струму. Титрують $1\cdot10^{-2}$ М водним розчином 12-молібдофосфатної гетерополікислоти порціями по 0,2 мл. Фіксують величину сили дифузійного струму через 30–35 с після додавання титранту. Амперометричне титрування закінчують після різкого збільшення сили дифузійного струму. Об'єм титранту, який був використаний на титрування визначають графічно на кривій амперометричного титрування.

Методика амперометричного визначення гексаметилендіаміну.

Кількісне визначення гексаметилендіаміну 12-молібдофосфатною гетерополікислотою проводять методом зворотнього титрування. Для приготування розчину титранту 10^{-4} М розчин ПГМГ фосфату попередньо піддають деструкції шляхом кип'ятіння у кислому середовищі (pH=2) на протязі 1 год та доводять pH отриманого розчину до 5 за допомогою $NaOH_{розв.}$. Визначення ГМДА проводять наступним чином: 2 мл $1\cdot10^{-4}$ М водного розчину 12-молібдофосфатної кислоти вносять у електрохімічну комірку, додають як фоновий електроліт 1 мл 0,1 М розчину Na_2SO_4. На електроди накладають напругу +0,1 – +0,15 В та через 60 с фіксують величину "нульового" струму. Титрують попередньо приготовленим $1\cdot10^{-4}$ М водним розчином ГМДА порціями по 0,25 мл. Величину сили дифузійного струму фіксують через 30 с після додавання титранту. Амперометричне титрування закінчують після встановлення постійного значення сили дифузійного струму та визначають об'єм титранту, який був використаний на титрування, графічно по кривій титрування.

5. Для виготовлення мембран ІСЕ використовували наступні реактиви:

Полівінілхлорид (ПВХ), марки С-70 «х.ч.» – матриця мембрани, циклогексанон (ЦГ), марки «ч.д.а.» – розчинник матриці. Як мембранні розчинники-пластифікатори використовують наступні органічні розчинники: дибутилфталат (ДБФ) марки «х.ч.», діоктилфталат (ДОФ) марки «х.ч.», трикрезилфосфат (ТКФ), марки «ч.»

Як електродноактивні речовин (ЕАР) використовували асоціати органічних катіонів полігексаметиленгуанідіну (ПГМГ) та гексаметилендіаміну (ГМДА) – продукту розкладу полігексаметиленгуанідіну з гетерополіаніонами 12-молібдофосфатної гетерополікислоти ($(ПГМГ)_3PMo_{12}O_{40}$ та $(ГМДА)_3(PMo_{12}O_{40})_2$ відповідно) та 12-вольфрамофосфатної гетерополікислоти ($(ПГМГ)_3PW_{12}O_{40}$ та $(ГМДА)_3(PW_{12}O_{40})_2$ відповідно).

6. Пластифіковані полівінілхлоридні мембрани на основі різних мембранних розчинників-пластифікаторів (ДБФ, ДОФ, ТКФ) для ІСЕ синтезували за стандартною методикою [12] : 0,45г ПВХ розчиняли в 4,5 мл ЦГ при слабкому нагріванні на водяній бані при постійному перемішуванні до повного розчинення. Окремо готували розчин наважки в межах 0,01–0,02 г ЕАР із 1,1 мл мембранного розчинника-пластифікатора. Після змішування отримані розчини у вигляді прозорої гомогенної суміші переносили до чашки Петрі діаметром ~ 50 мм. Після повного випаровування ЦГ з суміші під витяжною шафою (3-4 доби) отримували прозору, слабко-жовтого або білого забарвлення еластичну плівку пластифікованої полівінілхлоридної мембрани.

7. Потенціометричні дослідження проводили на іономерах ЕВ–74, И–130 із використанням

хлорид-срібного електроду та іон-селективного електроду на гексаметилендіамін. Перед використанням ІСЕ вимочували в розчині гексаметилендіаміну з концентрацією, яка відповідає середині діапазону вмісту речовини, що визначається.

Для реєстрації електродних характеристик використовували електрохімічну комірку:

Ag	AgCl, $KCl_{нас.}$	Визначуваний розчин	Мембрана	10^{-4}М розчин речовини	$KCl_{нас}$, AgCl	Ag

Методика іонометричного визначення.

Точну наважку або об'єм зразка з вмістом на рівні 10–15 мг фосфату полігексаметиленгуанідіну розчиняють в дистильованій воді, піддають кислотній деструкції впродовж 1 год, охолоджують та доводять pH розчину до 5,0. Отриманий розчин переносять у мірну колбу на 25,0 мл, доводять до мітки дистильованою водою і кількісно переносять в електрохімічну комірку з системою електродів: ІСЕ, оборотний до органічного катіону гексаметилендіаміну – індикаторний, і хлорид-срібний – електрод порівняння. За допомогою іономеру вимірюють електрорушійну силу отриманого зразка і за градуювальним графіком визначають кількісний вміст солей полігексаметиленгуанідіну через гексаметилендіамін.

8. Оптичну густину чистих розчинів ПГМГ та ГМДА, а також розчинів іонних асоціатів з ГПА $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ вимірювали на спектрофотометрі СФ–46.

9. Для встановлення можливого складу асоціатів полігексаметиленгуанідіну та гексаметилендіаміну з ГПА проводили пряме насичення водного розчину молібдофосфатної кислоти (МФК) з концентрацією $1\cdot10^{-4}$ моль/л $1\cdot10^{-4}$ М розчином полігексаметиленгуанідіну або гексаметилендиаміну відповідно.

Визначення складу асоціату полігексаметиленгуанідіну з ГПА методом УФ-спектроскопії.

У 6 мірних колб об'ємом 25,0 мл вводили по 9,0 мл фосфату ПГМГ з концентрацією $1,0\cdot10^{-4}$ моль/л і додавали у кожну колбу різну кількість водного розчину МФК з концентрацією $1,0\cdot10^{-4}$ моль/л при pH=5,0: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0 мл; доводили об'єм кожної колби до мітки водою і визначали оптичну густину отриманих розчинів при λ = 232 нм, l = 1 см.

За результатами вимірювань будували криву насичення.

Визначення складу асоціату ОК гексаметилендіаміну (продукту деструкції полігексаметиленгуанідіну) з ГПА

Для встановлення співвідношення реагуючих компонентів $[ГМДА^{2+}]$:$[PMo_{12}O_{40}^{3-}]$ у 6 мірних колб об'ємом 25,0 мл вводили по 6,0 мл $1,0\cdot10^{-4}$ М водного розчину ГМДА, додавали 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0 мл водного розчину МФК з концентрацією $1,0\cdot10^{-4}$ моль/л при pH = 5,0, доводили об'єм до мітки водою і визначали оптичну густину отриманих розчинів при λ = 232 нм, l =1 см.

