

УДК 543.42:543.436:543.554

T. S. Chmilenko, E. A. Chebrova, F. A. Chmilenko\*

*Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, 72, Gagarin Ave.,  
Dnipropetrovsk 49010, Ukraine*

## POTENTIOMETRIC ANALYSIS OF CHLORIDE POLYHEXAMETHYLENEGUANIDE pH-SPECTROSCOPY

Т.С. Чмиленко, К.О. Чеброва, Ф.О. Чмиленко

*Дніпропетровський національний університет імені Олесья Гончара, пр. Гагаріна, 72,  
Дніпропетровськ 49010, Україна*

## ПОТЕНЦИОМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ ХЛОРИДУ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНІЮ МЕТОДОМ pH-СПЕКТРОСКОПІЇ

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

*Днепрпетровский национальный университет имени Олесья Гончара, пр. Гагарина, 72,  
Днепрпетровск 49010, Украина*

## ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХЛОРИДА ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНИЯ МЕТОДОМ pH-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 pH-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 pH кислотной ионизации (pH-спектр). Метод pH-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, pH-спектр, регрессионный анализ.

**Введение.** Для описания поведения макромолекул полиэлектролитов – с диссоциирующими в растворе ионсодержащими группами, используется метод pH-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 pH-спектроскопии, включающий линейный регрессионный анализ с ограничениями на неотрицательность решений, использован для анализа фульвокислот [2]. Существует мнение, что данный подход неприменим для анализа

\* Corresponding author: Tel.: +380567765934; fax: +380563749841; e-mail address: [analyticdnu@mail.ru](mailto:analyticdnu@mail.ru)

фульвокислот [3; 4]. В развитие метода [5] предложен алгоритм проверки и сформулированы критерии правильности результатов расчета рК-спектра.

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 (Р) с меньшей молекулой или ионом (А) может быть описано при помощи соответствующих констант диссоциации  $K$ :

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

где скобками обозначены концентрации веществ,  $c$  – общая концентрация свободных частиц А;  $n$  – 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 А, получившихся в результате диссоциации из полностью насыщенной формы  $PA_n$ , с общей концентрацией свободных частиц:

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

Расчет рК-спектров проведен с использованием алгоритма, описанного в работе [1], который основан на численном решении относительно  $q_i$  (мольная 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, мольная 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  $pKa$ , 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  $[H^+]_i$  величины  $q_i$  можно найти стандартными методами линейного регрессионного анализа [6].

Уравнение (2) является интегральным уравнением Фредгольма I рода, решение которого, как и аппроксимирующей его системы линейных уравнений (3), представляет собой некорректную задачу. В работе [7] система уравнений (3) решена с учетом ограничений на неотрицательность значений

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

Решение системы уравнений (3) проведено по алгоритму, приведенному в работе [2]. Входными данными служат величины  $V_0, c_t$  пары значений  $V_i, pH_i$ , задающие точки кривой титрования и набор (базис) значений  $pK_i$ . 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 величины  $c_0, c_i$  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  $V_0$  – начальный объем титруемого раствора,  $\text{дм}^3$ ;  $V$  – объем титранта,  $\text{дм}^3$ ;  $c_t$  – концентрация раствора титранта,  $\text{моль/дм}^3$ ;  $c_0$  – начальная суммарная концентрация основных групп,  $\text{моль/дм}^3$ ;  $K_w$  – ионное произведение воды;  $\alpha$  – средняя степень ионизации полиэлектролита;  $pK'$  – так называемая «кажущаяся» величина  $pK_a$ , зависящая от  $\alpha$ ;  $pK_0$  – характеристическая величина  $pK_a$ , представляющая собой предельное значение  $pK'$  при  $\alpha \rightarrow 0$  и обычно близкая к  $pK_a$  мономера,  $\psi(\alpha)$  – электрический потенциал, создаваемый полиионом при степени диссоциации  $\alpha$ .

**Экспериментальная часть.** Раствор ПГМГ ( $1 \text{ г/дм}^3$ ) готовили растворением  $0,1 \text{ г}$  препарата в  $100 \text{ см}^3$  дистиллированной воды. Рабочие растворы получали разбавлением исходных непосредственно перед использованием. Титрование проводили с помощью растворов гидроокиси натрия ( $C_{\text{NaOH}} = 1,0$  и  $0,1 \text{ моль/л}$ ), приготовленных согласно ДСТУ 7258:2012, с использованием воды, не содержащей углекислоту. Точную молярную концентрацию раствора  $\text{NaOH}$  рассчитывали с учетом коэффициента поправки ( $k$ ), который устанавливали потенциометрически по янтарной кислоте ( $k = 1,0054$  для  $C_{\text{NaOH}} = 1,0 \text{ моль/л}$ ;  $k = 0,9998$  для  $C_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ моль/л}$ ).

