



Вісник Дніпропетровського університету. Серія хімія
 Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry
 ISSN 2306-871X (Print),
 ISSN 2313-4984 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 543.422.3+543.31

STATISTICAL CHARACTERISTICS OF SPECTROPHOTOMETRIC METHOD FOR POLYHEXAMETHYLENEGUANIDINE DETERMINATION

Tatiana S. Chmilenko, Lidiya A. Ivanitsa*, Fedor A. Chmilenko

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

Received 3 December 2013; revised 9 December 2013; accepted 13 December 2013

Abstract

The interaction of two trioxyfluorone dyes disulfohenylfluorone and nitrophenylfluorone with Mo(VI) and polyhexamethyleneguanidine (PHMG) in the presence of NO₃⁻ ions has been studied by optical spectroscopy. This ternary analytical system was proposed for determination of PHMG. Compositions of ternary complexes, formed in the system, were confirmed by the ternary Gibbs-Rosenbaum diagram. The optimal components ratio in complexes NPF:PHMG:Mo(VI) is 3:1:1 (at 520 nm) and 6:3:1 (at 570 nm). The associate PHMG:NPF with ratio 1:2 and macrometalchelate PHMG·2Mo(VI) also records. The metals such as Cu(II), V(IV), W(VI), Al(III), Co(II) do not interfere with the determination. Proposed technique allows to determine PHMG on second order nonlinear calibration curves in the concentration range of 0.1-2.0 mg/L. The limit of detection is 0.03 mg/L. Statistical treatment was carried out in accordance with ISO 8466:1-1990 and ISO 8466:2-1993.

Keywords: spectrophotometry, trioxyfluorone, polyelectrolyte, metal-polymer complex, polyhexamethyleneguanidine.

СТАТИСТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОЇ МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНУ

Тетяна С. Чмиленко, Лідія О. Іваниця*, Федір О. Чмиленко

Дніпропетровський національний університет імені Олесь Гончара,
 просп. Гагаріна, 72, Дніпропетровськ, 49010, Україна

Анотація

Запропоновано аналітичну систему для визначення полігексаметиленгуанідиний хлориду (ПГМГ) із Мо(VI) та дисульфобенілфлуороном у середовищі NaNO₃. Співвідношення компонентів у потрійних комплексах НФФ:ПГМГ:Мо(VI) визначено за потрійною діаграмою Гіббса-Розенбома, вони склали 3:1:1 (520 нм) і 6:3:1 (570 нм). Доведено, що в потрійній системі також утворюються асоціат ПМГМ:НФФ зі співвідношенням 1:2 і макрометалохелат ПГМГ·2Мо(VI). За допомогою даної методики можливим є визначення ПГМГ за нелінійною градувальною характеристикою другого порядку в концентраційному інтервалі 0.1–2.0 мг/л, межа виявлення складає 0.03 мг/л. З'ясовано, що визначенню не заважають такі метали, як Cu(II), V(IV), W(VI), Al(III), Co(II). Статистичну обробку здійснено відповідно до ДСТУ ISO 8466-1-2001 і ДСТУ ISO 8466-2-2001.

Ключові слова: спектрофотометрія, триоксифлуорон, поліелектроліт, металополімерний комплекс, полігексаметиленгуанідиний.

СТАТИСТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЙ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА

Татьяна С. Чмиленко, Лидия А. Иванитца*, Федор А. Чмиленко

Днепропетровский национальный университет имени Олесь Гончара,
 просп. Гагарина, 72, Днепропетровск, 49010, Украина

Аннотация

Предложена аналитическая система для определения полигексаметиленгуанидиний хлорида (ПГМГ) с Мо(VI) и дисульфобенилфлуороном в среде NaNO₃. Соотношение компонентов в тройных комплексах НФФ:ПГМГ:Мо(VI) определены по тройной диаграмме Гиббса-Розенбома и составили 3:1:1 (520 нм) и 6:3:1 (570 нм). Доказано, что в тройной системе также образуются ассоциат ПМГМ:НФФ с соотношением 1:2 и макрометалохелат ПГМГ·2Мо(VI). С помощью данной методики можно определять ПГМГ по градуировочной характеристике второго порядка в концентрационном интервале 0.1–2.0 мг/л, предел обнаружения составляет 0.03 мг/л. Установлено, что определению не мешают такие металлы, как Cu(II), V(IV), W(VI), Al(III), Co(II). Статистическая обработка проведена в соответствии с ДСТУ ISO 8466-1-2001 и ДСТУ ISO 8466-2-2001.

