

УДК 543.42:543.436:543.554

Tetiana S. Chmilenko, Ekaterins A. Chebrova, Fedor A. Chmilenko*
*Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, 72, Gagarin Ave.,
Dnipropetrovsk 49010, Ukraine*

POTENTIOMETRIC ANALYSIS OF CHLORIDE POLYHEXAMETHYLENEGUANIDE pK-SPECTROSCOPY

Тетяна С. Чмиленко, Катерина О. Чеброва, Федір О. Чмиленко
*Дніпропетровський національний університет імені Олеса Гончара, пр. Гагаріна, 72,
Дніпропетровськ 49010, Україна*

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ ХЛОРИДУ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНІЮ МЕТОДОМ pK-СПЕКТРОСКОПІЇ

Татьяна С. Чмиленко, Екатерина А. Чеброва, Федор А. Чмиленко
*Днепропетровский национальный университет имени Олеса Гончара, пр. Гагарина, 72,
Днепропетровск 49010, Украина*

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХЛОРИДА ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНИЯ МЕТОДОМ pK-СПЕКТРОСКОПИИ

Проведен математический анализ данных титрования хлорида полигексаметиленгуанидиния (ПГМГ), содержащего периодически повторяющуюся функциональную группу, способную к депротонированию. Для характеристики межчастичных взаимодействий в системе вода – ПГМГ предложено использовать метод pK-спектроскопии, включающий использование линейного регрессионного анализа с ограничениями на неотрицательность решений. Получена экспериментальная кривая потенциометрического титрования ПГМГ, которая преобразована в функцию распределения ионогенных групп титруемого объекта по величинам pK кислотной ионизации (pK-спектр). Метод pK-спектроскопии использован для предсказания пространственного строения и конформационных переходов поликатиона. Изучена взаимосвязь констант диссоциации ПГМГ и перехода глобула-клубок в водных растворах. Проведена проверка правильности результатов эксперимента.

Ключевые слова: полиэлектролит; потенциометрия; pK-спектр; регрессионный анализ.

Введение. Для описания поведения макромолекул полиэлектролитов – с диссоциирующими в растворе ионсодержащими группами, используется метод pK-спектроскопии [1]. Метод позволяет получить информацию о кислотно-основных свойствах объекта и основан на применении математических методов, преобразующих экспериментальную кривую титрования в функцию распределения ионогенных групп при потенциометрическом титровании.

Метод pK-спектроскопии, включающий линейный регрессионный анализ с ограничениями на неотрицательность решений, использован для анализа фульвокислот [2]. Существует мнение, что данный подход неприменим для анализа фульвокислот [3; 4]. В развитие метода [5] предложен алгоритм проверки и сформулированы критерии правильности результатов расчета pK-спектра.

* Corresponding author: Tel.: +380567765934; fax: +380563749841; e-mail address: analyticdnu@mail.ru

Цель настоящей работы – выяснение возможности применения данного метода для вычисления констант ионизации полиэлектролита с повторяющимися функциональными группами (их число обозначим как n) на примере ПГМГ (относительная молекулярная масса $M_r \approx 10^4$, $n \approx 56$). Для данного объекта возможно в водных растворах образование водородных связей с ПГМГ- H_2O и ПГМГ-ПГМГ, определяющих его пространственное строение и конформационные переходы «вытянутый стержень-клубок-глобула». Для решения поставленной задачи, применили численные методы, позволяющие преобразовать кривую титрования ПГМГ в функцию распределения его ионногенных групп по величинам рК. В работе изучена возможность потенциометрического анализа полиэлектролитов путем построения рК-спектра методом линейного регрессионного анализа.

Результаты и их обсуждение. Взаимодействие макромолекулы полиэлектролита (P) с меньшей молекулой или ионом (A) может быть описано при помощи соответствующих констант диссоциации K:

$$K_1 = \frac{[PA_{n-1}]c}{[PA_n]}, K_2 = \frac{[PA_{n-2}]c}{[PA_{n-1}]}, \dots, K_n = \frac{[P]c}{[PA]} \quad (1)$$

где скобками обозначены концентрации веществ, c – общая концентрация свободных частиц A; n – общее число реагирующих участков в макромолекуле. Для ПГМГ ($M_r \approx 10^4$, $n \approx 56$).