За результатами визначення будували криву насичення і визначали співвідношення реагуючих компонентів.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Гетерополікислоти (ГПК) структури Кегіна широко застосовуються в практиці медично-біологічних досліджень як аналітичні реагенти для визначення багатьох біологічно активних речовин, що містять основний атом Нітрогену [12-14]. Використання гетерополікислот структури Кегіна в амперометричному титруванні базується на окисно-відновних властивостях ГПА, а також на здатності гетерополіаніонів осаджувати велику кількість неорганічних та органічних нітрогеновмісних катіонів з утворенням стійких малорозчинних речовин із асоціативним характером хімічного зв'язку:

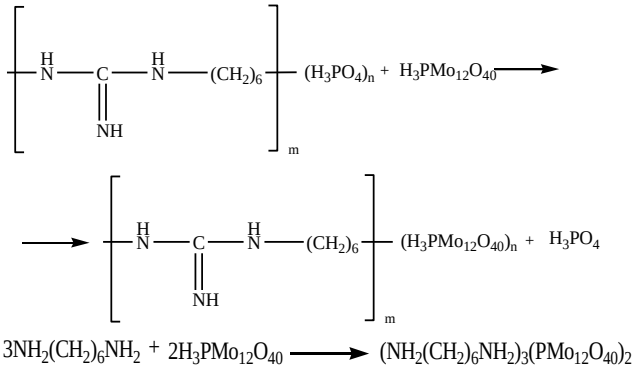
$$3Kat^{+} + PMo^{VI}_{12}O_{40}^{3-} \rightarrow (Kat)_3(PMo^{VI}_{12}O_{40})\downarrow$$

або

$$3Kat^{2+} + 2PMo^{VI}_{12}O_{40}^{3-} \rightarrow (Kat)_3(PMo^{VI}_{12}O_{40})_2\downarrow$$

Таким чином, утворення осаду в реакції взаємодії між ГПА структури Кегіна та нітрогеновмісними органічними основами та наявність при цьому ефективного аналітичного сигналу (різкої зміни граничного дифузійного струму при електрохімічному відновленні ГПА), дають змогу використовувати даний аналітичний реагент для аналізу нітрогеновмісних органічних речовин за методом амперметричного титрування.

При взаємодії органічного катіону полігексаметиленгуанідіну та продукту його деструкції – гексаметилендіаміну з ГПА утворюються малорозчинні у воді осади з іонно-асоціативним характером зв'язку:



© М.О.Куманьова, В.І.Ткач

При катодній поляризації в межах від + 0,5 до – 0,5В органічні катіони полігексаметиленгуанідіну та гексаметилендіаміну є неелектроактивними речовинами на відміну від гетерополіаніона 12-молібдофосфатної гетерополікислоти, який на фоні 0,1 М розчину сульфату натрію дає чітку хвилю відновлення двох атомів молібдену [12-14]:

$$PMo^{VI}_{12}O_{40}^{3-} + 2e = PMo^{V}_{2}Mo^{VI}_{10}O_{40}^{5-}$$

Величина сили граничного струму даного електродного процесу лінійно залежить від концентрації МФК до $1\cdot10^{-5}$ моль/л. Виходячи з того, що між визначуваною речовиною і титрантом проходить реакція утворення малорозчинної сполуки і титрант є електроактивною речовиною можливе амперометричне титрування розчинів полігексаметиленгуанідіну розчином МФК із індикацією точки еквівалентності за силою дифузійного струму електровідновлення аніону 12-молібдофосфатної гетерополікислоти.

Аналогічна реакція проходить також і для гексаметилендіаміну – продукту деструкції полігексаметиленгуанідіну при взаємодії з МФК. Визначені співвідношення реагуючих компонентів при взаємодії полігексаметиленгуанідіну та гексаметилендіаміну (ГМДА) з МФК за результатами амперометричного титрування (n=5, P=0,95) наступні: для $(ПГМГ)_x(PMo_{12}O_{40})_y$ співвідношення ПГМГ:$PMo_{12}O_{40}$=(3,0±0,2):(1,0±0,1), а для сполуки $(ГМДА)_x(PMo_{12}O_{40})_y$ співвідношення ГМДА:$PMo_{12}O_{40}$=(3,0±0,2):(2,0±0,2).

Виходячи з результатів амперометричного титрування можна зробити висновок про утворення малорозчинних у воді іонних асоціатів із загальною формулою формулу $(ПГМГ)_3PMo_{12}O_{40}$ та $(ГМДА)_3(PMo_{12}O_{40})_2$.

Оскільки кількість ланок мономеру в молекулі ПГМГ фосфату залежить від способу його отримання і не є сталою величиною, визначення еквівалентної молярної маси ПГМГ в реакції з ГПА є необхідним для розробки методики кількісного визначення полімеру у різних об’єктах.

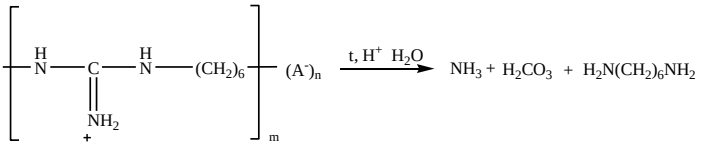
В залежності від кислотності середовища при якому проводиться амперометричне визначення кількості ланок полімеру, що взаємодіють з 1 моль МФК, еквівалентна молярна маса ПГМГ фосфату складає 2400 ± 20 (n=7, P=0,95) при pH = 9, а при pH =7 – 2200 ± 20 (n=7, P=0,95). Загальна кількість ланок полімеру, що реагують, коливається в межах від 36 до 39 відповідно до pH середовища. Перевірка еквівалентної молярної маси проводилася в тих же умовах при pH = 9 та pH = 7 для аліквот розчину ПГМГ фосфату 5,0 та 15,0 мл [15].

Отримані сполуки асоціативного характеру зв’язку між ОК та ГПА погано розчинні у воді та добре розчинні в органічних розчинниках і тому можуть бути використані для розробки ІСЕ, що оборотні до солей полігексаметиленгуанідіну. Відомо, що чутливість та селективність ІСЕ визначається іонним добутком (ІД) розчинності асоціатів, що використовуються як електродноактивні компоненти мембран. Тому було проведено визначення іонних добутків синтезованих асоціатів методом амперометричного титрування:

$$ІД[(ПГМГ)_3PMo_{12}O_{40}] = [ПГМГ^{+}]^3[PMo_{12}O_{40}^{3-}] = 1{,}25\cdot10^{-26}$$

$$ІД[(ГМДА)_3(PMo_{12}O_{40})_2] = [ГМДА^{+2}]^3[PMo_{12}O_{40}^{3-}]^2 = 1{,}74\cdot10^{-28}$$

Попередньо методами УФ-спектроскопії досліджена зміна фізико-хімічних властивостей ПГМГ під впливом різних факторів: pH середовища, кип'ятінні в сильнокислому або сильнолужному середовищі. Встановлено, що значні зміни спектрів розчинів солей полігексаметиленгуанідіну відбуваються в результаті впливу на розчини наступних факторів: зміна кислотності середовища (рис.1); кип'ятінні в сильнокислому або сильнолужному середовищі (рис.2): з літературних даних ці зміни можна пояснити деструкцією полігексаметиленгуанідіну в сильно кислому або сильно лужному середовищі з утворенням солей гексаметилендіаміну [4].