Ключевые слова: спектрофотометрия, триоксифлуорон, полиэлектролит, металлополимерный комплекс, полигексаметиленгуанидиний.

*Corresponding author: tel. +380567765934; e-mail: analyticdnu@mail.ru

© 2014 Oles Honchar Dnipropetrovsk National University

doi: 10.15421/081402

Введение

Согласно действующим ТУ [1] ПГМГ определяют спектрофотометрически по реакции с эозином. Метод характеризуется узким интервалом линейности и значительными погрешностями (до 30% при концентрациях ниже 0.5 мг/л), что делает невозможным определение ПГМГ на уровне ПДК (0.1 мг/л). Предложено также определять ПГМГ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии [2] с предварительным разложением образца до гексаметилендиамина, электрохимическими [3–6] и флуоресцентным [7] методами. Последние характеризуются недостаточной чувствительностью.

Ранее было предложено использовать катионный полиэлектролит ПГМГ для предорганизации сульфоталеиновых, ксантеновых красителей и азокрасителей [8], что позволило с использованием принципиально новых аналитических систем разработать чувствительные методики определения металлосодержащих органических веществ [9–10].

Учитывая возможность комплексообразования полимолибденового иона с полимерными молекулами [11] и значительное увеличение чувствительности определения металлов трех- и четырехкомпонентными системами на основе красителя, полиэлектролита и неорганического электролита, изучены аналитические системы триоксифлуорон–ПГМГ–Мо(VI) в присутствии нитрат-ионов. В системах образуются тройные металлополимерные комплексы (ТМПК), в которых ПГМГ предорганизует триоксифлуорон (ТОФ) в активную аналитическую форму и одновременно выступает в роли дополнительного макролиганда [8].

Экспериментальная часть

Реагенты и аппаратура. Исходные спиртовые растворы дисульфобензилфлуорона (ДСФФ) и о-нитрофенилфлуорона (НФФ) готовили по методике [12]. Образец ПГМГ ($M_r \approx 1 \cdot 10^4$) очищали по методике [13], раствор сравнения готовили растворением точной навески в бидистиллированной воде. Стандартный раствор Мо(VI) готовили по методике [14]. Растворы электролитов готовили растворением соответствующих солей (марки не ниже «х.ч.») в бидистиллированной воде. Рабочие растворы готовили разведением исходных в день эксперимента.

Необходимое значение pH создавали прибавлением NaOH и HCl. Величину pH контролировали на измерительной системе InoLab 740. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре SPECORD M-40 в кюветах толщиной 1 см.

Результаты и их обсуждение

Взаимодействие Мо(VI) с ДСФФ в присутствии ПГМГ исследовано в области pH 1.0–9.0. Спектры поглощения большинства комплексов Мо(VI) с ТОФ имеют кресловидную форму (рис. 1, а–б). Два максимума поглощения обусловлены одновременным образованием двух типов комплексов [15]. При $pH < 2$ образуется комплекс с соотношением Мо(VI):ТОФ = 1:2 ($\lambda = 470\text{--}530$ нм), координирующий ион MoO_2^{2+} ; при $pH > 2$ координирующий ион MoO_2OH^+ образует комплекс в соотношении 1:1 ($\lambda = 550\text{--}590$ нм). Комплекс Мо(VI)–ДСФФ имеет максимум поглощения при 475 нм (рис. 1, а).

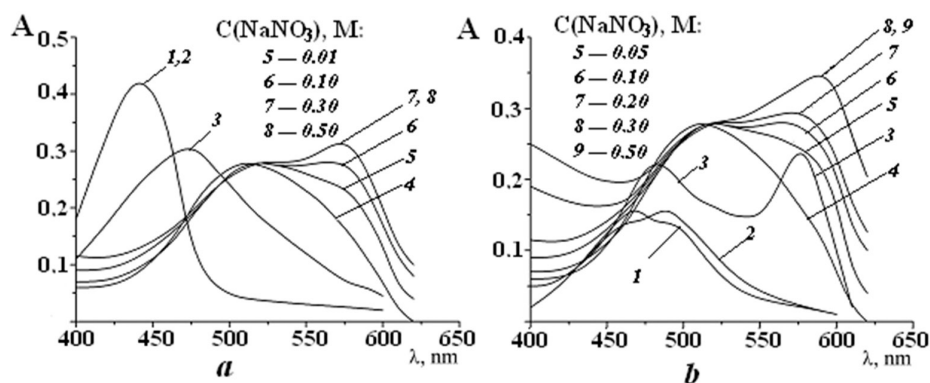


Fig. 1. Absorption spectra of trioxyfluorone solutions, pH:

a – 2.2 (DSPF); b – 3.0 (NPF); 1 – ТОФ; 2 – ТОФ–ПГМГ; 3 – ТОФ–Мо(VI); 4 – ПГМГ–ТОФ–Мо(VI); 5–9 – ПГМГ–ТОФ–Мо(VI)– NaNO_3 ; $C_{\text{ТОФ}} = 1 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{\text{ПГМГ}} = C_{\text{Мо(VI)}} = 5 \cdot 10^{-6}$ М

Рис. 1. Спектры поглощения растворов ТОФ, pH: a – 2.2 (ДСФФ); б – 3.0 (НФФ); 1 – ТОФ; 2 – ТОФ–ПГМГ; 3 – ТОФ–Мо(VI); 4 – ПГМГ–ТОФ–Мо(VI); 5–9 – ПГМГ–ТОФ–Мо(VI)– NaNO_3 ; $C_{\text{ТОФ}} = 1 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{\text{ПГМГ}} = C_{\text{Мо(VI)}} = 5 \cdot 10^{-6}$ М

При введении Mo(VI) в аналитическую систему ПГМГ–ДСФФ максимум поглощения батохромно смещается на 40 нм относительно двойной системы. Плечо при 570 нм, по-видимому, обусловлено образованием комплекса, менее насыщенного лигандом. Природа кислоты (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) не влияет на оптическую плотность раствора комплекса Mo(VI):ТОФ [12]. Влияние кислотности среды на аналитический сигнал систем ПГМГ–ТОФ–Mo(VI) приведено на рис. 2. Максимальный аналитический сигнал в присутствии ПГМГ получен в интервале рН 1.5–4.5, а в отсутствие ПГМГ – рН 1–2, что согласуется с литературой [12].

Влияние концентрации электролитов. Определено влияние фоновых электролитов (NaNO_3 , KNO_3 , NaCl , KCl , Na_2SO_4) на химико-аналитические характеристики комплексов ПГМГ–ТОФ–Mo(VI). Анионы Cl^- и SO_4^{2-} незначительно уменьшают оптическую плотность растворов ПГМГ–ТОФ–Mo(VI), что может быть обусловлено конкурирующей ассоциацией поликатиона с анионами сильного электролита. В присутствии NO_3^- -ионов ($C = 0.01\text{--}0.50\text{ M}$) длинноволновый максимум поглощения растет (рис. 2), что, вероятно, обусловлено увеличением устойчивости и растворимости ТМПК за счет усиления гидрофобных и электростатических взаимодействий, а также укреплением связей Mo(VI)–лиганд за счет изменения гидратации и кооперативного связывания.

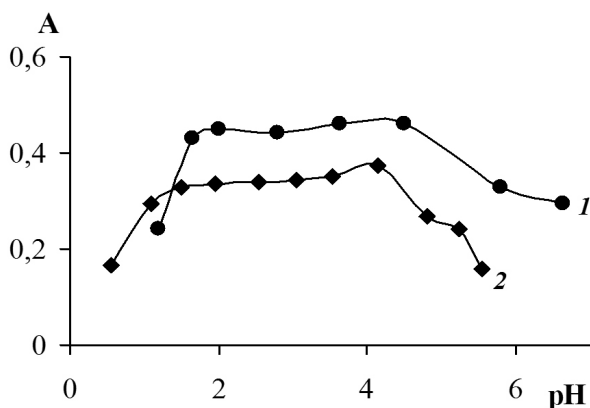


Fig. 2. Dependence of absorbance of PHMG-TOF-Mo(VI) solutions from pH:
 1 – DSFF (570 nm); 2 – NPF (585 nm); $C(\text{NaNO}_3) = 0.1\text{ M}$;
 $C_{\text{ТОФ}} = C_{\text{PHMG}} = C_{\text{Mo(VI)}} = 2 \cdot 10^{-6}\text{ M}$
Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов ПГМГ–ТОФ–Mo(VI) от рН:
 1 – ДСФФ (570 нм); 2 – НФФ (585 нм); $C(\text{NaNO}_3) = 0,1\text{ M}$;
 $C_{\text{ТОФ}} = C_{\text{Mo(VI)}} = C_{\text{ПГМГ}} = 2 \cdot 10^{-6}\text{ M}$