Уравнение (1) позволяет выразить среднее число ионов или молекул A, получившихся в результате диссоциации из полностью насыщенной формы PA_n , с общей концентрацией свободных частиц:

$$\bar{r} = \frac{K_1 / c + 2K_1K_2 / c^2 + \dots + nK_1K_2 \dots K_n / c^n}{1 + K_1 / c + K_1K_2 / c^2 + \dots + K_1K_2 \dots K_n / c^n} \quad (2)$$

Расчет рК-спектров проведен с использованием алгоритма, описанного в работе [1], который основан на численном решении относительно q_i (молярная доля групп с константой диссоциации K_i) системы уравнений вида:

$$\frac{[H^+] - \frac{K_w}{[H^+]}}{V_0} \cdot (V_0 + V) + \frac{c_t \cdot V}{V_0} = c_0 \sum_{i=1}^M q_i \cdot \frac{K_i}{K_i + [H^+]} \quad (3)$$

где V_0 – начальный объем титруемого раствора, dm^3 ; V – объем титранта, dm^3 ; c_t – концентрация раствора титранта, mol/dm^3 ; c_0 – начальная суммарная концентрация основных групп, mol/dm^3 ; K_w – ионное произведение воды; q_i и K_i – соответственно, молярная доля и реальная константа диссоциации i -го компонента.

Для протолитической системы с произвольной функцией распределения величины рК уравнение (3) переходит в следующие:

$$\frac{[H^+] - \frac{K_w}{[H^+]}}{V_0} \cdot (V_0 + V) + \frac{c_t \cdot V}{V_0} = c_0 \int_{-\infty}^{+\infty} q(pK) \cdot \frac{K}{K + [H^+]} dpK \quad (4)$$

Решением данного уравнения является искомая функция распределения q по рКа, т.е. рК-спектр.

Для численного решения уравнения (4) функцию q (рК) аппроксимировали дискретным набором значений $q_i = q(pK_i)$ ($i = 1, \dots, m$), соответствующих m заранее задаваемых величинам pK_1, pK_2, \dots, pK_m . При этом уравнение (2) переходит в систему линейных относительно q_i уравнений вида (3). Каждое уравнение этой системы соответствует паре значений $V_i - [H^+]_i$ ($i = 1 \dots n$) для каждой из n экспериментальных точек кривой титрования. При $n > m$ и заданных c_0, V_0, c_t, V_i и

$[H^+]_i$; величини q_i можна знайти стандартними методами лінійного регресійного аналізу [6].

Уравнение (2) является інтегральним рівнянням Фредгольма I рода, рішення якого, як і апроксимуючої його системи лінійних рівнянь (3), представляє собою некоректну задачу. В роботі [7] система рівнянь (3) решена з урахуванням обмежень на неотрицательность значень

$$q_i \geq 0 \quad (5)$$

Решение системы уравнений (3) проведено по алгоритму, приведенному в работе [2]. Входными данными служат величини V_0 , c_t пари значень V_i , pH_i , задающие точки кривої титрування і набір (базис) значень pK_i . Расчеты проводились в приближении $[H^+] = 10^{-pH}$, т.е. в пренебрежении влиянием ионной силы на коэффициенты активности $\gamma(H^+)$, а также на величину K_w . Выходными данными являются величини c_0 , c_i и q_i , соответствующие заданным pK_i . Использовали значения параметров $V_0 = 20 \text{ см}^3$, $c_t = 0.1 \text{ М}$. Расчет величин pH выполняли с точностью до 0.01 с заданным шагом по V на приборе inoLab 740.