Спектри поглинання досліджуваних сполук реєстрували в діапазоні 200-330 нм в кварцових кюветах з товщиною шару 1 см. Як розчинник та розчин порівняння для полігексаметиленгуанідіну та гексаметилендіаміну використовували дистильовану воду. УФ-спектри водних розчинів полігексаметиленгуанідіну та гексаметилендіаміну в широкому інтервалі pH характеризуються наявністю інтенсивних смуг поглинання в діапазоні 200-330 нм (рис.1,2). Смуга з максимумом поглинання при 210-220 нм, що відповідає наявності в молекулах даних речовин хромофорної групи NH_2, має середню інтенсивність і з’являється за рахунок вільної пари електронів в атомі Нітрогену (відбувається перехід $n \rightarrow \sigma^*$).

В інтервалі 260-270 нм для водних розчинів полігексаметиленгуанідіну спостерігається смуга поглинання невеликої інтенсивності, яку можна віднести до $\pi \rightarrow \pi^*$ і $n \rightarrow \pi^*$ переходів за рахунок наявності в молекулі даної сполуки групи C=N. Згідно літературних даних водні розчини солей ПГМГ мають два максимуми поглинання при довжині хвилі 216 нм та 268 нм. Як видно з рис.1 найбільш співпадає з літературними спектр поглинання солей ПГМГ при pH=9,0, смуги поглинання інших розчинів зміщуються за рахунок зміни pH середовища.

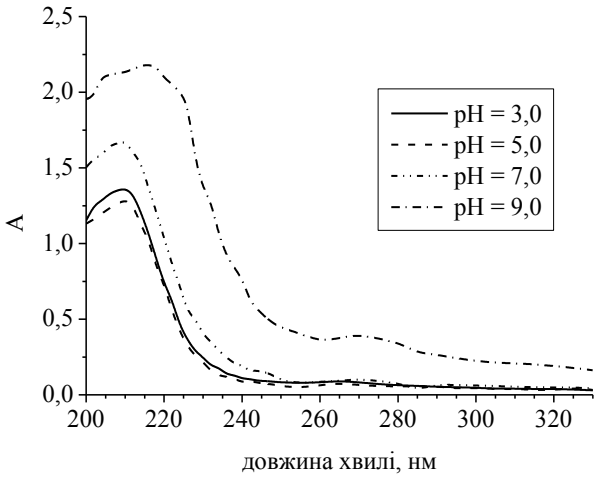
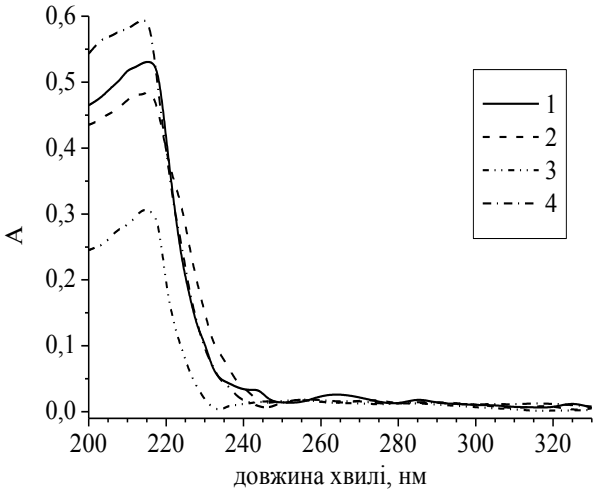


Рис 1. УФ-спектри поглинання розчинів солей ПГМГ в залежності від pH розчину ($C_{пгмг} = 10^{-5}$ моль/л, l = 1 см).

Спектри поглинання 12-молібдофосфатної кислоти характеризуються наявністю інтенсивної смуги поглинання в інтервалі 207-220 нм, що належить електронному переносу з орбіталей, локалізованих на атомах Оксигену, на атом металу кінцевих зв'язків O = Me (Me – Mo) [16-18], і менш інтенсивних смуг переносу заряду по містковим зв'язках Me – O – Me (260-280 і 320-330 нм).



$C_{пгмг} = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, l= 1 см

Рис 2. УФ-спектри поглинання розчинів солей ПГМГ та ГМДА:

1 – спектр поглинання розчину ПГМГ;

2 – спектр поглинання розчину ГМДА при кислотній деструкції ПГМГ (pH = 2,0);

3 – спектр поглинання розчину ГМДА при лужній деструкції ПГМГ (pH = 12,0);

4 – спектр поглинання розчину ГМДА при лужній деструкції з подальшим доведенням розчину до pH = 2,0.

УФ-спектри водних розчинів асоціатів сполук $(ПГМГ)_3PMo_{12}O_{40}$ та $(ГМДА)_3(PMo_{12}O_{40})_2$ (рис. 3-5) містять смуги поглинання, характерні для взаємодіючих речовин (ГПА, ПГМГ та ГМДА), що свідчить про незмінність хромофорної системи в ході реакції і підтверджує асоціативний характер взаємодії. Крім того, в спектрі спостерігається відхилення від адитивності світлопоглинання, що характеризує поведінку поверхнево-активних речовин в розчині [19], та особливості при взаємодії з ГПА [20].