Состав тройных металлополимерных систем. Соотношение компонентов в комплексах Mo(VI) с ТОФ в присутствии ПГМГ определено методом молярных отношений. В присутствии

ПГМГ и NO_3^- -ионов происходит последовательное насыщение координационной сферы Mo(VI), образуются комплексы с соотношением компонентов Mo(VI):ТОФ = 1:1; 1:2; 1:3; 1:6.

Составы образующихся комплексов ТОФ:ПГМГ:Mo(VI) на тройной диаграмме (рис. 3) соответствуют соотношениям 3:1:1 (коротковолновый комплекс, точка 1) и 6:3:1 в длинноволновом комплексе (точка 4). В системе также зафиксированы ассоциат ПГМГ:ТОФ (точка 2) с соотношением компонентов 1:2 и макрометаллохелат состава ПГМГ · 2 Мо (точка 3).

Построение градуировочного графика. Использовали образец ПГМГ с содержанием основного вещества 94% (ТУ У 25274537.004-98). В мерные колбы емкостью 25 мл отбирали приблизительно 10 мл бидистиллированной воды, аликвоты (0.1–2.0 мл с шагом 0.1 мл) раствора сравнения ПГМГ ($C = 25\text{ мг/л}$), 2 мл 10%-й аскорбиновой кислоты для устранения мешающего влияния железа, 1 мл $1.5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ раствора ДСФФ, 1 мл $2.5 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ раствора Mo(VI), 1 мл ацетатного буферного раствора с рН 3.0, приливали 5 мл раствора NaNO_3 (2.5 M), довели объем до метки бидистиллированной водой. Измеряли оптическую плотность растворов через 30 мин в кюветах толщиной 5 см при 570 нм относительно воды.

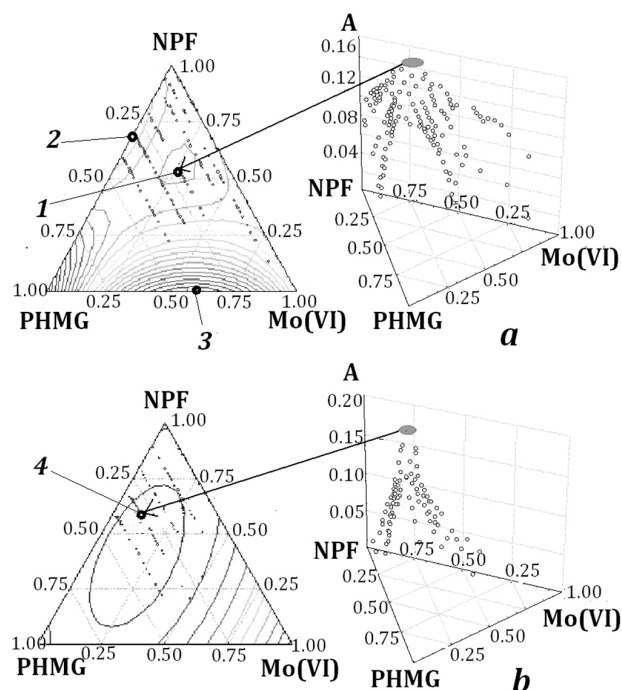


Fig. 3. Ternary diagram of relations in the system PHMG-NPF-Mo(VI):
 a – 520 nm; b – 585 nm; $\Sigma C = 1 \cdot 10^{-5}\text{ M}$; рН = 3.0
Рис. 3. Тройная диаграмма соотношений в системе ПГМГ–НФФ–Mo(VI):
 a – 520 нм; б – 585 нм; $\Sigma C = 1 \cdot 10^{-5}\text{ M}$; рН = 3.0

Калибровочные характеристики методики определения ПГМГ. Статистическую оценку градуировочных кривых по линейным и нелинейным характеристикам проводили согласно ДСТУ ISO 8466-1-2001 и ДСТУ ISO 8466-2-2001 (табл. 1).