Для описания ионизации монофункционального полиэлектролита ПГМГ воспользовались уравнением [5]:

$$pK' = pH - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} = pK_0 + 0.434 \frac{F\psi(\alpha)}{RT}$$

где

$$\alpha = \frac{[H^+] - K_w/[H^+]}{c_0 V_0} (V_0 + V) + \frac{c_t V}{c_0 V_0}$$

В уравнении V_0 – початковий об'єм титруемого раствора, дм^3 ; V – об'єм титранта, дм^3 ; c_t – концентрация раствора титранта, моль/дм^3 ; c_0 – початкова суммарная концентрация основных групп, моль/дм^3 ; K_w – іонне произведение воды; α – средняя степень ионизации полиэлектролита; pK' – так называемая «кажущаяся» величина pK_a , зависящая от α ; pK_0 – характеристическая величина pK_a , представляющая собой предельное значение pK' при $\alpha \rightarrow 0$ и обычно близкая к pK_a мономера, $\psi(\alpha)$ – електрический потенциал, создаваемый полиионом при степени диссоциации α .

Експериментальна частина. Раствор ПГМГ (1 г/дм^3) готували розчиненням 0.1 г препарату в 100 см^3 дистильованої води. Робочі розчини отримували розбавленням вихідних непрямо перед використанням. Титрування проводили з допомогою розчинів гідроксиду натрію ($C_{\text{NaOH}} = 1.0$ і 0.1 моль/л), приготуєних згідно ДСТУ 7258:2012, з використанням води, не містять вуглекислоту. Точну молярну концентрацію розчину NaOH розраховували з урахуванням коефіцієнта поправки (k), який встановлювали потенціометрично по янтарній кислоті ($k = 1.0054$ для $C_{\text{NaOH}} = 1.0 \text{ моль/л}$; $k = 0.9998$ для $C_{\text{NaOH}} = 0.1 \text{ моль/л}$).

Начальний об'єм титруемого раствора ПГМГ ($C_{\text{ПГМГ}} = 1.0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$) склав 20 см^3 . Титрант NaOH , концентрацією $1,0 \text{ моль/л}$, додавали порціями по 0.2 і 0.02 см^3 . Інтервал між додаваннями порцій титранта зберігався постійним і склав при базисі 0.2 і 0.02 відповідно 2 і 5 хвилин.

Для потенціометричного титрування використовували вимірну систему InoLab 740 з активними багатофункціональними блоками (точність вимірювання $\pm 0.01 \text{ pH}$, Німеччина). Комбінований електрод з гелі-електролітом (SenTix 42) перевіряли по фталатному ($\text{pH } 4.00$) і боратному ($\text{pH } 9.22$) буферним розчинам.

Использовали автопипетку Eppendorf Research Family fix variable multi (10-100 мкл, точность измерения $\pm 3.0\%$, Германия).

Получена кривая потенциметрического титрования водного раствора ПГМГ (рис. 1). Из полученных данных следует, что кривые титрования не являются классическими, наличие экстремальных точек (А - Е) (рис. 1), мы связываем с конформационными изменениями молекулы ПГМГ в водном растворе [8]. По-видимому, ПГМГ имеет конформацию вытянутого стержня с возможным внутримолекулярным или межмолекулярным взаимодействием водородных связей между протонированными и непротонированными имидными группами. Это очень затрудняет отщепление ионов H^+ . Поэтому рН может изменяться на несколько единиц в ту или иную сторону, при этом основные группы заметно не титруются (табл. 1). Наблюдаемые резкие изменения характеристик системы $\Delta pH^2/\Delta V$ от объема NaOH можно объяснить выбросом значительной части ионов водорода молекулы ПГМГ, с изменением пространственного строения, т.е. конформационному переходу «вытянутый стержень-клубок-глобула».