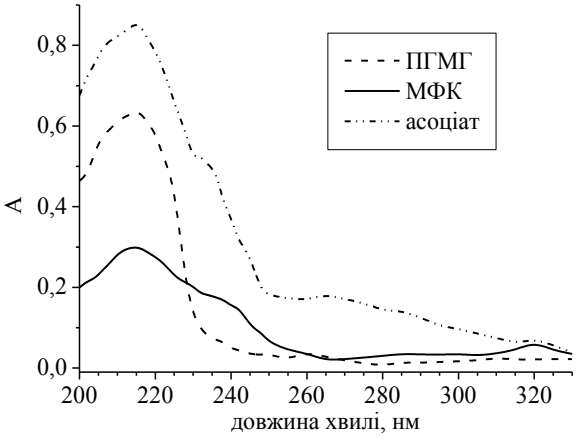


Рис 3. УФ-спектри поглинання полігексаметиленгуанідіну фосфату, МФК та асоціату при pH = 9,0 ($C_{пгмг} = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, l= 1 см)

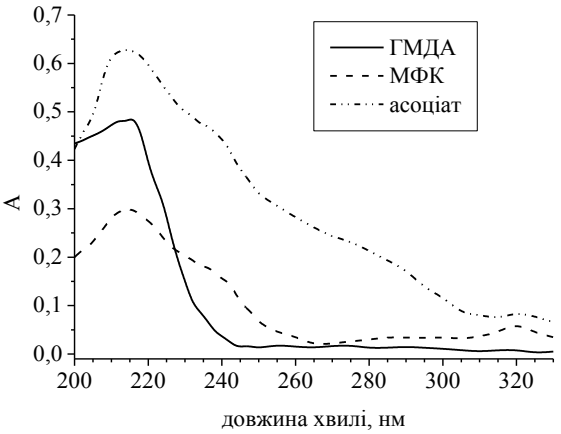


Рис 4. УФ-спектри поглинання гексаметилендіаміну (кислотна деструкція ПГМГ), МФК та асоціату ($C = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, l = 1 см).

УФ-спектри водних розчинів асоціатів сполук $(ПГМГ)_3PMo_{12}O_{40}$ та $(ГМДА)_3(PMo_{12}O_{40})_2$ (рис. 3 - 5) містять смуги поглинання, характерні для взаємодіючих речовин (ГПА, ПГМГ та ГМДА), що свідчить про незмінність хромофорної системи в ході реакції і підтверджує асоціативний характер взаємодії.

© М.О.Куманьова, В.І.Ткач

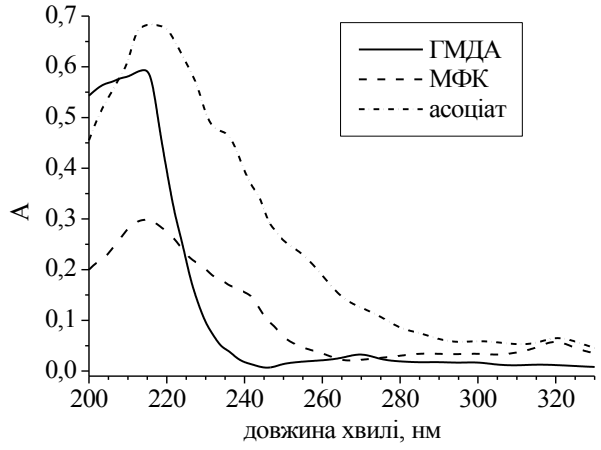


Рис 5. УФ-спектри поглинання гексаметилендіаміну (лужна деструкція полігексаметиленгуанідіну з подальшим доведенням розчину до pH=2), МФК та асоціату (С = $5\cdot10^{-6}$ моль/л, l = 1 см).

Крім того, в спектрі спостерігається відхилення від адитивності світлопоглинання, що характеризує поведінку поверхнево-активних речовин в розчині [19], та особливості при взаємодії з ГПА [20].

В табл. 1 узагальнені основні смуги поглинання УФ-спектрів ГПА, органічних катіонів ПГМГ і ГМДА та їх сполук.

Також було проведено визначення складу утворених комплексів із ГПА методом УФ-спектроскопії.

Визначення складу утворених асоціатів проводили методом молярних відношень.

Для встановлення можливого складу асоціату полігексаметиленгуанідіну з ГПА проводили пряме насичення водного розчину молібдофосфатної кислоти (МФК) з концентрацією $1\cdot10^{-4}$ моль/л $1\cdot10^{-4}$ М розчином ПГМГ.

За результатами вимірювань будували криву насичення (рис.6).

Таблиця 1 - УФ-спектри поглинання органічних катіонів гуанідінових сполук та їх асоціатів з ГПА $PMo_{12}O_{40}^{3-}$

Сполука	λ_{max}, нм	$\varepsilon_{умов}\cdot10^{-3}$.	Особливості УФ-спектрів
$H_3PMo_{12}O_{40}$	215	60	інтенсивна
	235	34	плече
	320	12	слабка
Полігексаметиленгуанідін	216	126	210-220 інтенсивна в широкому інтервалі pH
	268	4	265-270 слабка
Гексаметилендіамін	216	96	210-220 інтенсивна
$(ПГМГ)_3PMo_{12}O_{40}$	215-220	170	інтенсивна
	235	103	плече
	268	34	265-270 слабка
	320	14	слабка
$(ГМДА)_3(PMo_{12}O_{40})_2$	215-220	122	інтенсивна
	235	94	плече
	320	16	слабка

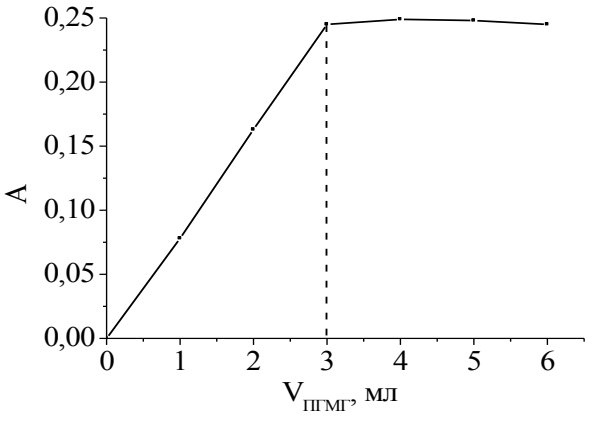


Рис 6 Залежність поглинання системи ПГМГ-МФК від концентрації ПГМГ ($V_{МФК}$ = 1 мл; $C_{МФК}$ = $1\cdot10^{-4}$ моль/л; $C_{ПГМГ}$ = $1\cdot10^{-4}$ моль/л)

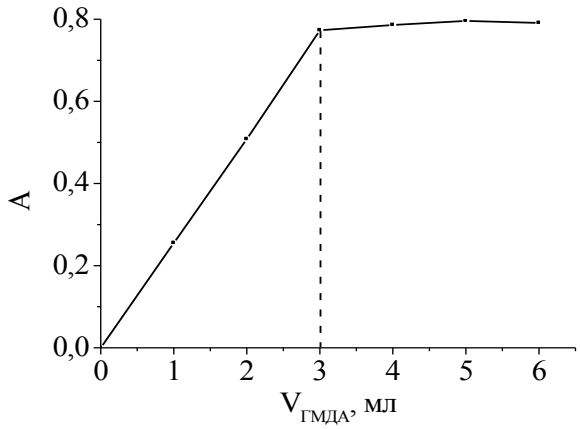


Рис 7 Залежність поглинання системи ГМДА-МФК від концентрації ГМДА ($V_{МФК}$ = 2 мл; $C_{МФК}$ = $1\cdot10^{-4}$ моль/л; $C_{ГМДА}$ = $1\cdot10^{-4}$ моль/л)

Було встановлено, що співвідношення найбільш стійкого комплексу $[ПГМГ^{+}]:[PMo_{12}O_{40}^{3-}]$ = 3:1, тобто фосфат полігексаметиленгуанідіну утворює з МФК стійкий асоціат складу $(ПГМГ)_3PMo_{12}O_{40}$.