Начальный объем титруемого раствора ПГМГ ( $C_{\text{ПГМГ}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ ) составил  $20 \text{ см}^3$ . Титрант  $\text{NaOH}$ , концентрацией  $1,0 \text{ моль/л}$ , добавляли порциями по  $0,2$  и  $0,02 \text{ см}^3$ . Интервал между добавлениями порций титранта сохранялся постоянным и составлял при базисе  $0,2$  и  $0,02$  соответственно  $2$  и  $5$  минут.

Для потенциометрического титрования использовали измерительную систему InoLab 740 с активными многофункциональными блоками (точность измерения  $\pm 0,01 \text{ pH}$ , Германия). Комбинированный электрод с гелем-электролитом (SenTix 42) проверяли по фталатному ( $\text{pH } 4,00$ ) и боратному ( $\text{pH } 9,22$ ) буферным растворам.

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».

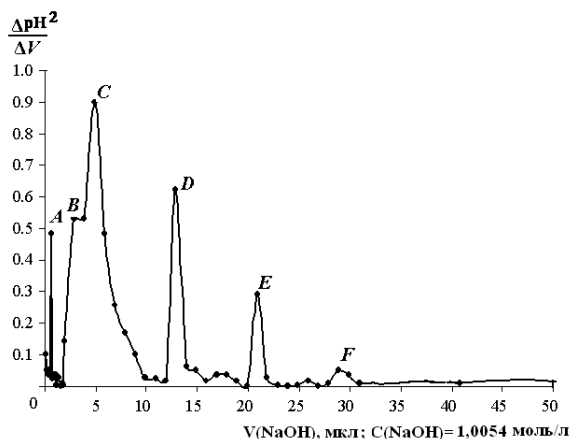


Рис. 1. Кривая потенциметрического титрования водного раствора ПГМГ,  $C_{\text{ПГМГ}} = 1,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л

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<sub>а</sub>, т.е. получен рК-спектр (рис. 2, кривая 1).

Значения максимумов (точки В-Е) аналогичны полученным значениям при потенциметрическом титровании и отвечают рН  $\approx 8,85$ ;  $9,45$ ;  $9,95$  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 неподеленої пари на атомі азота со другою неподеленою парою електронів, высвобождяючої при гетеролітичному розриві зв'язі N–H, відбувається конформаційний перехід макромолекули ПГМГ «глобула-клубок-стержень» (рис. 3).

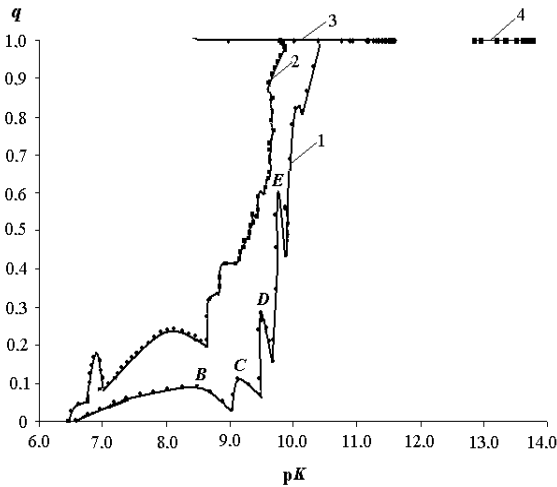


Рис. 2. рК-спектри: 1,2 - розчин ПГМГ,  $C_{\text{ПГМГ}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ , шаг бази 0,2 см<sup>3</sup> і 0,02 см<sup>3</sup> відповідно; 3 – розчин ГР,  $C_{\text{ГР}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ ; 4 – розчин ПГМГ,  $C_{\text{ПГМГ}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$