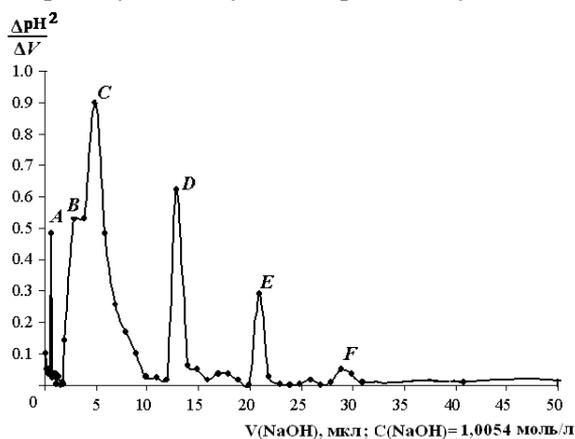


Рис. 1. Кривая потенциметрического титрования водного раствора ПГМГ, $C_{\text{ПГМГ}} = 1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л

Зависимость экстремальных точек А-Е (рис. 1) от рН, $C_{\text{ПГМГ}} = 1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{NaOH}} = 1,0$ моль/л

Таблица 1

Экстремальные точки на кривой	рН	V (NaOH), мкл	Экстремальные точки на кривой	рН	V (NaOH), мкл
А	6.98	0.7	Д	9.98	12.9
В	8.95	2.9	Е	10.17	20.9
С	9.48	4.9	F	10.20	28.9

При потенциметрическом анализе $1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л водного раствора ПГМГ методом рК-спектроскопии с использованием линейной регрессии, была получена зависимость мольной доли ионногенных участков от рК_а, т.е. получен рК-спектр (рис. 2, кривая 1).

Значения максимумов (точки В-Е) аналогичны полученным значениям при потенциметрическом титровании и отвечают рН ≈ 8.85 ; 9.45; 9.95 и 10.25 соответственно. Наличие минимумов на рК-спектре, по-видимому, обусловлено сворачиванием молекулы ПГМГ, число ионногенных групп уменьшается (рис. 2, кривая 1).

Согласно работе [9], если растворимость вещества позволяет, предпочтительно титровать его в 0.01 М концентрации, при этом нивелируется

ефект активності. Разбавлення розчину титрантом вносить лише невелику помилку, якщо титрант, по меншій мірі, в 10 разів більш концентрований, ніж титруваний розчин. Були вибрані наступні концентрації водного розчину ПГМГ і розчину лугу: $C_{\text{ПГМГ}} = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $C_{\text{NaOH}} = 0.1 \text{ М}$. Проведено потенціометричне титрування $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ водного розчину ПГМГ, отриманий рК-спектр (рис. 2, крива 4) має прямолинійний вигляд, мольна частка іонногенних груп залишається постійною, макромолекула ПГМГ згортається, заряд нейтралізується за рахунок сопряження і делокалізації електронів неподіленої пари на атомі азота з другою неподіленою парою електронів, звільнюваною при гетеролітичному розриві зв'язі N–H, відбувається конформаційний перехід макромолекули ПГМГ «глобула-клубок-стержень» (рис. 3).

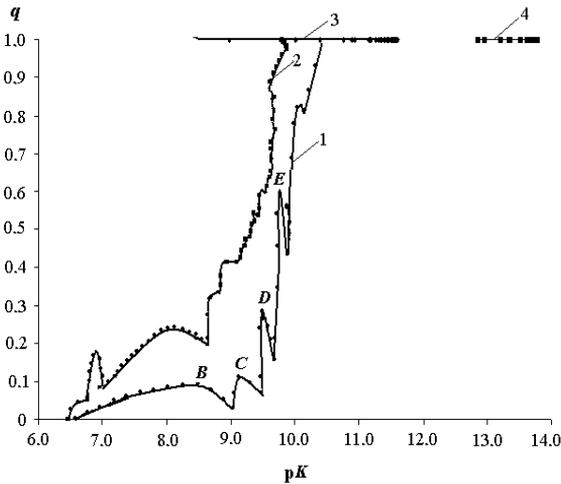


Рис. 2. рК-спектри: 1,2 - розчин ПГМГ, $C_{\text{ПГМГ}} = 1.0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$, шаг бази 0.2 см^3 і 0.02 см^3 відповідно; 3 – розчин ГР, $C_{\text{ГР}} = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$; 4 – розчин ПГМГ, $C_{\text{ПГМГ}} = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$