Порівняльне вивчення УФ- та ІЧ-спектрів полігексаметиленгуанідіну і гексаметилендіаміну (ГМДА) показало наявність спільних смуг поглинання. Тому була досліджена можливість утворення іонних асоціатів між продуктом деструкції полігексаметиленгуанідіну – гексаметилендіаміну та ГПА 12-молібдофосфатної кислоти.

Для встановлення можливого складу асоціатів ГМДА з ГПА проводили пряме насичення водного розчину молібдофосфатної кислоти (МФК) з концентрацією $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л розчинами гексаметилендіаміну з концентрацією $1 \cdot 10^{-4}$ М.

За результатами визначення будували криву насичення (рис. 7) і визначали співвідношення реагуючих компонентів.

Співвідношення компонентів у комплексі за результатами визначення склало $[ГМДА^{2+}]:[PMo_{12}O_{40}^{3-}]$ = 3:2, отже утворюється асоціат складу $(ГМДА)_3(PMo_{12}O_{40})_2$.

Проведені інструментальні дослідження реакції взаємодії гетерополіаніону $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ з органічними катіонами ПГМГ та ГМДА були використані при розробці методики визначення еквівалентної молярної маси солей полігексаметиленгуанідіну та кількісного визначення ПГМГ та ГМДА в розчинах їх субстанцій, а також в косметичній та лікарській продукції.

Розроблені методики кількісного визначення солей полігексаметиленгуанідіну та гексаметилендіаміну методом амперометричного титрування, які базуються на дослідженій реакції утворення малорозчинних у воді іонних асоціатів.

Кількісне визначення солей полігексаметиленгуанідіну в субстанції методом амперометричного титрування (n=7, P=0,95) характеризується достатньою чутливістю (мінімальна визначувана концентрація розчинів складає $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) та метрологічними параметрами.

Дана методика значно скорочує час аналізу завдяки селективності, простоті та невеликій вартості апаратурного оформлення, високій точності визначення в експрес-аналізі органічних нітрогеновмісних речовин.

Була вивчена можливість використання розробленої методики, для аналізу косметичної продукції та лікарських форм (крему для рук «Суперплацента» та вагінальних супозиторіїв) для визначення кількісного вмісту солей полігексаметиленгуанідіну.

При аналізі крему для рук «Суперплацента» наважку крему ~ 1 г розчиняють в 15,0 мл розведеної соляної кислоти та нагрівають на водяній бані до розділення шарів. Після охолодження фільтрують до отримання прозорого розчину. Отриманий розчин підкислюють HCl до pH = 2,0 і кип'ятять на протязі 1 год до повної деструкції ПГМГ до ГМДА. Оскільки реакція деструкції ПГМГ до ГМДА проходить з утворенням аміаку, повноту деструкції контролюють по закінченню його виділення. Охолоджують, доводять pH до 5,0 і розбавляють дистильованою водою до 25,0 мл.

Даний крем складається з лавандової олії, курячого жиру, стеарину, цетилпальмітату, дистильованих моногліцеридів, фенохему (2-феноксіетанол парабену), «плацентолю 100%» (екстракт плаценти) та метациду – хлориду ПГМГ. З цих компонентів тільки ПГМГ є водорозчинним та при розчиненні переходить в отриманий розчин, інші складові є жиророзчинними та при фільтруванні відокремлюються від розчину, отже не виявляють заважаючого впливу на результати визначення ПГМГ.

Титрування проводять за методикою, що аналогічна методиці визначення ГМДА в розчині субстанції ПГМГ після деструкції.

В табл. 2 наведені основні метрологічні характеристики результатів визначення ПГМГ через ГМДА у кремі для рук «Суперплацента» методом амперометричного титрування. Правильність результатів прямого потенціометричного визначення ГМДА у кремі «Суперплацента» оцінюють методом добавок. До аліквоти 25,0 мл аналізованого розчину додають по 1,0 мл стандартного розчину з концентрацією 1,0 мг/мл, після кожної добавки вимірюють електродний потенціал.

При аналізі вагінальних супозиторіїв типу Ж-0,5 лікарську форму попередньо розплавлюють у невеликій кількості дистильованої води (~ 10 мл) на водяній бані. Розчин фільтрують гарячим до отримання прозорого розчину без жирових включень, при необхідності проводять декілька фільтрувань. Отриманий розчин охолоджують, переносять у мірну колбу та доводять водою до 25,0 мл.

Дані супозиторії складаються з твердого жиру, парафіну, масла какао, Твіну-80 (сорбітан біс(поліоксіетилен)моноолеат) та ПГМГ. Твін-80 та ПГМГ є водорозчинними компонентами, тобто при розчиненні ці компоненти переходять у отриманий розчин, інші складові є жиророзчинними та при фільтруванні відокремлюються від розчину. Твін-80 являє собою неіоногенну ПАР і не взаємодіє з МФК при титруванні, тож він не заважає визначенню фосфату ПГМГ у розчині фільтрату.

Титрування отриманого розчину водорозчинних компонентів супозиторіїв проводять за методикою, аналогічною методиці визначення фосфату полігексаметиленгуанідіну у субстанції. Правильність результатів прямого потенціометричного визначення ПГМГ у супозиторіях оцінюють методом добавок. До аліквоти 25,0 мл аналізованого розчину додають по 1,0 мл стандартного розчину з концентрацією 1,0 мг/мл, після кожної добавки вимірюють електродний потенціал.

© М.О.Куманьова, В.І.Ткач

Результати визначення ПГМГ фосфату у лікарських формах методом амперометричного титрування при pH = 9,0 наведені в табл. 3.

Таблиця 2 - Метрологічні характеристики результатів визначення ГМДА у кремі методом амперометричного титрування (n=7, P=0,95)

Аналізований зразок	Добавка, мг	Знайдено ГМДА ($x \pm \delta$), мг	S_r
Крем для рук «Суперплацента»	-	1,82 ± 0,05	0,05
	1,00	2,85 ± 0,08	0,03
	2,00	3,83 ± 0,06	0,02

Таблиця 3 - Метрологічні характеристики результатів визначення ПГМГ фосфату у супозиторіях методом амперометричного титрування при pH = 9,0 (n=7, P=0,95)

Аналізований зразок	Добавка, мг	Знайдено фосфату ПГМГ ($x \pm \delta$), мг	S_r
Вагінальні супозиторії	-	5,18 ± 0,08	0,01
	1,00	6,17 ± 0,06	0,01
	2,00	7,20 ± 0,06	0,01

Отримані дані співпадають з теоретичним вмістом полігексаметиленгуанідіну у супозиторіях ($m_{ПГМГ}$ = 0,0063 г), а отже підтверджують правильність результатів розробленої методики визначення полігексаметиленгуанідіну фосфату у косметичних засобах та лікарських формах методом амперометричного титрування та відсутність систематичної помилки.