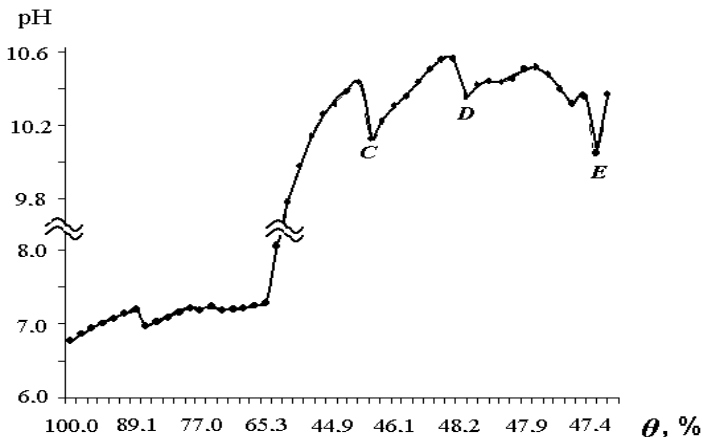


Рис. 3. Залежність рН розчину від частки неіонізованої форми ( $\theta$ , %) ПГМГ,  $C_{\text{ПГМГ}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$

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 см<sup>3</sup>. При шаге базиса 0,2 см<sup>3</sup> полученный рК-спектр хорошо согласуется с данными потенциометрического титрования. При шаге базиса 0,02 см<sup>3</sup> наблюдается искажение рассчитанных рК-спектров, связанные с уменьшением устойчивости решений.

Для рК-спектров в области рК<sub>а</sub> от 6 до 11 были рассчитаны следующие параметры: среднее значение рК<sub>ср</sub> =  $\sum q_i \text{pK}_i$ ; 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 <sub>а</sub>	q <sub>i</sub>	рК <sub>ср</sub>	s	ρ	рН	рК <sub>а</sub>	q <sub>i</sub>	рК <sub>ср</sub>	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<sup>+</sup>. При таком стерическом расположении имидные группировки располагаются внутри свернутого полимера.

Таблица 3

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

V(NaOH), см <sup>3</sup>	Доля ионизированной формы, %	рН	V(NaOH), см <sup>3</sup>	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  $\alpha$  использовали согласно работе [5] для описания кислотно-основных свойств полиэлектролитов. Вид этих кривых определяется характером зависимости  $\psi$  от  $\alpha$ . Если полиэлектролит в ходе диссоциации не претерпевает конформационных изменений, зависимости  $\psi$  от  $\alpha$  и рК' от  $\alpha$  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  $\psi$ , создаваемый полиионом от степени ионизации  $\theta$  (табл. 4). На отдельных участках кривой титрования возрастание функций  $\psi$  и  $pK_a$  от  $\theta$  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).

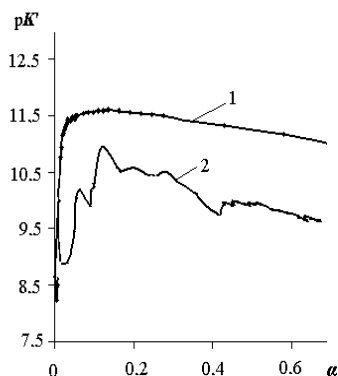


Рис. 4. Анаморфозы кривых титрования раствора ПГМГ.  $C_{\text{ПГМГ}}$ , моль/л:  $1,0 \cdot 10^{-2}$  (кривая 1) и  $1,0 \cdot 10^{-5}$  (кривая 2);  $C_{\text{NaOH}} = 0,1$  моль/л

Таблица 4

Расчет электрического потенциала создаваемого при степени ионизации  $\theta$  (%)

$pK_a$	$\psi$	$\theta$ , %	$pK_a$	$\psi$	$\theta$ , %
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 // Высокомолекул. 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 metod 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. Zhurn. Anal. Khim., 1998, vol. 53, no 4, p. 411-417.
2. Leuenberger, B., Schindler, P.W. Zhurn. Anal. Khim., 1986, vol. 58, p. 1471-1474.
3. Cholin, U.V., Merniy, S.A. Ukr. Khim. Zhurn., 1991, no. 7, p. 688 – 691.
4. Varshal, G.M., Bugaevsky, A.A., Cholin, U.V. et al. Khim. Tekhnol. Vody, 1990, vol. 12, no. 11, p. 979 – 983.
5. Garmash, A.V., Vorobyova, O.N. Zhurn. Anal. Khim., 1998, vol.53, no.3, p.258–264.
6. Sobanov, A.A. Metodicheskie ukazaniya k kursu vyisokomolekulyarnyie 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. 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. Anal. Chem., 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. Zhurn. Anal. Khim, 1995, vol. 302, p. 365-373.
13. Shamrikova, E. V., Ryazanov, M. A., Vanchikova, E. V. Chemosphere, 2006, no. 65, p. 1426-1431.

*Надійшла до редколегії 25.05.2013*