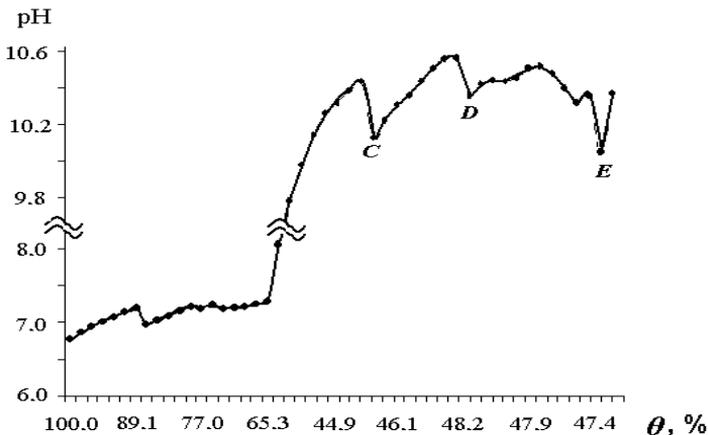


Рис. 3. Залежність рН розчину від частки неіонізованої форми (θ , %) ПГМГ, $C_{\text{ПГМГ}} = 1.0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$

Для порівняння протолітичних властивостей ПГМГ з низькомолекулярним аналогом проведено потенціометричне титрування гуанідинійроданида (ГР) ($V_{\text{ГР}} = 20 \text{ см}^3$, $C_{\text{ГР}} = 0.01 \text{ моль/л}$, $C_{\text{NaOH}} = 0.1 \text{ моль/л}$). На основі отриманих даних побудували рК-спектри (рис. 2, крива 3).

Проверка правильности результатов эксперимента. Для проверки правильности полученных рК-спектров нами использованы принципы и критерии описанные в работах [1; 5; 10]. рК-кривые потенциометрического титрования раствора ПГМГ обработаны с использованием базисов с шагом 0.02 и 0,2 см³. При шаге базиса 0.2 см³ полученный рК-спектр хорошо согласуется с данными потенциометрического титрования. При шаге базиса 0.02 см³ наблюдается искажение рассчитанных рК-спектров, связанные с уменьшением устойчивости решений.

Для рК-спектров в области рК_a от 6 до 11 были рассчитаны следующие параметры: среднее значение рК_{ср} = $\sum q_i \text{pK}_i$; стандартное отклонение $s = [\sum q_i (\text{pK}_i - \text{pK}_{\text{ср}})^2]^{1/2}$; асимметрия $\rho = [\sum q_i (\text{pK}_i - \text{pK}_{\text{ср}})^3] / s^3$ (табл. 2).

Таблица 2

Результаты обработки рК-спектров растворов ПГМГ

Шаг базиса 0,2						Шаг базиса 0,02					
рН	рК _a	q _i	рК _{ср}	s	ρ	рН	рК _a	q _i	рК _{ср}	s	ρ
8.85	8.54	0.08	8.62	0.02	-3.47	6.94	6.63	0.03	6.66	0.01	-5.77
9.45	9.13	0.10	9.23	0.03	-3.16	7.22	6.84	0.20	7.04	0.09	-2.24
9.95	9.60	0.30	9.90	0.16	-1.83	8.44	8.10	0.24	8.34	0.11	-2.04
10.25	9.79	0.62	10.31	0.49	-1.27	9.18	8.82	0.33	9.15	0.19	-1.74
						9.32	8.94	0.41	9.35	0.26	-1.56

Согласно работе [9], проведен расчет доли ионизированной формы ($0 < \theta < 100\%$) молекулы ПГМГ для различных значений рН (рис. 4, табл. 3). Установлено, что при степени ионизации ПГМГ равной $\approx 72\%$ и 78% наблюдается аномальное смещение рН в кислую область, что, вероятно, обусловлено сворачиванием молекулы ПГМГ в конформацию глобула и сбросу избыточного количества Н⁺. При таком стерическом расположении имидные группировки располагаются внутри свернутого полимера.