Таким чином, розроблена експресна та високочутлива методика визначення солей полігексаметиленгуанідіну та гексаметилендіаміну в водних розчинах методом амперометричного титрування, яка дозволяє проводити аналіз без складних етапів пробопідготовки та попереднього відокремлення заважаючих компонентів.

Нами також розроблені іон-селективні електроди, чутливі до органічних катіонів полігексаметиленгуанідіну та гексаметилендіаміну – продукту деструкції полігексаметиленгуанідіну, з пластифікованими полівінілхлоридними мембранами, де як електродноактивні речовини використані іонні асоціати $(ПГМГ)_3PMo_{12}O_{40}$ та $(ГМДА)_3(PMo_{12}O_{40})_2$ відповідно. Для виготовлення мембрани використовували декілька різних гетерополікислот, зокрема $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_3PW_{12}O_{40}$. Експериментально визначено, що кращі характеристики дають електроди на основі 12-молібдофосфатної гетерополікислоти, яка утворює з ОК полігексаметиленгуанідіну та гексаметилендіаміну малорозчинні осади з іонно-асоціативним характером зв'язку між ОК ПГМГ та ГМДА та гетерополіаніоном $PMo^{VI}_{12}O_{40}^{3-}$

Оскільки полімерна молекула ПГМГ має велику довжину ланцюга (30-40 мономерних одиниць), це ускладнює використання її як компоненту електродноактивної речовини та може призвести до помилок визначення, що було підтверджено експериментально. Тому подальші дослідження проводили з електродноактивною речовиною складу $(ГМДА)_3(PMo_{12}O_{40})_2$

Було вивчено вплив різних чинників на характеристики розроблених електродів (нахил електродної функції (параметр b) та інтервал лінійності визначуваних концентрацій ГМДА у розчині):

- величина pH досліджуваного розчину;
- природа розчинника-пластифікатора для мембрани;
- природа електродноактивної речовини;
- умови отримання іонного асоціату для ЕАР (умов проведення деструкції ПГМГ з метою отримання ГМДА та наявності заважаючих іонів у мембрані);
- кількісний вміст ЕАР у мембрані.

Вивчення залежності електрохімічних властивостей ІСЕ від pH (табл. 4) розчину показало, що нахил градуювальних графіків зберігає постійне значення в інтервалі pH від 4,0 до 6,0. При збільшенні або зменшенні кислотності розчину спостерігається звуження діапазону лінійності та збільшення нахилу електродної функції. Тому в подальших дослідженнях використовували серії стандартних розчинів ГМДА при pH = 5,0.

Основні електродні характеристики розроблених ІСЕ з мембранами на основі гексаметилендіаміну в залежності від природи мембранного розчинника-пластифікатора, умов отримання ЕАР та її кількісного вмісту в мембрані, наведені в табл. 5.

Таблиця 4 - Залежність електродних характеристик ІСЕ від pH розчину

pH	Електродні характеристики	
	S,мВ	Інтервал лінійності, моль/л
2	35±2	$1{,}0\cdot10^{-2}$ –$3{,}0\cdot10^{-4}$
3	33±2	$1{,}0\cdot10^{-2}$ –$1{,}0\cdot10^{-4}$
4	30±2	$1{,}0\cdot10^{-2}$–$2{,}0\cdot10^{-5}$
5	28±2	$1{,}0\cdot10^{-2}$ –$1{,}0\cdot10^{-5}$
6	30±2	$1{,}0\cdot10^{-2}$ – $5{,}0\cdot10^{-5}$
7	33±2	$1{,}0\cdot10^{-2}$ – $4{,}0\cdot10^{-4}$
8	37±2	$1{,}0\cdot10^{-2}$ – $5{,}0\cdot10^{-4}$
9	40±2	$1{,}0\cdot10^{-2}$ – $7{,}0\cdot10^{-4}$

Таблиця 5 **–** Залежність електродних характеристик розроблених ІСЕ від різних чинників

Пластифікатор	Вміст ЕАР в мембрані, г	S, мВ	Інтервал лінійності, моль/л
1	2	3	4
ЕАР – $(ГМДА)_3(PMo_{12}O_{40})_2$, кислотна деструкція ПГМГ			
ДБФ	m = 0,01	29	$1{,}0\cdot10^{-5}$ – $1{,}0\cdot10^{-2}$
	m = 0,02	27	$5{,}0\cdot10^{-4}$ – $1{,}0\cdot10^{-2}$
ДОФ	m = 0,01	34	$7{,}0\cdot10^{-4}$ – $1{,}0\cdot10^{-2}$
	m = 0,02	28	$7{,}0\cdot10^{-4}$ – $1{,}0\cdot10^{-2}$
ТКФ	m = 0,01	32	$1{,}0\cdot10^{-5}$ – $1{,}0\cdot10^{-2}$
	m = 0,02	35	$5{,}0\cdot10^{-5}$ – $1{,}0\cdot10^{-2}$
ЕАР – $(ГМДА)_3(PW_{12}O_{40})_2$, кислотна деструкція ПГМГ			
ДБФ	m = 0,01	43	$1{,}1\cdot10^{-3}$ – $1{,}0\cdot10^{-2}$
	m = 0,02	21	$7{,}0\cdot10^{-4}$ – $1{,}0\cdot10^{-2}$
ДОФ	m = 0,01	31	$7{,}0\cdot10^{-4}$ – $1{,}0\cdot10^{-2}$
	m = 0,02	43	$1{,}0\cdot10^{-4}$ – $1{,}0\cdot10^{-2}$
ТКФ	m = 0,01	36	$1{,}0\cdot10^{-5}$ – $1{,}0\cdot10^{-2}$
	m = 0,02	35	$1{,}0\cdot10^{-5}$ – $1{,}0\cdot10^{-2}$
ЕАР – $(ГМДА)_5(GaMo_2W_{10}O_{40})_2$, кислотна деструкція ПГМГ			
ДБФ	m = 0,01	26	$5{,}0\cdot10^{-4}$ – $1{,}0\cdot10^{-2}$
	m = 0,02	25	$3{,}0\cdot10^{-4}$ – $1{,}0\cdot10^{-2}$
ДОФ	m = 0,01	25	$7{,}0\cdot10^{-4}$ – $1{,}0\cdot10^{-2}$
	m = 0,02	24	$1{,}0\cdot10^{-4}$ – $1{,}0\cdot10^{-2}$
ТКФ	m = 0,01	39	$1{,}0\cdot10^{-5}$ – $1{,}0\cdot10^{-2}$
	m = 0,02	37	$3{,}0\cdot10^{-5}$ – $1{,}0\cdot10^{-2}$