Для проверки линейности [16] рассчитывали значение $PG = DS^2 / (S_{y2})^2$; $DS^2 = (N-2) \cdot (S_{y1}^2) - (N-3) \cdot (S_{y2}^2)$, где DS^2 – расхождение дисперсий; N – количество уровней концентраций калибровочной кривой; S_{y1}^2 , S_{y2}^2 – остаточные средние квадратичные отклонения, полученные с учетом линейной и нелинейной регрессий соответственно, которые соответственно равны 0.0397 и 0.0137. Рассчитанное значение $PG = 97.9$ превышает табличное значение квантиля F-распределения, который при уровне значимости $\alpha = 0.01\%$ (для $f = N-3$) равен 9.33. В интервале концентраций ПГМГ 0.1–2.0 мг/л зависимость $A - C_{\text{ПГМГ}}$ описывается нелинейной калибровочной функцией второго порядка (рис. 4).

цу определяемого интервала концентраций ПГМГ, а доверительный интервал уходит в отрицательную область. Изменение нижней границы интервала градуировки не улучшает статистические характеристики градуировочного графика. Для нелинейной градуировочной характеристики предел обнаружения и определения соответственно составляют 0.03 и 0.10 мг/л, что позволяет использовать весь заявленный градуировочный интервал концентраций ПГМГ.

Методика определения ПГМГ в растворах. Пробу воды, содержащую ПГМГ, объемом 10 мл переносили в мерную колбу емкостью 25 мл, добавляли все необходимые реактивы по алгоритму, описанному выше для градуировочного графика. За величину оптической плотности исследуемого раствора брали среднее арифметическое значение трех измерений. Проверку методики проводили методом «введено–найдено» на модельных растворах (табл. 2).

Statistical characteristics of the calibration graphs for determining PHMG

Table 1

Статистические характеристики градуировочных графиков для определения ПГМГ

Таблица 1

Type of calibration	The concentration range, mg/L	Equation	R ²	PG	F _(f1;f2;α)	S _y	S _{xo'} , mg/L	V _{xo'} , %	X _{DL'} , mg/L	X _{LQ'} , mg/L
Linear	0.1–2.0	y = 0.332 + 0.202x	0.9068	97.90	9.33 _(12;1;0.01)	0.0397	0.196	21.87	0.12	0.37
Nonlinear	0.1–2.0	y = 0.249 + 0.438x - 0.115x ²	0.9898	–	–	0.0137	0.059	6.56	0.03	0.10

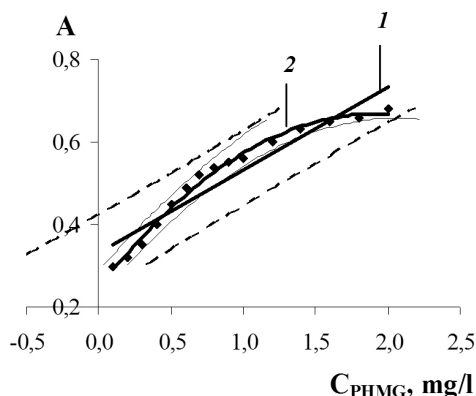


Fig. 4. Calibration graphs for determination of PHMG with confidence intervals of calibration characteristics:

1 – linear; 2 – nonlinear; $C(\text{NaNO}_3) = 0.1 \text{ M}$; $C_{\text{ДСФ}} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; $C_{\text{Mo(VI)}} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; $\lambda = 570 \text{ nm}$; $\text{pH} = 3.0$
 Рис. 4. Градуировочные графики для определения ПГМГ с доверительными интервалами градуировочных характеристик:

1 – линейной; 2 – нелинейной; $C(\text{NaNO}_3) = 0.1 \text{ M}$; $C_{\text{ДСФ}} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; $C_{\text{Mo(VI)}} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; $\lambda = 570 \text{ nm}$; $\text{pH} = 3.0$

Рассчитанные по 3S-критерию значения предела обнаружения ($X_{\text{DL}} = 0.12 \text{ мг/л}$) и предела определения ($X_{\text{QL}} = 0.37 \text{ мг/л}$) для линейной градуировки превышают нижнюю грани-

The results of the validation of procedure for determining PHMG by method «added–found» (P = 0.95; n = 3)

Table 2

Таблица 2

Результаты проверки методики определения ПГМГ методом «введено–найдено» (P = 0.95; n = 3)

Added $C_{\text{ПГМГ}}$, mg/L	Found $(C_{\text{ПГМГ}} \pm \text{VB}^*)$, mg/L
0.50	0.55±0.06
1.00	0.94±0.09
1.50	1.42±0.18

*VB – confidence interval of analysis result

*VB – доверительный интервал результата анализа.