Таблица 3

Изменение доли ионизированной формы (θ , %) для раствора ПГМГ (СПГМГ = $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в зависимости от рН

V(NaOH), см ³	Доля ионизированной формы, %	рН	V(NaOH), см ³	Доля ионизированной формы, %	рН
0	0.76	10.06	3.0	80.74	11.78
0.5	91.86	10.44	3.5	82.48	11.89
1.0	84.57	10.83	4.0	80.26	11.95
1.5	80.96	11.21	4.5	71.66	11.96
2.0	78.20	11.43	5.0	77.62	12.06
2.5	79.51	11.64			

Корректность использования уравнения (6) оценена путем построения анаморфоз кривых титрования в координатах $\alpha - \text{pK}'$ (рис. 4). Для $1.0 \cdot 10^{-5}$ М раствора ПГМГ, анаморфозы кривых титрования нелинейны, поэтому проверка правильности может носить лишь качественный характер.

Зависимость кривых титрования в координатах рК' от α использовали согласно работе [5] для описания кислотно-основных свойств полиэлектролитов. Вид этих кривых определяется характером зависимости ψ от α . Если полиэлектролит в ходе диссоциации не претерпевает конформационных изменений, зависимости ψ от α и рК' от α имеют возрастающий характер, вследствие электростатического эффекта [5]. Если в ходе ионизации молекула

полиэлектролита претерпевает конформационный переход, что можно предположить в случае ПГМГ, возможно облегчение диссоциации последующих групп и электростатический и конформационный эффекты действуют в противоположных направлениях. Убывание pK' на отдельных участках кривой титрования, согласно [10], говорит о реализации в системе конформационных переходов. Нами рассчитан электрический потенциал ψ , создаваемый полиионом от степени ионизации θ (табл. 4). На отдельных участках кривой титрования возрастание функций ψ и pK_a от θ становится менее выраженным, имеются участки ее убывания. Эффект мы связываем с конформационными изменениями молекулы ПГМГ в растворе. Согласно работе [11], в области pH 10,0-12,1 рассчитано число ионов водорода, образовавшихся при ионизации одной молекулы ПГМГ (табл. 5).

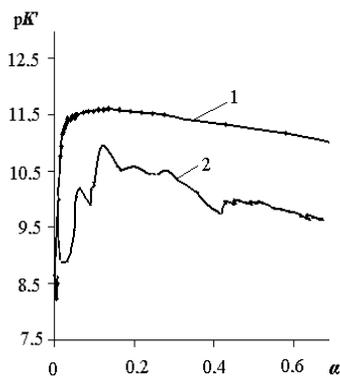


Рис. 4. Анаморфозы кривых титрования раствора ПГМГ. $C_{\text{ПГМГ}}$, моль/л: $1.0 \cdot 10^{-2}$ (кривая 1) и $1.0 \cdot 10^{-5}$ (кривая 2); $C_{\text{NaOH}} = 0.1$ моль/л

Таблица 4

Расчет электрического потенциала создаваемого при степени ионизации θ (%)

pK_a	ψ	θ , %	pK_a	ψ	θ , %
11.90	16.44	0.08	12.07	16.62	0.19
11.74	16.28	0.15	12.19	16.74	0.18
11.79	16.33	0.19	12.27	16.82	0.20
11.79	16.34	0.22	12.32	16.87	0.28
11.94	16.48	0.20	12.36	16.91	0.22

Таблица 5

Расчет числа ионов H^+ , образовавшихся при ионизации одной молекулы ПГМГ

pH	$K_d \cdot 10^{12}$	$C_{\text{ПГМГ}}$, моль/л	pH	$K_d \cdot 10^{12}$	$C_{\text{ПГМГ}}$, моль/л
10.06	-	0.010	11.78	0.40	0.004
10.44	3.22	0.009	11.89	0.27	0.003
10.83	2.70	0.008	11.95	0.28	0.002
11.21	1.45	0.007	11.96	0.43	0.001
11.43	1.04	0.006	12.06	0.25	0
11.64	0.59	0.005			
$r = \frac{4.203}{1+4.203} \approx 0.807$					

Определение pK_a для молекул с большим числом ионизирующих групп, как например ПГМГ, представляет трудности даже в том случае, когда все группы вещества структурно идентичны. В литературе [4; 12; 13] описано применение метода рК-спектроскопии для определения pK_a анионных полиэлектролитов. Нами

показана можливість застосування даного підходу, ґрунтованого на лінійному регресійному аналізі з обмеженнями на неотрицательність рішень, для потенціометричного аналізу катіонних поліелектролітів, передбачення їх просторового будови та конформаційних переходів.