© М.О.Куманьова, В.І.Ткач

Продовження таблиці 5

Пластифікатор	Вміст ЕАР в мембрані, г	S, мВ	Інтервал лінійності, моль/л
1	2	3	4
ЕАР – $(ГМДА)_3(PMo_{12}O_{40})_2$, лужна деструкція ПГМГ			
ДБФ	m = 0,01	39	$1,1\cdot10^{-3} – 1,0\cdot10^{-2}$
	m = 0,02	34	$4,0\cdot10^{-3} – 1,0\cdot10^{-2}$
ДОФ	m = 0,01	26	$5,0\cdot10^{-4} – 1,0\cdot10^{-2}$
	m = 0,02	30	$1,0\cdot10^{-4} – 1,0\cdot10^{-2}$
ТКФ	m = 0,01	35	$1,0\cdot10^{-5} – 1,0\cdot10^{-2}$
	m = 0,02	37	$1,0\cdot10^{-5} – 1,0\cdot10^{-2}$
ЕАР – $(ГМДА)_3(PW_{12}O_{40})_2$, лужна деструкція ПГМГ			
ДБФ	m = 0,01	44	$1,0\cdot10^{-3} – 1,0\cdot10^{-2}$
	m = 0,02	43	$7,0\cdot10^{-3} – 1,0\cdot10^{-2}$
ДОФ	m = 0,01	24	$1,0\cdot10^{-3} – 1,0\cdot10^{-2}$
	m = 0,02	30	$2,0\cdot10^{-3} – 1,0\cdot10^{-2}$
ТКФ	m = 0,01	21	$1,0\cdot10^{-5} – 1,0\cdot10^{-2}$
	m = 0,02	25	$1,0\cdot10^{-4} – 1,0\cdot10^{-2}$
ЕАР – $(ГМДА)_5(GaMo_2W_{10}O_{40})_2$, лужна деструкція ПГМГ			
ДБФ	m = 0,01	35	$5,0\cdot10^{-4} – 1,0\cdot10^{-2}$
	m = 0,02	37	$3,0\cdot10^{-4} – 1,0\cdot10^{-2}$
ДОФ	m = 0,01	30	$7,0\cdot10^{-4} – 1,0\cdot10^{-2}$
	m = 0,02	32	$1,0\cdot10^{-4} – 1,0\cdot10^{-2}$
ТКФ	m = 0,01	20	$2,0\cdot10^{-4} – 1,0\cdot10^{-2}$
	m = 0,02	38	$3,0\cdot10^{-4} – 1,0\cdot10^{-2}$

Аналіз отриманих експериментальних даних показав, що оптимальні електродні характеристики має ІСЕ з наступними параметрами:

- електродноактивна речовина має склад $(ГМДА)_3(PMo_{12}O_{40})_2$;
- кількісний вміст ЕАР у мембрані ІСЕ дорівнює 0,01 г;
- отриманні ГМДА при кислотній деструкції ПГМГ;
- використанні як розчинника-пластифікатора – дибутилфталату.

Час відгуку електродів складав 40 - 50 с, інтервал лінійності залежності E = f (pC) – від 10^{-5} до 10^{-2} моль/л з кутовим нахилом S=28-30, близьким до Нернстівського значення для двозарядних катіонів.

Важливою електродною функцією ІСЕ є його селективність до потенціалвизначуваного іона на фоні можливого ряду заважаючих іонів.

В основу методів визначення коефіцієнтів селективності ІСЕ покладене рівняння для мембранного потенціалу електрода, який знаходиться у змішаному розчині [131]:

$$E = E^0 + \frac{S}{z_i}\lg\left[a_i + \sum K^{pot}_{i/j}\cdot a_j^{z_i/z_j}\right],$$

де S – нахил калібрувального графіка ІСЕ,

z_i і z_j – заряди основного та заважаючого іонів,

$K^{pot}_{i/j}$ – потенціометричний коефіцієнт селективності, величина якого показує ступінь впливу заважаючого іона *j* на потенціал електрода, що визначається іоном *i*.

Коефіцієнти селективності ІСЕ на ГМДА визначені методом змішаних розчинів, який базується на вимірюванні потенціалів у змішаних розчинах зі сталим вмістом заважаючого іона *j* і змінною концентрацією визначуваного іона *i* [128].

Коефіцієнти селективності ІСЕ на ГМДА відносно різних органічних та неорганічних катіонів наведені в табл. 6.

Таблиця 6 - Потенціометричні коефіцієнти селективності $K_{i/j}$ І СЕ, оборотних до ГМДА (і визначуваний катіон, j – заважаючий катіон).

Заважаючий іон	Ki/j
K^+	0,012
Na^+	0,012
NH_4^+	0,114
Ba^{2+}	0,014
Ca^{2+}	0,014
Mg^{2+}	0,013
Алкілметилбензиламоній	0,0114
N,N-біс(3-амінопропіл) додециламін	0,0114

- ПГМГ- селективність відсутня

Результати кількісного визначення полігексаметиленгуанідіну через гексаметилендіамін в субстанції фосфату ПГМГ іонометричним методом з використанням розроблених ІСЕ (n=7, P=0,95) характеризуються чутливістю (10^{-5} моль/л) та доброю відтворюваністю результатів.

Була досліджена можливість використання розробленого іон-селективного електроду з ЕАР на основі органічного катіону гексаметилендіаміну та гетерополіаніону 12–молібдофосфатної гетерополікислоти в аналізі косметичної продукції та розроблена методика потенціометричного визначення полігексаметиленгуанідіну через продукт його деструкції – гексаметилендіамін у кремі для рук.

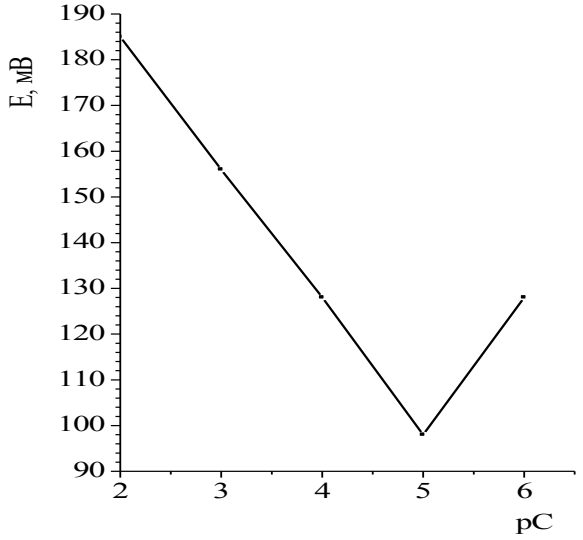


Рис. 7. Графічна залежність потенціалу іон-селективного електроду від логарифма концентрації ГМДА E = f(pC) (pH 5,0)

Результати визначення продукту деструкції хлориду ПГМГ – гексаметилендіаміну в кремі «Суперплацента» методом прямої потенціометрії порівнюють з результатами його визначення амперометричним методом (табл. 7).