Влияние посторонних ионов. Допустимые концентрации различных ионов при определении ПГМГ вызывали неопределенность не более ±5% (соотношение Mo(VI):мешающий ион): 1:1000 для Cu(II) и V(IV); 1:100 для W(VI); 1:20 для Al(III); 1:10 для Co(II); 1:1 для Fe(III).

Выводы

Аналитическая система полиэлектролит-краситель-металл в присутствии NaNO_3 использована для определения ПГМГ (0.1–2.0 мг/л). Статистическая обработка экспериментальных данных позволила заключить, что для определения ПГМГ необходимо использовать нелинейный градуировочный график. Предел определения ПГМГ по предложенной методике составил 0.1 мг/л.

Библиографические ссылки

1. ТУ 2499-001-36748375-97. Препарат водорастворимый антимикробный БИОР-1. Измерение массовой доли ПГМГ в продукте. – Введ. с 09.07.1997.
2. Инструкция по применению средства «Дезавид» для обеззараживания воды плавательных бассейнов. – М., 2005. – 20 с.
3. Руднев А. В. Определение полигексаметиленгуанидина методом капиллярного электрофореза / А. В. Руднев, Т. Г. Джераян // Журн. аналит. химии. – 2006. – Т. 61. – № 10. – С. 1086–1089.
4. Polarographic Behavior of Co (II)-BSA or -HSA Complex in the Presence of a Guanidine Modifier / L. Dengbai, L. Jingui, C. Zhou, C. Luo // Anal. Chem. – 2003. – Vol. 75. – P. 6346–6350.
5. Визначення полігексаметиленгуанідину фосфату методом амперометричного титрування 12-молібдофосфатною гетерополікислотою / М. О. Куманьова, О. П. Головей, М. М. Малецький, В. І. Ткач // Вопр. химии и хим. технологии. – 2008. – № 1. – С. 18–21.
6. Амперометрическое определение содержания полигуанидина / Ф. А. Чмиленко, В. Б. Образцов, И. В. Коробова и др. // (Там же). – 2001. – № 1. – С. 40–42.
7. Разработка метода количественного определения солей полигексаметиленгуанидина на основе явления «гашения» флуоресценции / Г. П. Матюшина, В. А. Попков, И. К. Краснюк и др. // Хим.-фарм. журн. – 2005. – № 1. – С. 48–50.
8. Чмиленко Т. С. Аналитическая химия полиэлектролитов и их применение в анализе / Т. С. Чмиленко, Ф. А. Чмиленко. – Д. : Изд-во ДНУ, 2012. – 224 с.
9. Асоціати дисульфофенілфлуорону з полігекса-метиленгуанідином як аналітична форма для визначення вітаміну B_{12} / Т. С. Чмиленко, Л. О. Ключник, А. М. Пшедзьял, Ф. О. Чмиленко // Вопр. химии и хим. технологии. – 2011. – № 5. – С. 85–89.
10. Чмиленко Т. С. Спектрофотометрическое определение цинеба с использованием дисульфофенілфлуорона и полигексаметиленгуанидиний хлорида / Т. С. Чмиленко, Л. А. Иваница, Ф. А. Чмиленко // Вісн. Харк. нац. ун-ту. – 2012. – № 1026. – Сер.: Хім. – Вип. 21 (44). – С. 243–250.

11. Dielectric properties of aqueous solutions of the ammonium heptamolybdate-poly(vinyl alcohol)-water system / A. S. Lileev, A. K. Lyashchenko, A. A. Ostroushko, M. Yu. Sennikov // J. Inorg. Chem. – 2006. – Vol. 51, 4. – P. 656–661.
12. Назаренко В. А. Триоксифлуороны / В. А. Назаренко, В. П. Антонович. – М.: Наука, 1973. – 182 с.
13. Гембицкий П. А. Полимерный биоцидный препарат полигексаметиленгуанидин / П. А. Гембицкий, И. И. Воинцева. – Запорожье: Полиграф, 1998. – 44 с.
14. Коростелев П. П. Реактивы для технического анализа. – М.: Металлургия, 1988. – 382 с.
15. Бусев А. И. Аналитическая химия молибдена / А.И. Бусев. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 302 с.
16. Funk W. Quality Assurance in Analytical Chemistry. Second, Completely Revised and Enlarged Edition / W. Funk, V. Dammann, G. Donnevert. – Weinheim: Wiley-VCH, 2007. – 277 p.