Библиографические ссылки

1. Гармаш А.В. Потенциометрический анализ полиэлектролитов методом рК-спектроскопии с использованием линейной регрессии / А.В. Гармаш, О.Н. Воробьева // Журн. аналит. химии. – 1998. – Т. 53, № 4. – С. 411 – 417.
2. Leuenberger B. Application of integral pK-spectrometry to the titration curve of ulvic acid / B. Leuenberger, P.W. Schindler // Anal. Chem. – 1986. – V. 58. – P. 1471 – 1474.
3. Холин Ю.В. Описание равновесий с участием макромолекулярных лигандов с помощью модели непрерывного распределения констант равновесия / Ю.В. Холин, С.А. Мерный // Укр. хим. журн. – 1991. – Т. 57, № 7. – С. 688 – 691.
4. Моделирование равновесий в растворах фульвокислот природных вод / Г.М. Варшал, А.А. Бугаевский, Ю.В. Холин и др. // Химия и технология воды. – 1990. – Т. 12, № 11. – С. 979 – 983.
5. Гармаш А.В. Проверка правильности результатов при потенциометрическом анализе полиэлектролитов методами рК спектроскопии / А.В. Гармаш, О.Н. Воробьева // Журн. аналит. химии. – 1998. – Т. 53, № 3. – С. 258 – 264.
6. Собанов А.А. Методические указания к курсу высокомолекулярные соединения / А.А. Собанов, Л.М. Бурнаева, Р.А. Черкасов. – Казань: Казанский Государственный университет, 2007. – 35 с.
7. Лоусон Ч., Хенсон Д. Численное решение задач метода наименьших квадратов / Ч. Лоусон, Д. Хенсон. – М.: Наука, 1986. – 230 с.
8. Кудрев А.Г. Вычисление констант ассоциации с полинуклеидами в растворах / А.Г. Кудрев // Высокомол. соед.– 2000. – Т. 42, № 5. – С. 803–810.
9. Альберт А., Сергент Е.. Константы ионизации кислот и оснований / А. Альберт, Е. Сергент. – М.: Химия, 1964. – 179 с.
10. Потенциометрический анализ сложных протолитических систем методом рК-спектроскопии с использованием линейной регрессии / А.В. Гармаш, И.В. Устимова, А.В. Кудрявцев // Журн. аналит. химии. – 1998. – Т. 53, № 3. – С. 241 – 248.
11. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах / Н.О. Мчедлов-Петросян. - Харьков: Изд-во Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина, 2004. – 326 с.
12. Fukushima M. Interpretation of the acid-base equilibrium of humic acid by a continuous pK distribution and electrostatic model / M. Fukushima, S. Tanaka, K. Hasebe // Anal. Chim. Acta. – 1995. – 302. – P. 365-373.
13. Shamrikova E.V. Acid–base properties of water-soluble organic matter of forest soils, studied by the pK-spectroscopy method / E. V. Shamrikova, M. A. Ryazanov, E. V. Vanchikova // Chemosphere. – 2006. - № 65. – P. 1426-1431.

Проведено математичний аналіз даних титрування хлориду полігексаметиленгуанідинію (ПГМГ), що містить періодично повторювану функціональну групу, здатну до депротонування. Для характеристики міжчастинкових взаємодій у системі вода-ПГМГ запропоновано використовувати метод рК-спектроскопії, заснованого на використанні лінійного регресійного аналізу з обмеженнями на негативні рішення. Отримана експериментальна крива потенціометричного титрування ПГМГ, яка перетворена в функцію розподілу іоногенних груп ПГМГ за величинами рК кислотної іонізації (рК-спектр). Метод рК-спектроскопії використаний

для передбачення просторової будови і конформаційних переходів полікатиона. Вивчено взаємозв'язок констант дисоціації ПГМГ та переходу глобула-клубок у водних розчинах. Проведена перевірка правильності результатів експерименту.