Таблиця 7 - Результати визначення ГМДА в кремі «Суперплацента» потенціометричним та амперометричним методами (n = 7, P = 0,95)

Методика	Знайдено ГМДА (x ± δ), мг	S_r
Пряма потенціометрія	1,82 ± 0,06	0,03
Амперометричне титрування	1,82 ± 0,05	0,05

Правильність результатів прямого потенціометричного визначення ГМДА у кремі «Суперплацента» оцінюють методом добавок (табл. 8). До аліквоти 25,0 мл аналізованого розчину додають по 1,0 мл стандартного розчину з концентрацією 1,0 мг/мл, після кожної добавки вимірюють електродний потенціал.

Таблиця 8 - Перевірка правильності потенціометричного визначення ГМДА у косметичній продукції методом добавок (n = 7, P = 0,95).

Вміст в аліквоті, мг	Добавка, мг	(x ± δ), мг	S_r
1,82	1,00	2,85 ± 0,04	0,01
	2,00	3,84 ± 0,04	0,01
	3,00	4,85 ± 0,03	0,01

Проведені спектрофотометричні дослідження реакції взаємодії гетерополіаніона $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ з органічними катіонами ПГМГ та ГМДА були використані при розробці методик кількісного визначення досліджуваних речовин: розроблені експресні та чутливі методики визначення полігексаметиленгуанідіну та гексаметилендіаміну в водних розчинах субстанції та в косметичних і лікарських засобах методами амперометричного титрування та прямої потенціометрії (за допомогою розроблених ІСЕ), які дозволяють проводити аналіз без складних етапів пробопідготовки і попереднього відокремлення заважаючих компонентів.

© М.О.Куманьова, В.І.Ткач

ЛІТЕРАТУРА

1. Шелупаев А.П., Станкевич В.К., Лопырев В.А., Кухарев Б.Ф. Анавидин – универсальный антисептик нового поколения // Иркутский ин-т им. А.Е.Фаворского СО РАН. Наука – производству. – 2003. – № 6. – С. 20 – 22.

2. Рышкина И.С., Пенежик М.А., Селезнева Л.И., Вирник А.Д. Создание антимикробного целлюлозного волокнистого материала из ПГМГ // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1994. – 37, № 16. – С. 93 – 97.

3. Гембицкий П.А., Малофеева Г.И., Клещева Н.А., Данилова Т.В., Петрухин О.М. Синтез и сорбционные свойства полимерных гетероцепных сорбентов металлов // Тез. докл. Всес. совещ. “Современные аспекты синтеза и производства ионобменных материалов”, Черкассы, 25 – 27 сент. 1990. Черкассы. 1990. С. 31 – 32.

4. Гембицкий, П.А., Воинцева И.И. Полимерный биоцидный препарат полигексаметиленгуанидин. – Запорожье: Полиграф, 1998. – 43 с.

5. Гембицкий П.А., Корявов Я.А., Ерусалимский Н.М., Лиманов В.Е., Жук Д.С.. О синтезе поли(алкиленгуанидинов) и поли(алкиленбигуанидинов) // Ж. прикл. химии. – 1975. Т.48, №8. – С. 1833–1836.

6. Гембицкий П.А., Бокша Л.Ф., Болденков Г.Ф., Мурмыло С.И., Жук Д.С. Синтез метацида // Хим. промышленность. – 1984.– №2.–С.82–83.

7. Сафонов Г.А., Гембицкий П.А., Родионов А.В., Гуськов Н.Б., Клюев В.Г., Калинина Т.А., Комаров М.Н. Получение полигексаметиленгуанидинов // Хим. промышленность. – 1989. – №12 . – С. 903–905.

8. Способ очистки полигексаметиленгуанидинового средства от исходных мономеров. Пат. 2237682 Россия, МПК[7] C08 G73/00. ООО «Международный ин-т экол. технол. проблем». Ефимов К.М., Гембицкий П.А., Мартыненко С.В. №2003117422/04. Заявл. 16.06.2003, опубл. 10.10.2004.

9. Малышева А.Ф., Дедков Ю.М. Фотометрическое определение в воде некоторых фунгицидных веществ с гуанидиновой функцией // Заводская лаборатория. – 1985. – №5. – С. 3–4.

10. Крейнгольд С. У. Методика определения полигексаметиленгуанидина в присутствии катамина АБ // Дезинфекц. дело. – 2003. – N 4. С. 43–44.

11. Бузланова, М.М., Каранди И.В., Китаева Д.Х. Фотометрическое определение ПГМГ в водных растворах в виде комплекса с йодом // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2003. – Т.63, № 4. – С.181.

12. Никитина Е.А. Гетерополисоединения. – М.: Госхимиздат, 1962. – 305с.

13. Ткач В.І. Гетерополіаніони як аналітичні реагенти на азотвміщуючі органічні речовини. – Дніпропетровськ: ДДУ, 1995. – 196с.

14. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионселективные электроды. – Л.: Химия, 1980. – 240с.

15. Куманьова М.О., Головей О.П., Малецький М.М., Ткач В.І. Визначення еквівалентної молярної маси полігексаметиленгуанідін фосфату амперометричним методом // Вопросы химии и химической технологии.– 2007.– №4. – С.18–20.

16. So H., Pope M.T. Origin of some change-transfer spectra. Oxo compounds of vanadium, molybdenum, tungsten and niobium including heteropolyanions and heteropoly blues // Inorg. Chem. – 1972. – V.11, №6. – P.1441–1443.

17. Яцимирский К.Б., Алексеева И.И. Спектры поглощения изополимолибденовых кислот в растворе // Ж. неорг. химии. – 1963. – Т.8, №11. – С.2513–2517.

18. Казанский Л.П., Торченкова Е.А., Спицин В.И. Электронные спектры поглощения растворов гетерополимолибденовых кислот церия, тория и урана (VI) // Докл. АН СССР. – 1973. – Т.213, №1. – С.118–121.

19. Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества в анализе. Основные достижения и тенденции развития // Ж. аналит. химии. – 2000. – Т.55, №7. – С.679–686.

20. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. – М.: Наука, 1991. – 251 с.