References

1. Water-Soluble Antimicrobial Preparation BI-OR1. State Technical Conditions TU 2499-001-36748375-97. [in Russian]
2. Instructions for use means "Dezavid" for disinfection of swimming pool water. – Moscow, 2005. – 20 p. [in Russian]
3. Rudnev, A. V., Dzherayan, T. G. Determination of polyhexamethyleneguanidine by capillary electrophoresis. J. Anal. Chem., 2006, vol. 61, no. 10, p. 1002 – 1005.
4. Dengbai, L., Jingui, L., Zhou, C., Luo, C. Polarographic Behavior of Co (II)-BSA or -HSA Complex in the Presence of a Guanidine Modifier. Anal. Chem., 2003, vol. 75, p. 6346–6350.
5. Kuman'ova, M. O., Golovej, O. P., Malec'kyj, M. M., Tkach, V. I., Determination of phosphate polyhexamethyleneguanidine by amperometric titration with 12-molybdophosphoric heteropolyacid. Vopr. Khim. Khim. Tekhnol., 2008, no. 1, p. 18–21. [in Ukrainian]
6. Chmilenko, F. A., Obrazcov, V. B., Korobova, I. V. Portretnyj, V. P., Danilenko, L. N. Amperometric determination of polyguanidine. Vopr. Khim. Khim. Tekhnol., 2001, no. 1, p. 40–42. [in Russian]
7. Matjushina, G. P., Popkov, V. A., Krasnjuk, I. K. Abrikosova, Ju. E. Quantitative Determination of Poly(Hexamethyleneguanidine) Salts Using the Fluorescence Quenching Technique. Pharm. Chem. J., 2005, no. 1, p. 50–52.
8. Chmilenko, T. S., Chmilenko, F. A. Analiticheskaja himija polijeletrolitov i ih primenenie v analize, Dnipropetrovsk: Izd-vo DNU, 2012, 224 p. [in Russian]
9. Chmylenko, T. S., Kljuchnyk, L. O., Pshedzjal, A. M., Chmylenko, F. O. Associate disulfophenylfluorone with polyhexamethyleneguanidine as analytical form for determination of vitamin B12. Vopr. Khim. Khim. Tekhnol., 2011, no. 5, p. 85–89. [in Ukrainian]
10. Chmilenko, T. S., Ivanitsa, L. A., Chmilenko, F. A.

- Spectrophotometric determination of zineb using disulfophenylfluorone and polyhexamethyleneguanidine chloride. *Visn. Khark. nats. univ.*, 2012, № 1026. Ser. Khim., no. 21 (44), P. 243–250. [in Russian]
11. Lileev, A. S., Lyashchenko, A. K., Ostroushko, A. A., Sennikov, M. Yu. Dielectric properties of aqueous solutions of the ammonium heptamolybdate-poly(vinyl alcohol)-water system. *J. Inorg. Chem.*, 2006, vol. 51, no. 4, p. 656–661.
 12. Nazarenko, V. A., Antonovich, V. P. *Trioksi fluorony*. Moscow: Nauka, 1973, 182 p. [in Russian]
 13. Gembickij, P. A., Voinceva, I. I. *Polimernyj biocidnyj preparat poligeksametilenguanidin*. Zaporozh'e: Poligraf, 1998, 44 p. [in Russian]
 14. Korostelev, P. P. *Reaktivy dlja tehničeskogo analiza*. Moscow: Metallurgija, 1988, 382 p. [in Russian]
 15. Busev, A. I. *Analitičeskaja himija molibdena*. Moscow: Izd-vo AN SSSR, 1962, 302 p. [in Russian]
 16. Funk, W., Dammann, V., Donnevert, G. *Quality Assurance in Analytical Chemistry. Second, Completely Revised and Enlarged Edition*, Weinheim: Wiley-VCH, 2007, 277 p.
-