Ключові слова: поліелектроліт; потенціометрія; рК-спектр; регресійний аналіз.

The mathematical analysis of data of titration of chloride polyhexamethyleneguanide (PGMG) containing repeating functional group, capable to a deprotonation carried out. For the characteristic of interparticle cooperation in system water - PGMG the method of pK-spectroscopy is offered for using. The method based on the use of linear regression analysis with restrictions on the non-negative solutions. The experimental curve of electrometric titration of PGMG is received and transformed to function of distribution of ionogenic groups of titration object on sizes pK acid ionization (pK-spectrum). The method of pK-spectroscopy the possibility of using to predict the spatial structure and conformational transitions of polycations. The interrelation of constants of dissociations of PGMG and transition a globule-ball in water solutions is studied.

Keywords: polyelectrolyte; potentiometer method; pK-spectrum; regression analysis.

References

1. Garmash, A. V. Potentiometric analysis of polyelectrolytes by pK-spectroscopy using linear regression. Zhurn. Anal. Khim., 1998, vol. 53, no 4, p. 411-417.
2. Leuenberger, B., Schindler, P. W. Application of integral pK-spectrometry to the titration curve of ulvic acid. Anal. Chem., 1986, vol. 58, p. 1471-1474.
3. Cholin, U. V., Merniy, S. A. Description equilibria involving macromolecular ligands with a model of a continuous distribution of the equilibrium constants. Ukr. Khim. Zhurn., 1991, no. 7, p. 688-691.
4. Varshal, G. M., Bugaevsky, A. A., Cholin, U. V. Modeling of equilibria in solutions of fulvic acids in natural waters. Khim. Tekhnol. Vody, 1990, vol. 12, no. 11, p. 979-983.
5. Garmash, A. V., Vorobyova, O. N. Validation results in potentiometric analysis polyelectrolyte pK spectroscopy methods. Zhurn. Anal. Khim., 1998, vol. 53, no. 3, p. 258-264.
6. Sobanov, A. A. Metodicheskie ukazaniya k kursu vyisokomolekulyarnye soedineniya. Kazan: Kazan State University, 2007, 35 p.
7. Lawson, C., Henson, R. Chislennoe reshenie zadach metoda naimenshih kvadratov, Moscow: Nauka, 1986, 230 p.
8. Kudrev, A. G. Calculation of association constants in solution with polynucleotides. Vysokomol. Soedin., 2000, vol. 42, no. 5, p. 803-810.
9. Albert, A., Sergeant, E. Konstantyi ionizatsii kislot i osnovaniy, Moscow: Khimiya, 1964., 179 p.
10. Garmash, A. V., Ustimova, I. V., Kudryavtsev, A. V. Potentiometric analysis of complex systems by protolytic pK spectroscopy using linear regression. Zhurn. Anal. Khim., 1998, vol. 53, no. 3, p. 241-248.
11. Mchedlov-Petrosyan, N. O. Differentsirovanie silyi organicheskikh kislot v istinnyih i organizovannyih rastvorah, Kharkov: Publishing house of the V.N. Karazin Kharkov National University, 2004, 326 p.
12. Fukushima, M., Tanaka, S., Hasebe, K. Interpretation of the acid-base equilibrium of humic acid by a continuous pK distribution and electrostatic model. Anal. Chim. Acta. 1995, vol. 302, p. 365-373.
13. Shamrikova, E. V., Ryazanov, M. A., Vanchikova, E. V. Acid-base properties of water-soluble organic matter of forest soils, studied by the pK-spectroscopy method. Chemosphere, 2006, no. 65, p. 1426-1431.

Надійшла до редколегії 25.05.2013